



## TESIS DOCTORAL

“DESARROLLO DE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS PARA  
LA FABRICACIÓN DE COMPUESTOS DE ZINC A PARTIR DE  
ÓXIDO WAEELZ”

Memoria que para optar al grado de Doctor

Ingeniero Químico presenta:

D. Diego Herrero Villalibre

Director de la Tesis:

D. Pedro Luis Arias Ergueta

Bilbao, 2010



# **AGRADECIMIENTOS**



## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas y entidades que, de una manera u otra, han colaborado en la realización de esta Tesis Doctoral. Quiero destacar el apoyo recibido en todo momento por el grupo de investigación SUPREN de la ETS de Ingeniería de Bilbao, así como de todo el Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, y, muy especialmente, a mi Director de Tesis: Pedro Luis Arias Ergueta por su continua disposición y colaboración.

Deseo destacar la ayuda recibida, tanto técnica como humana, por parte de la empresa Befesa Zinc- ASER S. A. y agradecer especialmente a D. Iker Dañobeitia y a D. Jesús Prado sus consejos y colaboración en el desarrollo de las investigaciones en las que se basa la presente Tesis Doctoral.

Además, me gustaría agradecer a todos mis compañeros, especialmente a Gaizka, Iñaki, Sergio y Nerea, que hicieron que la Ingeniería Química fuera más amena.

Por supuesto, agradecer a mi aita, mi ama, Saioa, mis aities y demás familia todo el apoyo y el interés mostrado en cada momento. Y sobre todo: gracias Eva por hacerme ver un rayo de sol en los momentos en los que el cielo estaba cubierto, por tu comprensión y apoyo incondicional.

Muchas gracias a todos, una parte de esta Tesis es también vuestra.



# ÍNDICE GENERAL



## **ÍNDICE GENERAL**

### **CAPÍTULO I: JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS**

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 EL ZINC	2
1.1.1 Propiedades del zinc	2
1.1.2 Formas en las que se encuentra el zinc en la naturaleza	5
1.1.3 Evolución histórica de los métodos de producción de zinc	5
1.1.4 Tipos de aleaciones y mercado del zinc metálico	7
1.2 PRINCIPALES COMPUESTOS DE ZINC	12
1.2.1 Óxido de zinc	12
1.2.2 Sulfatos de zinc	14
1.2.3 Cloruro de zinc	14
1.2.4 Fluoruro de zinc	15
2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	15
2.1 EL ZINC Y EL ACERO. RECICLADO DE ZINC	15
2.1.1 Descripción básica de una acería eléctrica	15
2.1.2 La relación del zinc con la industria siderúrgica	18
2.1.3 Los polvos de acería	20
2.1.4 Situación de la industria siderúrgica en el País Vasco	21
2.1.5 Consideraciones ambientales de los polvos de acería	22
2.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	23

**CAPÍTULO II: ESTADO DE LA TECNOLOGÍA**

1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ZINC PRIMARIO	25
1.1 EXTRACCIÓN DE MINERALES	25
1.2 CONCENTRACIÓN DE LOS MINERALES DE ZINC	25
1.3 ETAPA DE TOSTACIÓN	26
1.4 RECUPERACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO	26
1.5 PROCESOS DE LIXIVIACIÓN	27
1.6 ELECTRÓLISIS	29
1.7 FUSIÓN	31
2. MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE ZINC SECUNDARIO	32
2.1 HIDROMETALURGIA Y PIROMETALURGIA	32
2.2 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE ZINC SECUNDARIO A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES	34
2.2.1 Procesos pirometalúrgicos	34
2.2.1.1 Procesos basados en tecnología de arco de plasma	35
2.2.1.2 Procesos de horno de arco eléctrico	35
2.2.1.3 Procesos de convertidor	36
2.2.1.4 Procesos de reactor de llama	37
2.2.1.5 Proceso Waelz	37
2.2.2 Proceso Waelz	38
2.2.2.1 Descripción del proceso Waelz	38
2.2.2.2 El óxido Waelz	42
2.2.2.3 Descripción del proceso de doble lixiviación	46
2.2.2.4 El óxido Waelz doblemente lixiviado	46

2.2.3	Procesos hidrometalúrgicos	50
2.2.3.1	Etapa de lixiviación	51
2.2.3.2	Etapas de purificación en procesos hidrometalúrgicos	55
2.2.3.3	Etapas de acabado en procesos hidrometalúrgicos	56
2.3	MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE ZINC SECUNDARIO A PARTIR DE ÓXIDO WAEZ Y DE ÓXIDO WAEZ DOBLEMENTE LIXIVIADO	57
2.3.1	Mercados tradicionales del óxido Waelz y del óxido Waelz doblemente lixiviado	57
2.3.1.1	Proceso Imperial Smelting	57
2.3.1.2	Procesos electrolíticos	61
2.3.2	Nuevos mercados para el óxido Waelz y el óxido Waelz doblemente lixiviado	61

### **CAPÍTULO III: INVESTIGACIÓN REALIZADA**

1.	MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN	62
1.1	ETAPA DE LIXIVIACIÓN	62
1.1.1	Reactor de vidrio	63
1.1.2	Deflectores	64
1.1.3	Tapa de vidrio del reactor	65
1.1.4	Sistema de agitación	66
1.1.5	Sistema de control del pH	67
1.2	ETAPA DE OXIDACIÓN	68
1.3	ETAPA DE CEMENTACIÓN	69
1.4	ETAPAS DE ACABADO	70

1.4.1	Electrólisis	70
1.4.2	Precipitación y calcinación para la obtención de óxido de zinc	72
1.4.3	Deshidratación para la obtención de sulfatos de zinc	73
1.4.4	Obtención de cloruro de zinc	73
1.5	FILTRACIÓN	73
1.6	ANÁLISIS DE MUESTRAS	74
1.6.1	Espectrometría de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-AES)	74
1.6.2	Cromatografía iónica (CI)	76
1.6.3	Difracción de rayos X (XRD)	77
1.6.4	Microscopía de barrido electrónico (SEM)	78
2.	ETAPA DE LIXIVIACIÓN	79
2.1	ESTUDIO DE DIFERENTES TIPOS DE AGENTES LIXIVIANTES	80
2.1.1	Descripción de los ensayos experimentales	80
2.1.2	Agentes lixiviantes de carácter ácido	81
2.1.3	Agentes lixiviantes de carácter básico	83
2.1.4	Análisis y discusión de resultados	84
2.2	OPTIMIZACIÓN DEL pH DE LIXIVIACIÓN	85
2.2.1	Descripción de los ensayos experimentales	85
2.2.2	Optimización del pH de la lixiviación con lejías clorhídricas	86
2.2.3	Optimización del pH de la lixiviación con lejías sulfúricas	86
2.2.4	Análisis y discusión de resultados	87
2.3	ESTUDIO DE LA CONFIGURACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN	88
2.3.1	Descripción de los ensayos experimentales	88
2.3.2	Lixiviación en una única etapa	89

2.3.3	Lixiviación en dos etapas	89
2.3.4	Lixiviación a contracorriente	90
2.3.5	Análisis y discusión de resultados	91
2.4	OPTIMIZACIÓN DEL RATIO S/L UTILIZADO EN LA LIXIVIACIÓN	92
2.4.1	Descripción de los ensayos experimentales	92
2.4.2	Optimización del ratio S/L con lejías clorhídricas	92
2.4.3	Optimización del ratio S/L con lejías sulfúricas	94
2.4.4	Análisis y discusión de resultados	96
2.5	OPTIMIZACIÓN DE LOS TIEMPOS DE LA PRIMERA Y SEGUNDA ETAPA DE LIXIVIACIÓN	97
2.5.1	Descripción de los ensayos experimentales	97
2.5.2	Optimización de los tiempos de lixiviación en lejías clorhídricas	98
2.5.3	Optimización de los tiempos de lixiviación en lejías sulfúricas	98
2.5.4	Análisis y discusión de resultados	99
2.6	CARACTERIZACIÓN DE LAS LEJÍAS Y RESIDUOS SÓLIDOS OBTENIDOS EN LA ETAPA DE LIXIVIACIÓN	99
2.6.1	Caracterización de la lejía clorhídrica y del residuo sólido derivado de su obtención	100
2.6.2	Caracterización de la lejía sulfúrica y del residuo sólido derivado de su obtención	103
2.7	CONCLUSIONES DE LA ETAPA DE LIXIVIACIÓN	107
3.	ETAPAS DE PURIFICACIÓN	109
3.1	ESTUDIO DE LA NECESIDAD DE UNA ETAPA DE OXIDACIÓN	109
3.1.1	Descripción de los ensayos experimentales	110

3.1.2	Estudio de la eliminación de hierro mediante la adición de diferentes cantidades de agente cementante	110
3.1.3	Análisis y discusión de resultados	111
3.2	ETAPA DE OXIDACIÓN	112
3.2.1	Optimización del pH de oxidación	112
3.2.1.1	Estudio teórico sobre la influencia del pH en la eliminación de hierro	112
3.2.1.2	Descripción de los ensayos experimentales	116
3.2.1.3	Estudio experimental de la influencia del pH sobre la eliminación de hierro	117
3.2.1.4	Análisis y discusión de resultados	117
3.2.2	Estudio y selección del agente oxidante	118
3.2.2.1	Descripción de los ensayos experimentales	118
3.2.2.2	Estudio y selección del agente oxidante para lejías clorhídricas	119
3.2.2.3	Estudio y selección del agente oxidante para lejías sulfúricas	119
3.2.2.4	Análisis y discusión de resultados	120
3.2.3	Optimización de la adición del agente oxidante	121
3.2.3.1	Descripción de los ensayos experimentales	121
3.2.3.2	Optimización de la adición del agente oxidante para lejías clorhídricas	121
3.2.3.3	Optimización de la adición del agente oxidante para lejías sulfúricas	122
3.2.3.4	Análisis y discusión de resultados	124
3.2.4	Optimización del tiempo de la etapa de oxidación	124
3.2.4.1	Descripción de los ensayos experimentales	124
3.2.4.2	Optimización del tiempo de la oxidación para lejías clorhídricas	125
3.2.4.3	Optimización del tiempo de la oxidación para lejías sulfúricas	125
3.2.4.4	Análisis y discusión de resultados	126

3.2.5	Caracterización de las lejías y de los residuos sólidos obtenidos en la etapa de oxidación	127
3.2.5.1	Caracterización de la lejía clorhídrica y del residuo sólido derivado de su obtención	127
3.2.5.2	Caracterización de la lejía sulfúrica y del residuo sólido derivado de su obtención, utilización de agua oxigenada como agente oxidante	130
3.2.5.3	Caracterización de la lejía sulfúrica y del residuo derivado de su obtención, utilización de agua oxigenada y bióxido de manganeso como agentes oxidantes	133
3.3	ETAPA DE CEMENTACIÓN	136
3.3.1	Estudio de la influencia del pH sobre la cementación	137
3.3.2	Selección del agente cementante	138
3.3.3	Optimización de la adición del agente cementante	139
3.3.3.1	Descripción de los ensayos experimentales	139
3.3.3.2	Optimización de la adición del agente cementante para lejías clorhídricas	139
3.3.3.3	Optimización de la adición del agente cementante para lejías sulfúricas	140
3.3.3.4	Análisis y discusión de resultados	141
3.3.4	Optimización del tiempo de la etapa de cementación	141
3.3.4.1	Descripción de los ensayos experimentales	141
3.3.4.2	Optimización del tiempo de la cementación para lejías clorhídricas	142
3.3.4.3	Optimización del tiempo de la cementación para lejías sulfúricas	142
3.3.4.4	Análisis y discusión de resultados	143
3.3.5	Caracterización de las lejías y de los residuos sólidos obtenidos en la etapa de cementación	143
3.3.5.1	Caracterización de la lejía clorhídrica generada en la cementación del residuo sólido derivado de su obtención	144
3.3.5.2	Caracterización de la lejía sulfúrica, oxidada únicamente con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,	

generada en la cementación y del residuo sólido derivado de su obtención	147
3.3.5.3 Caracterización de la lejía sulfúrica, oxidada con $H_2O_2$ y $MnO_2$ , generada en la cementación y del residuo sólido derivado de su obtención	150
3.4 CONCLUSIONES GENERALES DE LAS ETAPAS DE PURIFICACIÓN	153
4. ETAPAS DE ACABADO	155
4.1 ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE ZINC METÁLICO	156
4.1.1 Estudio de la influencia del voltaje sobre la electrólisis	156
4.1.1.1 Descripción de los ensayos experimentales	156
4.1.1.2 Optimización del voltaje	157
4.1.1.3 Análisis y discusión de resultados	157
4.1.2 Selección del tipo de cátodo	158
4.1.2.1 Descripción de los ensayos experimentales	158
4.1.2.2 Estudio de diferentes tipos de cátodos	158
4.1.2.3 Análisis y discusión de resultados	159
4.1.3 Optimización del tiempo de electrólisis	159
4.1.3.1 Descripción de los ensayos experimentales	159
4.1.3.2 Optimización del tiempo de electrólisis utilizando cátodos de platino	160
4.1.3.3 Optimización del tiempo de electrólisis utilizando cátodos de plomo	160
4.1.3.4 Análisis y discusión de resultados	161
4.1.4 Comparación entre la utilización de lejías obtenidas a partir de óxido Waelz y las obtenidas al tratar óxido Waelz doblemente lixiviado	161
4.1.4.1 Descripción de los ensayos experimentales	162

4.1.4.2	Comparación de los resultados obtenidos utilizando una lejía generada a partir de óxido Waelz y una obtenida a partir de óxido Waelz doblemente lixiviado	162
4.1.4.3	Análisis y discusión de resultados	163
4.1.5	Optimización de la ingeniería del proceso completo	163
4.1.5.1	Descripción del estudio efectuado	164
4.1.5.2	Optimización de la ingeniería del proceso completo utilizando cátodos de plomo	165
4.1.5.3	Análisis y discusión de resultados	167
4.1.6	Diagrama de flujo del proceso completo. Caracterización de las lejías y de los sólidos que se generan en el proceso	168
4.1.7	Conclusiones generales del proceso de obtención de zinc electrolítico	170
4.2	ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC	171
4.2.1	Etapas de precipitación	171
4.2.1.1	Optimización del pH de precipitación	171
4.2.1.2	Optimización del tiempo de precipitación	173
4.2.1.3	Conclusiones de la etapa de precipitación	175
4.2.2	Etapas de calcinación	175
4.2.2.1	Optimización de la temperatura de calcinación	175
4.2.2.2	Optimización del tiempo de calcinación	176
4.2.2.3	Conclusiones de la etapa de calcinación	177
4.2.3	Diagrama de flujo del proceso completo. Caracterización de las lejías y de los sólidos que se generan en el proceso	178
4.2.4	Conclusiones generales del proceso de obtención de óxido de zinc	181

4.3 ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE SULFATOS DE ZINC	182
4.3.1 Elaboración de un diagrama de fases sulfato de zinc-agua	182
4.3.1.1 Descripción de los ensayos experimentales	183
4.3.1.2 Diagrama de fases sulfato de zinc-agua	183
4.3.2 Obtención de sulfato de zinc heptahidratado	184
4.3.2.1 Descripción de los ensayos experimentales	184
4.3.2.2 Obtención de sulfato de zinc heptahidratado	185
4.3.3 Obtención de sulfato de zinc hexahidratado	186
4.3.3.1 Descripción de los ensayos experimentales	186
4.3.3.2 Obtención de sulfato de zinc hexahidratado	186
4.3.4 Obtención de sulfato de zinc monohidratado	187
4.3.4.1 Descripción de los ensayos experimentales	187
4.3.4.2 Obtención de sulfato de zinc monohidratado	188
4.3.5 Diagrama de flujo del proceso completo. Caracterización de las lejías y de los sólidos que intervienen en dicho proceso	189
4.3.6 Conclusiones generales de las etapas de acabado para la obtención de sulfatos de zinc	193
4.4 ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORURO DE ZINC	194
4.4.1 Obtención de cloruro de zinc	194
4.4.1.1 Descripción de los ensayos experimentales	194
4.4.1.2 Obtención de cloruro de zinc a través de una doble evaporación	195

4.4.2	Diagrama de flujo del proceso global. Caracterización de las lejías y sólidos que intervienen en el proceso	197
4.4.3	Conclusiones de las etapas de acabado para la obtención de cloruro de zinc	199
4.5	CONCLUSIONES GENERALES DE LAS ETAPAS DE ACABADO	200

## **CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES**

1.	CONCLUSIONES FINALES	203
2.	REFLEXIÓN FINAL	207
3.	PERSPECTIVAS DE DESARROLLOS FUTUROS	209

## **FUENTES DE INFORMACIÓN**

1.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	210
2.	REFERENCIAS WEB	213
3.	OTRAS FUENTES DE INFORMACIÓN	215

## **PUBLICACIONES ORIGINADAS POR ESTA INVESTIGACIÓN**

1.	PUBLICACIONES	217
2.	PONENCIAS EN CONGRESOS Y CONFERENCIAS	218

**ANEXO I: ESTUDIO TEÓRICO DE LA ETAPA DE LIXIVIACIÓN**

1. INTRODUCCIÓN	220
1.1 OBJETIVO DEL ESTUDIO TEÓRICO	220
1.2 DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO TEÓRICO	220
2. ESTUDIO TEÓRICO DE LA LIXIVIACIÓN	221
2.1 LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORHÍDRICO	221
2.1.1 Estudio teórico sobre la lixiviación del cadmio	221
2.1.2 Estudio teórico sobre la lixiviación del cromo	224
2.1.3 Estudio teórico sobre la lixiviación del cobre	226
2.1.4 Estudio teórico sobre la lixiviación del hierro	228
2.1.5 Estudio teórico sobre la lixiviación del manganeso	230
2.1.6 Estudio teórico sobre la lixiviación del níquel	232
2.1.7 Estudio teórico sobre la lixiviación del plomo	234
2.1.8 Estudio teórico sobre la lixiviación del estaño	236
2.1.9 Estudio teórico sobre la lixiviación del zinc	239
2.2 LIXIVIACIÓN EN MEDIO SULFÚRICO	241
2.2.1 Estudio teórico sobre la lixiviación del cadmio	241
2.2.2 Estudio teórico sobre la lixiviación del cromo	243
2.2.3 Estudio teórico sobre la lixiviación del cobre	244
2.2.4 Estudio teórico sobre la lixiviación del hierro	246
2.2.5 Estudio teórico sobre la lixiviación del manganeso	246
2.2.6 Estudio teórico sobre la lixiviación del níquel	248
2.2.7 Estudio teórico sobre la lixiviación del plomo	250
2.2.8 Estudio teórico sobre la lixiviación del estaño	252
2.2.9 Estudio teórico sobre la lixiviación del zinc	253
3. CONCLUSIONES	255

**ANEXO II: ESTUDIO TEÓRICO DE LA ETAPA DE OXIDACIÓN**

1. INTRODUCCIÓN	256
1.1 OBJETIVO DEL ESTUDIO TEÓRICO	256
1.2 DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO TEÓRICO	256
2. ESTUDIO TEÓRICO DE LA OXIDACIÓN	257
2.1 OXIDACIÓN EN MEDIO CLORHÍDRICO	257
2.1.1 Estudio del efecto del pH sobre las solubilidades máximas de las especies metálicas	258
2.1.2 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada como agente oxidante	267
2.1.3 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada y bióxido de manganeso como agentes oxidantes	272
2.2 OXIDACIÓN EN MEDIO SULFÚRICO	277
2.2.1 Estudio del efecto del pH sobre las solubilidades máximas de las especies metálicas	278
2.2.2 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada como agente oxidante	284
2.2.3 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada y bióxido de manganeso como agentes oxidantes	284
3. CONCLUSIONES	284

**ANEXO III: ESTUDIO TEÓRICO DE LA ETAPA DE CEMENTACIÓN**

1. INTRODUCCIÓN	286
1.1 OBJETIVO DEL ESTUDIO TEÓRICO	286
1.2 DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO TEÓRICO	287
2. ESTUDIO TEÓRICO DE LA CEMENTACIÓN	288
2.1 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL CADMIO	288
2.2 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL CROMO	290
2.3 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL COBRE	291
2.4 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL HIERRO	293
2.5 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL MANGANESO	295
2.6 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL NÍQUEL	297
2.7 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL PLOMO	298
2.8 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL ESTAÑO	299
3. CONCLUSIONES	301

**ANEXO IV: ESTUDIO DE MERCADO PARA EL Zn Y EL ZnO**

1. INTRODUCCIÓN	302
2. ESTUDIO DE MERCADO PARA EL ZINC ELECTROLÍTICO	302
2.1 INTRODUCCIÓN	302
2.2 ESTIMACIÓN DEL CONSUMO DE ZINC ELECTROLÍTICO A NIVEL NACIONAL, EUROPEO Y MUNDIAL	302
2.2.1 Estimación del consumo de zinc electrolítico a nivel mundial	302
2.2.2 Estimación del consumo de zinc electrolítico a nivel europeo	303

2.2.3 Estimación del consumo de zinc electrolítico a nivel nacional	303
2.3 CONCLUSIONES	303
3. ESTUDIO DE MERCADO PARA EL ÓXIDO DE ZINC	304
3.1 INTRODUCCIÓN	304
3.2 ESTUDIO DE MERCADO DEL ÓXIDO DE ZINC EN LA PRODUCCIÓN DE NEUMÁTICOS EN LA CCAA DEL PAÍS VASCO	305
3.3 ESTUDIO DE MERCADO DEL ÓXIDO DE ZINC EN LA PRODUCCIÓN DE NEUMÁTICOS EN ESPAÑA	305
3.4 ESTUDIO DE MERCADO DEL ÓXIDO DE ZINC EN LA PRODUCCIÓN DE NEUMÁTICOS EN LA UNIÓN EUROPEA	306
3.5 CONCLUSIONES	308
4. CONCLUSIONES	309



# ÍNDICE DE TABLAS



**ÍNDICE DE TABLAS**

<u>Tabla 1:</u> Propiedades del zinc metálico	4
<u>Tabla 2:</u> Minerales principales en los que se encuentra el zinc	5
<u>Tabla 3:</u> Otras aleaciones de zinc	8
<u>Tabla 4:</u> Composición estándar de los polvos de acería	21
<u>Tabla 5:</u> Concentración de especies metálicas en el óxido Waelz	43
<u>Tabla 6:</u> Composición del óxido Waelz determinada mediante XRD	44
<u>Tabla 7:</u> Concentración de especies metálicas en el óxido Waelz doblemente lixiviado	47
<u>Tabla 8:</u> Composición del óxido Waelz doblemente lixiviado determinada mediante XRD	48
<u>Tabla 9:</u> Punto de ebullición del zinc y las principales impurezas contenidas en él	61
<u>Tabla 10:</u> Evolución del pH y porcentaje de zinc lixiviado con lejías ácidas sin control de pH	81
<u>Tabla 11:</u> Porcentajes de lixiviación de zinc para lejías ácidas con pH controlado	83
<u>Tabla 12:</u> Evolución del pH y porcentaje de zinc lixiviado con lejías básicas	83
<u>Tabla 13:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido final obtenidos en lixiviaciones clorhídricas	101
<u>Tabla 14:</u> Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la lixiviación utilizando lejías clorhídricas	103
<u>Tabla 15:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido final obtenidos en lixiviaciones sulfúricas	105
<u>Tabla 16:</u> Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la lixiviación utilizando lejías sulfúricas	106
<u>Tabla 17:</u> Eliminaciones de hierro y zinc en los ensayos preliminares de cementación	111
<u>Tabla 18:</u> Potenciales de reducción estándar de las especies metálicas presentes en la lejía	113
<u>Tabla 19:</u> Composición del bióxido de manganeso utilizado como agente oxidante	119
<u>Tabla 20:</u> Porcentajes de eliminación de hierro para distintos agentes oxidantes, lejías clorhídricas	119
<u>Tabla 21:</u> Porcentajes de eliminación de hierro para distintos agentes oxidantes,	

lejías sulfúricas	120
<u>Tabla 22:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de oxidación, lejías clorhídricas	128
<u>Tabla 23:</u> Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la oxidación de lejías clorhídricas	130
<u>Tabla 24:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como único agente oxidante	131
<u>Tabla 25:</u> Composición semicuantitativa del residuo sólido generado en la oxidación utilizando lejías sulfúricas y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como único agente oxidante	133
<u>Tabla 26:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y MnO <sub>2</sub> como agentes oxidantes	134
<u>Tabla 27:</u> Composición semicuantitativa del residuo sólido generado en la oxidación utilizando lejías sulfúricas y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y MnO <sub>2</sub> como agentes oxidantes	136
<u>Tabla 28:</u> Orden de reducción y precipitación de las principales impurezas metálicas	138
<u>Tabla 29:</u> Composición del polvo de zinc utilizado en la cementación	139
<u>Tabla 30:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de cementación, lejías clorhídricas	145
<u>Tabla 31:</u> Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la cementación de lejías clorhídricas	147
<u>Tabla 32:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	148
<u>Tabla 33:</u> Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la cementación de lejías sulfúricas oxidadas con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	150
<u>Tabla 34:</u> Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y MnO <sub>2</sub>	151
<u>Tabla 35:</u> Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la cementación de lejías sulfúricas oxidadas con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y MnO <sub>2</sub>	153
<u>Tabla 36:</u> Resultados obtenidos en la electrólisis al usar diferentes cátodos	159
<u>Tabla 37:</u> Concentración de cloruros y fluoruros en las lejías sulfúricas utilizadas para obtener zinc metálico a partir de OW u OWDL	162
<u>Tabla 38:</u> Comparación de la electrólisis utilizando una lejía obtenida a partir de OW y otra obtenida a partir de OWDL	163
<u>Tabla 39:</u> Composición del zinc electrolítico depositado	169
<u>Tabla 40:</u> Concentraciones de especies metálicas en las diferentes corrientes	170

<u>Tabla 41:</u> Optimización de la temperatura de calcinación	176
<u>Tabla 42:</u> Composición semicuantitativa del sólido precipitado y del sólido calcinado	179
<u>Tabla 43:</u> Composición de las diferentes corrientes del proceso	181
<u>Tabla 44:</u> Composición cualitativa de los productos precipitados en las evaporaciones	190
<u>Tabla 45:</u> Composición de las corrientes del proceso de obtención de sulfatos de zinc	192
<u>Tabla 46:</u> Composición de las diferentes corrientes del proceso	198
<u>Tabla 47:</u> Solubilidades máximas de las especies de cadmio en medio clorhídrico	222
<u>Tabla 48:</u> Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico	225
<u>Tabla 49:</u> Solubilidades máximas para especies de cobre en medio clorhídrico	226
<u>Tabla 50:</u> Solubilidades máximas de las especies de hierro en medio clorhídrico	229
<u>Tabla 51:</u> Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio clorhídrico	231
<u>Tabla 52:</u> Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio clorhídrico	232
<u>Tabla 53:</u> Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio clorhídrico	235
<u>Tabla 54:</u> Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio clorhídrico	237
<u>Tabla 55:</u> Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio clorhídrico	240
<u>Tabla 56:</u> Solubilidades máximas de las especies de cadmio en medio sulfúrico	242
<u>Tabla 57:</u> Solubilidades máximas de las especies de cromo en medio sulfúrico	243
<u>Tabla 58:</u> Solubilidades máximas de las especies de cobre en medio sulfúrico	245
<u>Tabla 59:</u> Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio sulfúrico	247
<u>Tabla 60:</u> Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio sulfúrico	249
<u>Tabla 61:</u> Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio sulfúrico	251
<u>Tabla 62:</u> Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio sulfúrico	252
<u>Tabla 63:</u> Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio sulfúrico	254
<u>Tabla 64:</u> Potenciales de oxidación de las principales especies	256
<u>Tabla 65:</u> Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico	259
<u>Tabla 66:</u> Solubilidades máximas para especies de hierro en medio clorhídrico	261
<u>Tabla 67:</u> Solubilidades máximas para especies de plomo en medio clorhídrico	264
<u>Tabla 68:</u> Solubilidades máximas para especies de estaño en medio clorhídrico	266
<u>Tabla 69:</u> Solubilidades máximas para especies de cromo en medio sulfúrico	278
<u>Tabla 70:</u> Solubilidades máximas para especies de hierro en medio sulfúrico	280
<u>Tabla 71:</u> Solubilidades máximas para especies de plomo en medio sulfúrico	282

<u>Tabla 72:</u> Potenciales de reducción de cada especie metálica	287
<u>Tabla 73:</u> Peso medio de los neumáticos	305
<u>Tabla 74:</u> Producción de neumáticos a nivel europeo	307

# ÍNDICE DE FIGURAS



**ÍNDICE DE FIGURAS**

<u>Figura 1:</u> Distribución del consumo de zinc metálico en función de su aplicación	2
<u>Figura 2:</u> Producción y consumo de zinc 2008	9
<u>Figura 3:</u> Producción de zinc en minería 2008	9
<u>Figura 4:</u> Producción de zinc metálico 2008	10
<u>Figura 5:</u> Consumo de zinc metálico 2008	10
<u>Figura 6:</u> Evolución consumo mundial de zinc metálico	12
<u>Figura 7:</u> Utilización del óxido de zinc por sectores	14
<u>Figura 8:</u> Esquema de una acería eléctrica	17
<u>Figura 9:</u> Ciclo zinc-acero	19
<u>Figura 10:</u> Esquema de la planta de producción de óxido Waelz de Befesa Zinc-ASER	39
<u>Figura 11:</u> Óxido Waelz	43
<u>Figura 12:</u> Difractograma correspondiente al óxido Waelz	44
<u>Figura 13:</u> Imagen del óxido Waelz obtenida mediante SEM	45
<u>Figura 14:</u> Esquema del proceso de doble lixiviación de Befesa Zinc-ASER	46
<u>Figura 15:</u> Óxido Waelz doblemente lixiviado	48
<u>Figura 16:</u> Difractograma correspondiente al óxido Waelz doblemente lixiviado	49
<u>Figura 17:</u> Imagen del óxido Waelz doblemente lixiviado obtenida mediante SEM	50
<u>Figura 18:</u> Esquema del proceso Imperial Smelting	58
<u>Figura 19:</u> Montaje completo del sistema de lixiviación	62
<u>Figura 20:</u> Reactor de vidrio utilizado en la lixiviación	63
<u>Figura 21:</u> Principales dimensiones del reactor de vidrio	64
<u>Figura 22:</u> Plano de los deflectores utilizados en el reactor	65
<u>Figura 23:</u> Plano de las sujeciones de los deflectores utilizados en el reactor	65
<u>Figura 24:</u> Plano de la tapa del reactor	66
<u>Figura 25:</u> Sistema de palas de la agitación mecánica	67
<u>Figura 26:</u> Sistema de control del pH	68
<u>Figura 27:</u> Montaje completo del sistema de oxidación	69
<u>Figura 28:</u> Montaje completo del sistema de cementación	69
<u>Figura 29:</u> Montaje completo del proceso electrolítico	70
<u>Figura 30:</u> Celda electrolítica	71
<u>Figura 31:</u> Sistema controlador-medidor del voltaje	71

<u>Figura 32:</u> Montaje global utilizado en la precipitación	72
<u>Figura 33:</u> Montaje general rotavapor utilizado en la obtención de sulfatos de zinc	73
<u>Figura 34:</u> Sistema de filtración a presión	74
<u>Figura 35:</u> Equipo de astrometría de plasma con acoplamiento inductivo	76
<u>Figura 36:</u> Cromatógrafo iónico	77
<u>Figura 37:</u> Difractómetro de rayos X	78
<u>Figura 38:</u> Microscopio de barrido electrónico	79
<u>Figura 39:</u> Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías clorhídricas	82
<u>Figura 40:</u> Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías sulfúricas	82
<u>Figura 41:</u> Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías de NaOH	84
<u>Figura 42:</u> Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías amoniacaes	84
<u>Figura 43:</u> Optimización del pH de la lixiviación utilizando lejías clorhídricas	86
<u>Figura 44:</u> Optimización del pH de la lixiviación utilizando lejías sulfúricas	87
<u>Figura 45:</u> Esquema de la lixiviación en una única etapa	89
<u>Figura 46:</u> Esquema de la lixiviación en dos etapas	90
<u>Figura 47:</u> Esquema de la lixiviación a contracorriente	91
<u>Figura 48:</u> Optimización del ratio S/L, lejías clorhídricas	93
<u>Figura 49:</u> Difractograma obtenido al analizar el residuo sólido procedente de una lixiviación clorhídrica en la que se utilizó un ratio S/L de 25 kg/m <sup>3</sup>	94
<u>Figura 50:</u> Optimización del ratio S/L, lejías sulfúricas	95
<u>Figura 51:</u> Difractograma obtenido al analizar el residuo sólido procedente de una lixiviación sulfúrica en la que se utilizó un ratio de 25 kg/m <sup>3</sup>	96
<u>Figura 52:</u> Optimización de los tiempos de lixiviación, lejías clorhídricas	98
<u>Figura 53:</u> Optimización de los tiempos de lixiviación, lejías sulfúricas	99
<u>Figura 54:</u> Diagrama de flujo para las etapas de lixiviación utilizando lejías clorhídricas	100
<u>Figura 55:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en una lixiviación clorhídrica	102
<u>Figura 56:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de lixiviación utilizando lejías clorhídricas	102
<u>Figura 57:</u> Diagrama de flujo para las etapas de lixiviación utilizando lejías sulfúricas	104
<u>Figura 58:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en una lixiviación sulfúrica	105
<u>Figura 59:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de lixiviación utilizando lejías sulfúricas	106
<u>Figura 60:</u> Optimización del pH de la etapa de oxidación	117
<u>Figura 61:</u> Optimización de la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , lejías clorhídricas	122

<u>Figura 62:</u> Optimización de la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , lejías sulfúricas	123
<u>Figura 63:</u> Optimización de la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub> , lejías sulfúricas	123
<u>Figura 64:</u> Optimización del tiempo de la oxidación para lejías clorhídricas	125
<u>Figura 65:</u> Optimización del tiempo de oxidación para lejías sulfúricas, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , como agente oxidante	126
<u>Figura 66:</u> Optimización del tiempo de oxidación para lejías sulfúricas, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub> como agente oxidante	126
<u>Figura 67:</u> Diagrama de flujo para la etapa de oxidación, lejías clorhídricas	127
<u>Figura 68:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación de una lejía clorhídrica	129
<u>Figura 69:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de oxidación utilizando lejías clorhídricas	130
<u>Figura 70:</u> Diagrama de flujo para la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando únicamente H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante	131
<u>Figura 71:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación de una lejía sulfúrica en la que se utiliza H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como único agente oxidante	132
<u>Figura 72:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de oxidación utilizando lejías sulfúricas y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como único agente oxidante	133
<u>Figura 73:</u> Diagrama de flujo para la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando MnO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agentes oxidantes	134
<u>Figura 74:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación de una lejía sulfúrica en la que se utilizan MnO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agentes oxidantes	135
<u>Figura 75:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de oxidación utilizando lejías sulfúricas y MnO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agentes oxidantes	136
<u>Figura 76:</u> Optimización de la cantidad de polvo de zinc, lejías clorhídricas	140
<u>Figura 77:</u> Optimización de la cantidad de polvo de zinc, lejías sulfúricas	140
<u>Figura 78:</u> Optimización del tiempo de la cementación, lejías clorhídricas	142
<u>Figura 79:</u> Optimización del tiempo de la cementación, lejías sulfúricas	143
<u>Figura 80:</u> Diagrama de flujo para la etapa de cementación utilizando lejías clorhídricas	144
<u>Figura 81:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de una lejía clorhídrica	146
<u>Figura 82:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de cementación utilizando lejías clorhídricas	147
<u>Figura 83:</u> Diagrama de flujo para la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada	148

<u>Figura 84:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de una lejía sulfúrica oxidada con agua oxigenada	149
<u>Figura 85:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de cementación utilizando lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada	150
<u>Figura 86:</u> Diagrama de flujo para la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada y bióxido de manganeso	151
<u>Figura 87:</u> Imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de una lejía sulfúrica oxidada con agua oxigenada y bióxido de manganeso	152
<u>Figura 88:</u> Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de cementación utilizando lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada y bióxido de manganeso	153
<u>Figura 89:</u> Optimización del voltaje de la etapa de electrólisis	157
<u>Figura 90:</u> Optimización del tiempo de la electrólisis, cátodos de platino	160
<u>Figura 91:</u> Optimización del tiempo de la electrólisis, cátodos de plomo	161
<u>Figura 92:</u> Diagrama del proceso sin recirculación	165
<u>Figura 93:</u> Diagrama del proceso con una recirculación a la etapa de lixiviación	166
<u>Figura 94:</u> Diagrama del proceso con una recirculación a la etapa de electrólisis	166
<u>Figura 95:</u> Diagrama del proceso con dos recirculaciones	167
<u>Figura 96:</u> Diagrama de flujo del proceso final para la obtención de zinc electrolítico	169
<u>Figura 97:</u> Optimización del pH de precipitación (1)	172
<u>Figura 98:</u> Optimización del pH de precipitación (2)	173
<u>Figura 99:</u> Optimización del tiempo de precipitación	174
<u>Figura 100:</u> Optimización del tiempo de calcinación	177
<u>Figura 101:</u> Diagrama de flujo del proceso completo para la obtención de ZnO	179
<u>Figura 102:</u> Difractograma del sólido precipitado	180
<u>Figura 103:</u> Imagen del sólido obtenido en la precipitación	180
<u>Figura 104:</u> Imagen del sólido obtenido en la calcinación	181
<u>Figura 105:</u> Diagrama de fases del sistema sulfato de zinc-agua	184
<u>Figura 106:</u> Obtención de sulfato de zinc heptahidratado	185
<u>Figura 107:</u> Obtención de sulfato de zinc hexahidratado	187
<u>Figura 108:</u> Obtención de sulfato de zinc monohidratado	188
<u>Figura 109:</u> Diagrama de flujo del proceso completo para la obtención de sulfatos de zinc	190
<u>Figura 110:</u> Difractograma del sulfato de zinc heptahidratado	191
<u>Figura 111:</u> Difractograma del sulfato de zinc hexahidratado	191
<u>Figura 112:</u> Difractograma del sulfato de zinc monohidratado	192

<u>Figura 113</u> : Imagen del sulfato de zinc monohidratado obtenido en la evaporación	193
<u>Figura 114</u> : Optimización del tiempo de evaporación para la obtención de cloruro de zinc	196
<u>Figura 115</u> : Estudio de la hidratación del sólido obtenido mediante evaporación	197
<u>Figura 116</u> : Diagrama de flujo del proceso global para la obtención de cloruro de zinc	198
<u>Figura 117</u> : Imagen del gel obtenido en la primera etapa de evaporación	199
<u>Figura 118</u> : Imagen del sólido obtenido en la segunda etapa de evaporación	199
<u>Figura 119</u> : Solubilidades máximas para las especies de cadmio en medio clorhídrico	223
<u>Figura 120</u> : Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico	225
<u>Figura 121</u> : Solubilidades máximas para las especies de cobre en medio clorhídrico	227
<u>Figura 122</u> : Solubilidades máximas de las especies de hierro en medio clorhídrico	229
<u>Figura 123</u> : Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio clorhídrico	231
<u>Figura 124</u> : Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio clorhídrico	233
<u>Figura 125</u> : Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio clorhídrico	235
<u>Figura 126</u> : Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio clorhídrico	238
<u>Figura 127</u> : Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio clorhídrico	240
<u>Figura 128</u> : Solubilidades máximas de las especies de cadmio en medio sulfúrico	242
<u>Figura 129</u> : Solubilidades máximas de las especies de cromo en medio sulfúrico	244
<u>Figura 130</u> : Solubilidades máximas de las especies de cobre en medio sulfúrico	245
<u>Figura 131</u> : Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio sulfúrico	248
<u>Figura 132</u> : Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio sulfúrico	249
<u>Figura 133</u> : Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio sulfúrico	251
<u>Figura 134</u> : Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio sulfúrico	253
<u>Figura 135</u> : Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio sulfúrico	254
<u>Figura 136</u> : Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico	259
<u>Figura 137</u> : Solubilidades máximas para especies de hierro en medio clorhídrico	262
<u>Figura 138</u> : Solubilidades máximas para especies de plomo en medio clorhídrico	264
<u>Figura 139</u> : Solubilidades máximas para especies de estaño en medio clorhídrico	266
<u>Figura 140</u> : Solubilidades máximas para especies de cromo en medio sulfúrico	279
<u>Figura 141</u> : Solubilidades máximas para especies de hierro en medio sulfúrico	281
<u>Figura 142</u> : Solubilidades máximas para especies de plomo en medio sulfúrico	283



# **CAPÍTULO I: JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS**



## 1. INTRODUCCIÓN

Esta investigación pretende estudiar la recuperación de zinc a partir de óxido Waelz, un concentrado de óxido de zinc y plomo, mediante procesos hidrometalúrgicos con el fin de obtener un producto/compuesto de zinc de la calidad suficiente como para poder competir con los productos ya existentes en el mercado actual.

El zinc es un elemento vital para el ser humano. Entre sus principales funciones destaca su capacidad para estimular la actividad de aproximadamente cien enzimas, su intervención en el metabolismo de diferentes tipos de proteínas y ácidos nucleicos, su participación en los procesos de cicatrización de heridas, en los procesos de síntesis del ADN y su colaboración en el correcto funcionamiento del sistema inmune. Este metal se encuentra en hormonas como la insulina, ciertas proteínas denominadas “*dedos de zinc*” y diversas enzimas como la superóxido dismutasa.

El zinc se extrae de la tierra en diferentes formas, principalmente como óxido y como sulfuro de zinc. Tras un proceso de tratamiento y refinado se utiliza con varios fines. La principal aplicación del zinc es el galvanizado, proceso en el que se utiliza para recubrir productos de acero con el fin de protegerlos de los efectos de la corrosión ambiental. De las 9,8 millones de toneladas **[RW1]** de zinc producidas en todo el mundo durante el año 2008, aproximadamente la mitad se destinaron a la protección del acero frente a la corrosión. Los productos galvanizados se destinan principalmente a tres sectores industriales: el sector de la construcción, el sector automotriz, y el sector de la fabricación de electrodomésticos.

Además de la obtención de zinc a partir de minerales, hoy en día, dada la gran demanda de zinc y la necesidad de operar respetando los principios de sostenibilidad medioambiental y económica, gran parte del zinc producido, aproximadamente el 19,2 % -teniendo en cuenta que un 48 %, ver figura 1, del zinc consumido se destina a procesos de galvanización y que sólo el 40 % **[RW2]** del acero galvanizado se trata en acerías eléctricas-, se recupera a partir de los productos galvanizados que han llegado al final de su vida útil. En las mismas acerías eléctricas donde se recupera el acero se generan una serie de residuos, de alto contenido en zinc denominados polvos de acería. Mediante una serie

de tratamientos, entre los que se encuentra el proceso Waelz, se consigue obtener zinc de la calidad suficiente como para poder ser reutilizado en el proceso de galvanización.

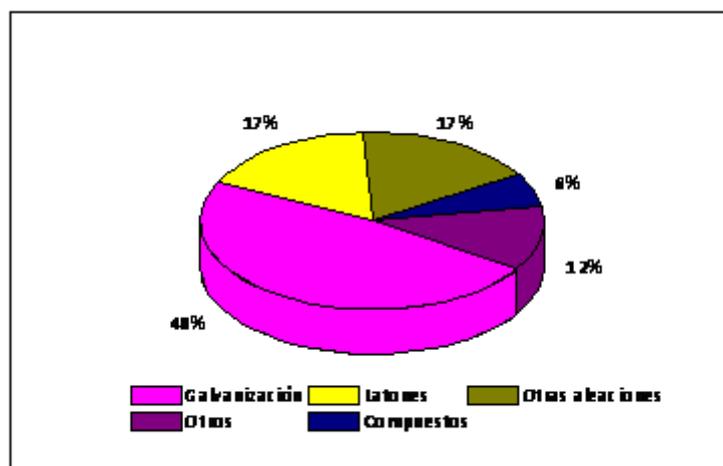


Figura 1: Distribución del consumo del zinc metálico en función de su aplicación [RW3]

## 1.1 EL ZINC

La palabra zinc proviene del alemán “zinke” cuyo significado es punta. En ocasiones se clasifica como metal de transición aunque estrictamente no lo sea. Presenta cierto parecido con el magnesio y el berilio, además de con los otros elementos de su grupo.

### 1.1.1 Propiedades del zinc

El zinc es un metal cristalino de color blanco, ligeramente azulado, y brillante. Se trata de un metal quebradizo a bajas temperaturas, pero se vuelve muy maleable y dúctil entre 100 y 150 °C.

El zinc es insoluble en agua, y soluble en alcohol, en ácidos, con desprendimiento de hidrógeno y  $\text{NO}_x$  -sólo cuando se disuelve en ácido nítrico-, y álcalis. En contacto con la humedad se cubre con una capa de óxido o carbonato básico de color grisáceo que lo aísla, protegiéndolo contra la corrosión.

Prácticamente el único estado de oxidación que presenta el zinc es el +2. En el año 2004 se publicó la preparación del primer y único compuesto conocido de zinc con estado de

oxidación +1 [Resa, 2004], la fórmula de este compuesto es R-Zn<sub>2</sub>-R y contiene enlaces Zn – Zn análogos a los enlaces metal – metal que se encuentran en el ión Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

El zinc es un elemento anfótero, formando iones de zinc divalentes tanto en medio ácido como en medio neutro, e iones zincato en disoluciones básicas. El metal es muy buen agente reductor. El alto potencial de reducción del zinc tanto en medio ácido, ver reacción (1), como en medio básico, ver reacciones (2) y (3), se muestra a través de sus potenciales estándar de reducción [Porter, 1991]:

En medio ácido:



En medio básico:



Estos potenciales relativamente elevados representan un gran gradiente potencial en las reacciones de oxidación anteriores. Esto es así para zinc que actúa anódicamente, o como agente reductor.

El zinc es capaz de generar una gran energía eléctrica que favorece la utilización de polvo de zinc en pilas y baterías. Otro factor favorable es el bajo peso equivalente del zinc: 32,704, así como su baja pérdida de polarización. Otra característica electroquímica importante es que el sobrevoltaje de hidrógeno en el zinc es elevado.

Algunas de las propiedades principales del zinc metálico se recogen en la tabla 1.

PROPIEDADES GENERALES	
Nombre / Símbolo / Nº atómico	Zinc / Zn / 30
Serie química	Metales de transición
Grupo / Período / Bloque	12 / 4 / d
Masa atómica (g·mol <sup>-1</sup> )	65,409
Configuración electrónica	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4 s <sup>2</sup>
Electrones por celda	2, 8, 18, 2
PROPIEDADES FÍSICAS	
Fase	Sólida
Densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	7,14
Temperatura de fusión (° C)	419,53
Densidad como líquido a la T de fusión (g·cm <sup>-3</sup> )	6,57
Temperatura de ebullición (° C)	907,00
Calor de fusión (kJ·mol <sup>-1</sup> )	7,32
Calor de vaporización (kJ·mol <sup>-1</sup> )	123,60
Capacidad calorífica a 25 ° C (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	25,39
PROPIEDADES ATÓMICAS	
Estructura cristalina	Hexagonal
Estados de oxidación	+ 2 (Raramente +1)
Electronegatividad (Escala Pauling)	1,65
Energías de ionización (kJ·mol <sup>-1</sup> )	1ª: 906,4; 2ª: 1733,3; 3ª: 3833,0
Radio atómico (pm)	135
Radio covalente (pm)	131
Radio de Van der Waals	139
OTRAS PROPIEDADES	
Orden magnético	Diamagnético
Resistividad eléctrica a 20 ° C (nΩ·m)	59,0
Conductividad térmica a 300 K (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	116,0
Expansión térmica a 25 ° C (μm·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	30,2
Módulo de Young (GPa)	108
Módulo de Shear (GPa)	43
Radio de Poisson	0,25
Dureza Mohs	2,5
Dureza Brinell (MPa)	412
Número en el registro CAS	7440-66-6

Tabla 1: Propiedades del zinc metálico [RW4]

### 1.1.2 Formas en las que se encuentra el zinc en la naturaleza

El zinc está ampliamente distribuido en la corteza terrestre, representa el 0,012 % de la misma, ocupando el puesto 23 como elemento más abundante en ésta.

El zinc no existe libre en la naturaleza, sino que se encuentra como uno de sus compuestos en diferentes minerales, ver tabla 2.

Nombre del mineral	Fórmula química	Posibles impurezas
Zincita	ZnO	Fe, Mn
Hemimorfita o Calamina	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$	Cu, Fe
Smithsonita	$ZnCO_3$	Fe, Co, Cu, Mn, Ca, Cd, Mg, In
Franklinita	$Zn^{2+}Fe^{3+}O_4$	Mn, Ti, Al, M, Ca
Blenda o esfalerita	$(Zn, Fe^{2+})S$	Mn, Cd, Hg, In, Tl, Ga, Ge, Sb, Sn, Pb, Ag

Tabla 2: Minerales principales en los que se encuentra el zinc

Las menas de zinc más abundantes son la blenda o esfalerita y la smithsonita.

### 1.1.3 Evolución histórica de los métodos de producción de zinc

Siglos antes de haber sido descubierta la manera de producir zinc puro se conocía, aproximadamente desde el año 8000 a.C., la forma de producir latón, aleación de zinc, cobre y estaño muy utilizada por los romanos y los griegos [RW5].

Antes del año 1500 a.C. las civilizaciones china e hindú ya conocían el zinc como metal. A pesar de no conocer con precisión las propiedades del mismo, durante la dinastía Ming (1368-1637 d.C.) se acuñaron monedas con un contenido de zinc próximo al 99 %.

Las propiedades metalúrgicas del zinc se describieron con precisión en Europa cuando el zinc llegó desde la India y China después del establecimiento de las relaciones comerciales con Oriente.

En 1721 Henkel obtuvo zinc a partir de smithsonita utilizando un proceso que mantuvo en secreto. En 1746, Marggraf describió con precisión el proceso de destilación de smithsonita para obtener zinc en recipientes cerrados, estableciendo en ese momento la base de la producción de zinc.

El primer proceso industrial para producir zinc se desarrolló en Inglaterra, donde se producía zinc a gran escala desde 1720. Champion patentó un proceso inicialmente destinado a la producción de latón que, mediante una serie de modificaciones, acabó utilizándose para la fabricación de zinc mediante destilación. También patentó un proceso para la obtención de zinc, después de una etapa de tostación, a partir de minerales que contenían azufre.

Ruberg fundó la industria del zinc en Alemania. La primera fábrica centrada en la fusión de zinc, utilizando el proceso de retortas horizontales desarrollado por él, se construyó en el año 1798. La materia prima utilizada en un principio era zinc galmei, un coproducto obtenido en la producción de plomo y plata. Más tarde, fue posible la obtención directa de zinc a partir de la smithsonita. Poco después se empezó a trabajar con blenda que, previamente, debía someterse a un proceso de tostación.

Hacia 1880 se dieron los primeros pasos en la hidrometalurgia del zinc tostando una mena compleja sulfurada, sulfatándola, disolviendo y cristalizando posteriormente el sulfato de zinc [**Habashi, 1997**].

El primer trabajo experimental para la obtención de zinc electrolítico se realizó en 1881 electrolizando una disolución de sulfato de zinc obtenida lixiviando un mineral tostado. Para dicho proceso de electrólisis se utilizaron un ánodo de plomo y un cátodo de cobre o zinc [**RW5**].

En 1903 se construyó la primera planta comercial para la producción electrotérmica de zinc. La producción de zinc mediante este proceso aumentó paulatinamente desde la I Guerra Mundial hasta 1931, año en el que cesó.

En 1920, además de comenzar el tratamiento de menas mediante procesos de flotación, se desarrolló la producción electrolítica de zinc de alta pureza a partir de disoluciones de ácido sulfúrico en Canadá y EEUU.

En 1930 se logró un gran avance en la producción de zinc al sustituir una única retorta horizontal por una retorta vertical que permitía trabajar en continuo y obtener un zinc de relativamente alta pureza, aproximadamente de un 99,5 % [Habashi, 1997].

En el año 1946, tomando como base la metalurgia del plomo, se desarrolló el proceso Imperial Smelting, en el cual se obtiene el zinc en un horno de cuba. En el capítulo II se describe con mayor nivel de detalle este proceso por ser un proceso que, aunque en pequeña medida, se sigue utilizando en la actualidad [RW5].

Los procesos de obtención de zinc más utilizados en la actualidad se describen en el Capítulo II de la presente Tesis Doctoral.

#### 1.1.4 Tipos de aleaciones y mercado del zinc metálico

##### a) Principales aleaciones de zinc

En lo que a las aleaciones de zinc se refiere, la más conocida es el latón. Esta aleación está formada por entre el 55 y el 90 % de cobre, siendo el resto zinc. La producción de latón representa el segundo mercado para el zinc. En función de las propiedades que se desea conseguir se varían las proporciones de la mezcla y se pueden agregar otros elementos tales como el níquel o el estaño.

En la tabla 3 se muestran otras aleaciones de zinc menos conocidas.

Nombre	Otros elementos además de zinc
Maillechort	Cobre y níquel
Metal inglés	Estaño (70-94 %), plomo 0-9 %), antimonio (5-24 %) y cobre (0-5 %)
Tombac	Cobre (80-83 %)
Zamak	Aluminio (3,9-4,3 %), magnesio (0,03-0,06 %) y cobre (1-3 %)

Tabla 3: Otras aleaciones de zinc

## b) Mercado del zinc metálico

El zinc ocupa el cuarto lugar a nivel de producción de metal en el mundo, superado únicamente por el hierro, el aluminio y el cobre. Aunque se explota en más de 50 países, los cinco primeros productores, China, Australia, Perú, EEUU y Canadá, se reparten alrededor del 65 % **[RW6]** de la producción mundial.

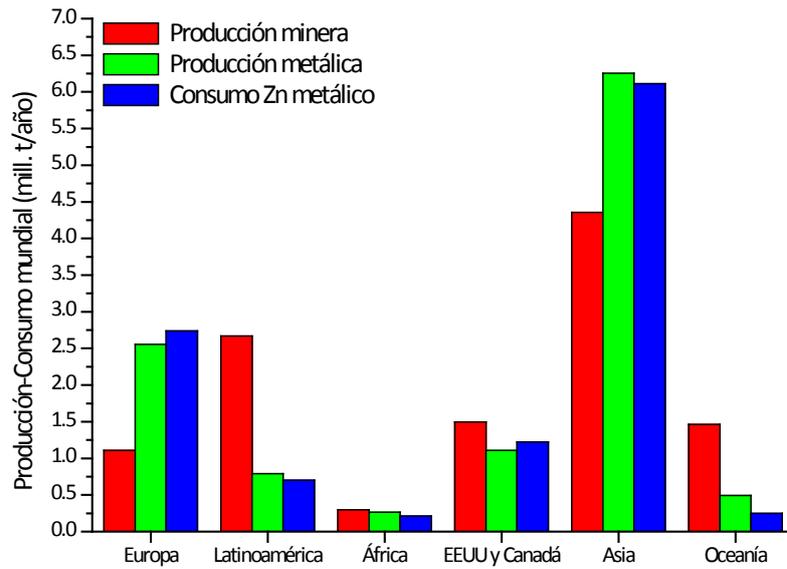


Figura 2: Producción y consumo de zinc 2008 [RW7]

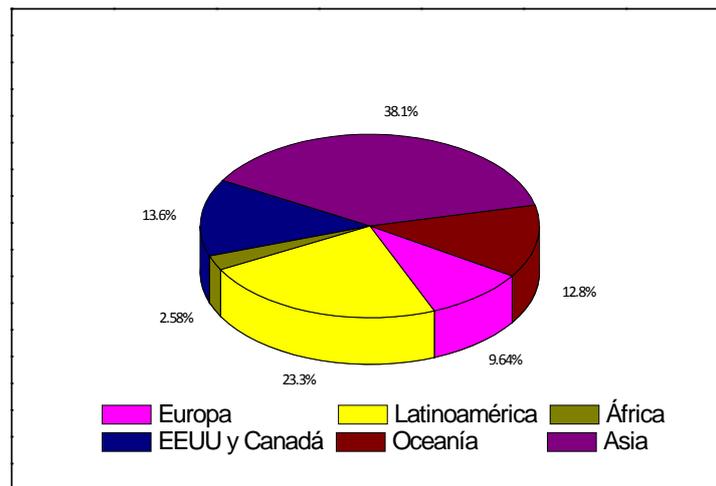


Figura 3: Producción de zinc en minería 2008 [RW7]

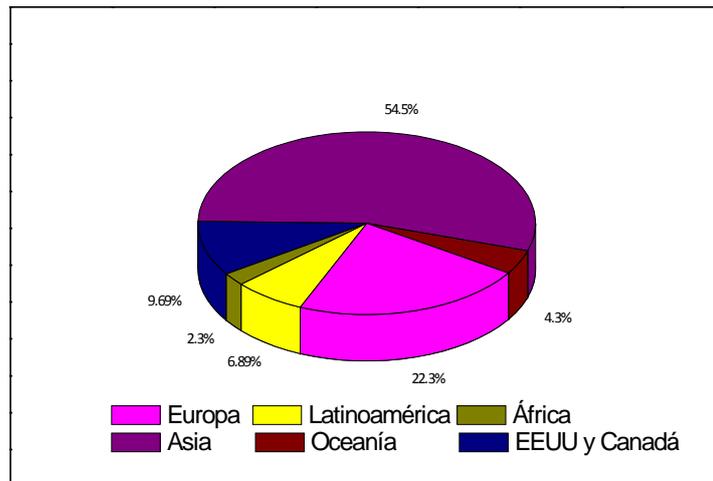


Figura 4: Producción de zinc metálico 2008 [RW7]

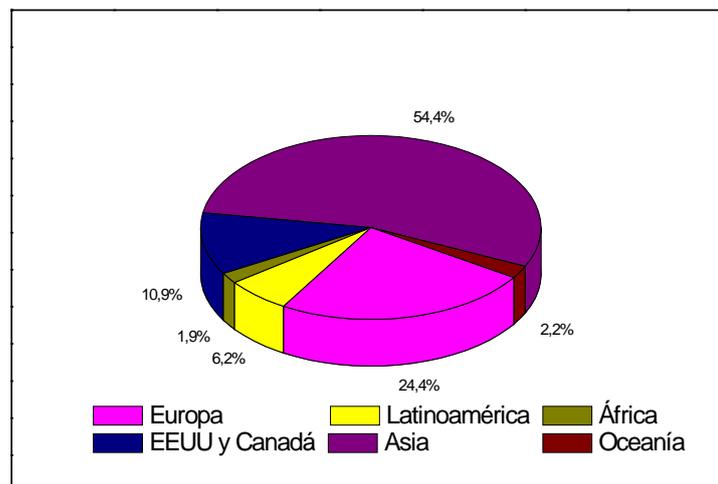


Figura 5: Consumo de zinc metálico 2008 [RW7]

Estudiando la extracción minera de zinc, la producción y el consumo de zinc metálico, figuras (2-5), para los diferentes continentes, en el caso de América se distingue entre América del Norte (Canadá y EEUU) y Latinoamérica, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las regiones en las que se extraen mayores cantidades de zinc son Asia y Latinoamérica. En el caso de la primera, la producción y el consumo de zinc metálico superan con claridad la cantidad de zinc que se extrae anualmente en dicho continente (en más de 2 millones de toneladas/año). Esta diferencia entre la

demanda y la producción de zinc implica la necesidad de importar zinc de otras regiones en las que la producción y consumo de zinc metálico es inferior a la extracción minera, como es el caso de Latinoamérica u Oceanía. La gran demanda de zinc metálico en Asia se debe en gran medida al gran desarrollo, tanto económico como industrial, que están experimentando países como la India y, principalmente, China en los últimos años.

- Otro caso de una región que precisa importar zinc para satisfacer la demanda existente es Europa. Tanto la producción de zinc metálico como el consumo de éste doblan la cantidad de zinc extraído en las minas. En este caso, además de a la importación, se recurre a la obtención de zinc secundario, recuperado a partir de chatarra con alto contenido de zinc mediante el proceso correspondiente.
- Tanto en el caso de África como en el de Norteamérica la extracción minera es suficiente para satisfacer la demanda existente de zinc metálico. En el primer caso, tanto la extracción minera como la producción y el consumo de zinc metálico son muy inferiores a las del resto de continentes. Esto se debe en gran medida a que la mayoría de los países de África son países subdesarrollados en los que la utilización de zinc a gran escala no está muy extendida.
- Las regiones claramente exportadoras son Latinoamérica y Oceanía. En ambos casos se une el hecho de que se trata de las zonas con mayor extracción minera de zinc con la baja demanda existente. Normalmente las empresas mineras transforman ellas mismas el zinc en metal para el consumo interno o para su exportación. Sin embargo, el mineral es igualmente exportado en su forma bruta para ser refinado en los países importadores.

En el año 2008 el consumo mundial de zinc metálico fue de aproximadamente 11,5 millones de toneladas [RW7], continuando, aunque en menor medida, el progresivo aumento experimentado en los últimos años, figura 6.

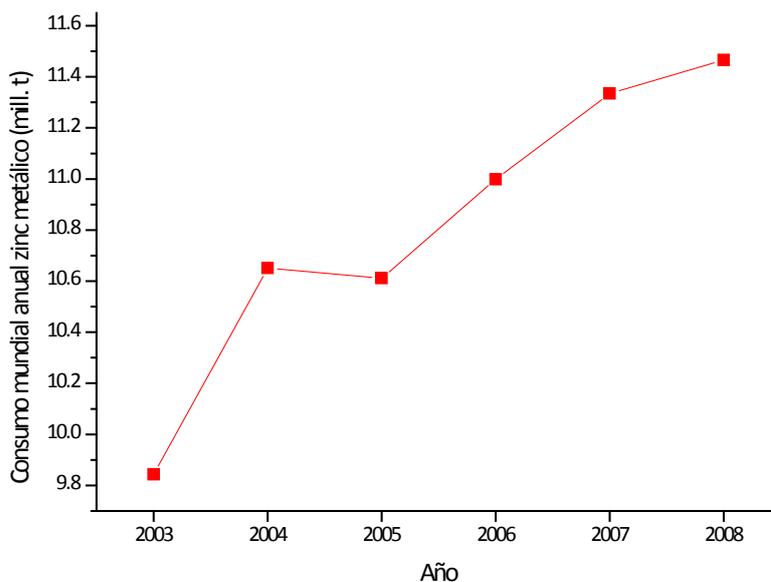


Figura 6: Evolución del consumo mundial de zinc metálico

Según la Asociación Latinoamericana de Zinc, LATIZA, cada año los productos elaborados con zinc o con contenido de zinc aportan cerca de 40000 millones de dólares (aproximadamente 28000 millones de euros) a la economía mundial. La distribución de la producción minera, fundición y refinamiento de zinc se estima en aproximadamente 18500 millones de dólares (aproximadamente 13000 millones de euros).

## 1.2 PRINCIPALES COMPUESTOS DE ZINC

Los compuestos químicos que contienen zinc suponen alrededor de un 6 % (ver figura 1) del consumo mundial de zinc. El óxido de zinc es cuantitativamente el más importante, seguido del sulfato de zinc heptahidratado, el cloruro de zinc y el fluoruro de zinc.

En los últimos años se ha producido un aumento en el consumo de compuestos como el tiocarbonato de zinc y el estearato de zinc. Dicho aumento está relacionado, principalmente, con la producción de plásticos. A pesar de ello, estos compuestos, y el resto de compuestos de zinc, son de menor importancia desde un punto de vista de consumo.

A continuación se describen los procesos de obtención más habituales, así como las principales aplicaciones de los compuestos de zinc más importantes.

### 1.2.1 Óxido de zinc

El óxido de zinc se puede producir a través de diversos procesos. Su pureza y su calidad dependen del método que se haya empleado en su producción. En el método indirecto, también conocido como método francés, se calienta y se oxida el zinc puro fundido al ponerlo en contacto con una corriente de aire. Se forma un óxido de zinc de gran pureza que se recoge en unas cámaras de sedimentación donde se separa en función del tamaño de partícula. A este compuesto se le conoce normalmente como zinc blanco. En el proceso directo, o proceso americano, las materias primas utilizadas son minerales y coproductos de zinc, que normalmente contienen plomo. Un material que contiene carbono se calienta con la materia prima, reduciéndose ésta para generar vapor de zinc. Este vapor se oxida con aire y se separa según el tamaño de partícula.

Los materiales de partida para los procesos químicos húmedos son disoluciones purificadas de zinc. Se precipita carbonato o hidróxido de zinc y se filtra la disolución. A continuación el sólido obtenido se lava, se seca y se calcina a unos 800 °C [**Habashi, 1997**].

La gran demanda de óxido de zinc no se centra en una única aplicación, aunque sí destaca entre las demás la utilización en el proceso de vulcanización del caucho, ver figura 7. También se utiliza en la fabricación de diferentes tipos de productos tales como cerámicas, pinturas, plásticos, productos textiles, cosméticos y productos farmacéuticos.

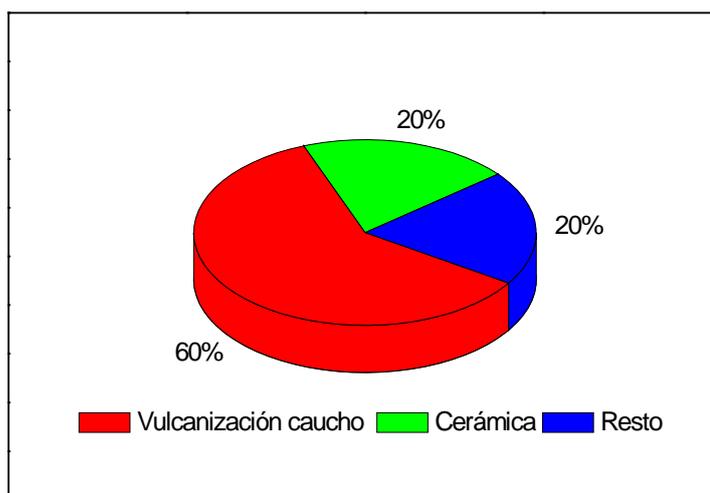


Figura 7: Utilización del óxido de zinc por sectores [RW8]

### 1.2.2 Sulfatos de zinc

Existen diferentes tipos de sulfato de zinc en función de su grado de hidratación. Los más comunes son el sulfato de zinc heptahidratado y el monohidratado. El sulfato de zinc heptahidratado se obtiene mediante lixiviación en medio sulfúrico de materiales que contienen zinc. La disolución purificada de sulfato de zinc se evapora hasta que su densidad relativa es de 1,4 a 80 ° C. Durante el enfriamiento se forman los cristales de sulfato de zinc heptahidratado. Los cristales obtenidos se pueden secar a 30 ° C para evitar eflorescencia. El sulfato de zinc monohidratado se produce por deshidratación térmica o por deshidratación con etanol al 95 %. Cristaliza a partir del sulfato de zinc contenido en la lejía a temperaturas superiores a 70 ° C. Puede secarse en secadores rotatorios, de spray o de lecho fluido [Habashi, 1997].

Las aplicaciones del sulfato de zinc se centran en la fabricación de baños de precipitación, en su utilización como electrolito para baños de galvanizado, como aditivos en fertilizantes y piensos, como astringente o desinfectante en medicina, como conservante de la madera y aditivo para blanquear papel y en el tratamiento de aguas.

### 1.2.3 Cloruro de zinc

El método más habitual de obtener cloruro de zinc de alta pureza es a partir de zinc y ácido clorhídrico en estado gaseoso a 700 ° C [Habashi, 1997].

Cuando no se precisa una gran pureza en el cloruro de zinc, se disuelve el zinc contenido en diferentes materias primas en ácido clorhídrico concentrado. El licor resultante contiene diversas cantidades de hierro, plomo, manganeso, cobre y cadmio. Después de las pertinentes etapas de purificación, la disolución se evapora obteniéndose el cloruro de zinc.

Los usos principales del cloruro de zinc están relacionados con su utilización como material de relleno en baterías y pilas, como antiespumante en procesos petroquímicos, en la fabricación de desodorantes y en diversas aplicaciones químicas, tales como la hidroclicación de etanol a monocloroetano o la hidrólisis catalítica del benzotricloruro.

#### 1.2.4 Fluoruro de zinc

El fluoruro de zinc tetrahidratado se forma cuando carbonato u óxido de zinc reaccionan con una disolución de ácido fluorhídrico.

El fluoruro de zinc se utiliza como aditivo en los baños de galvanización electrolítica, en esmaltes de porcelana, y en algunos vidrios especiales con índice de refracción elevado. También se utiliza como fluido soldador y como agente de fluoración en síntesis orgánicas.

## 2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

### 2.1 EL ZINC Y EL ACERO. RECICLADO DEL ZINC

#### 2.1.1 Descripción básica de una acería eléctrica

Existen dos posibilidades a la hora de obtener acero industrialmente: hacerlo mediante un proceso de siderurgia integrada o en una acería eléctrica. Este último proceso es el más común a escala mundial.

El proceso que se lleva a cabo en una acería eléctrica está formado por una serie de etapas que utilizan como materia prima la chatarra de hierro o acero, ferroaleaciones, coque y cal. En la siderurgia integrada, en cambio, el acero se obtiene a partir de mineral de hierro, coque y caliza, sin utilizar material reciclado.

A continuación se describe el proceso que acontece en una acería eléctrica, ya que los residuos producidos en éstas, los polvos de acería, son tratados pirometalúrgicamente para producir el óxido Waelz, la materia prima utilizada en la investigación realizada y que se presenta en esta Tesis Doctoral. El proceso descrito comprende desde la recepción de materias primas hasta la obtención de las bobinas de acero.

Para la obtención de acero en una acería eléctrica se utiliza una mezcla de chatarras, arrabio y HBI (hierro briqueteado en caliente) como materia prima. Ésta es transportada hasta el horno eléctrico.

En función del tamaño de la planta se dispone de uno o varios hornos eléctricos, normalmente, de corriente continua. En ellos se lleva a cabo la fusión de chatarra, así como la descarbonización y la desfosforación del acero líquido. Cuando el acero alcanza unos  $1630\text{ }^{\circ}\text{C}$  [RW9], se permite la salida del acero líquido a un recipiente de acero llamado cuchara. Dicha cuchara suele tener una capacidad próxima a las 130 t [RW10], una vez completada, dicha cantidad de acero líquido se traslada al horno de cuchara para su tratamiento metalúrgico.

Al igual que ocurre en el caso de los hornos eléctricos, se puede disponer de uno o varios hornos de cuchara. El horno de cuchara es un horno eléctrico de corriente alterna con tres electrodos entre los que se establece un arco eléctrico que calienta el acero. Durante el tratamiento en este horno se desulfura y se desoxida el acero, se realiza una limpieza de partículas sólidas soplando con argón para limpiar el fondo y homogeneizar la composición química y la temperatura. Una vez obtenido el material a la temperatura y composición química requerida, se transporta la cuchara hasta la torre de colada continua.

En el proceso de colada continua se vierte el contenido de la cuchara en un depósito llamado artesa, protegiendo al acero del contacto con el aire por medio de un tubo refractario. El acero comienza su proceso de solidificación cuando pasa de la artesa al molde, elemento que se encuentra refrigerado. El acero sale de dicho molde con una piel

sólida pero con el alma líquida. La refrigeración mediante boquillas de agua enfría completamente el material formando el llamado planchón. El planchón se corta una vez alcanzado el peso deseado por el cliente.

La temperatura del planchón se homogeneiza en los hornos túnel calentando mediante quemadores de gas natural.

Una vez el planchón alcanza la temperatura deseada, se traslada al tren de laminación para reducir su espesor, previo paso por el descascarillador a presión de agua. Se llama tren al conjunto de cajas laminadoras, cada una de las cuales dispone de varios cilindros de apoyo y de trabajo. Tras pasar por la última caja, el planchón se ha convertido en una banda con el espesor deseado por el cliente.

A continuación del laminador, la banda entra en una zona de refrigeración compuesta por multitud de chorros de agua de caudal constante que enfrían la banda de manera regular hasta alcanzar la temperatura deseada para bobinar. A continuación pasa a una de las bobinadoras, donde la banda es enhebrada y se va configurando la bobina.

Cada una de las etapas explicadas con anterioridad se pueden observar en el esquema de una acería eléctrica que se muestra en la figura 8.

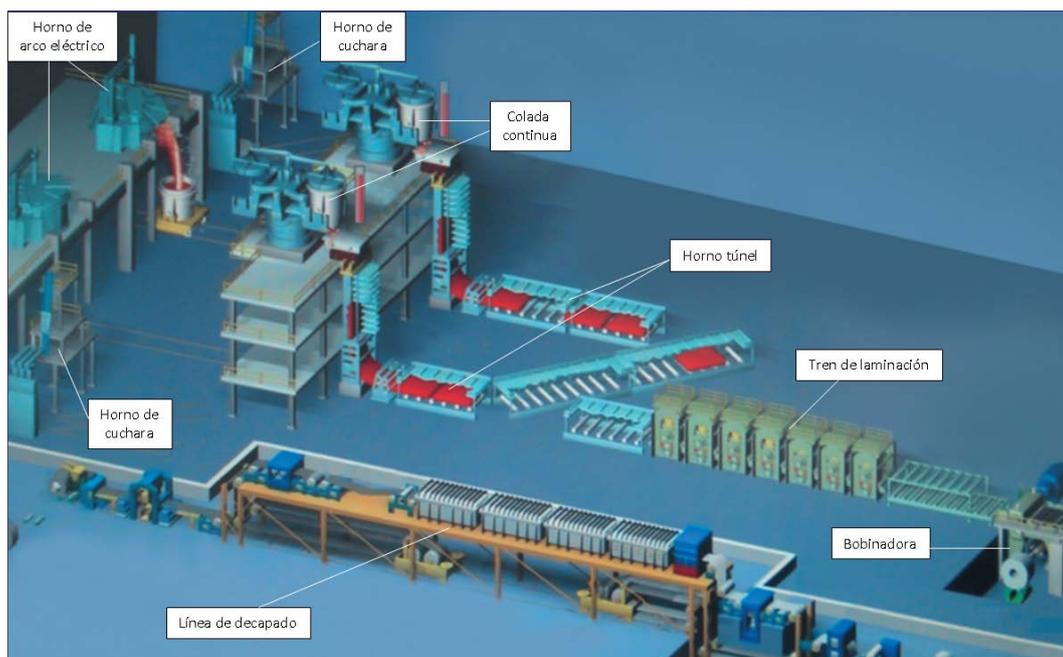


Figura 8: Esquema de una acería eléctrica

### 2.1.2 La relación del zinc con la industria siderúrgica

Los productos de acero y/o hierro que, sin haber recibido el tratamiento oportuno, son expuestos a condiciones ambientales, sufren un proceso de corrosión como consecuencia de dicha exposición. Para evitar que se produzca tal corrosión, y así aumentar su tiempo de vida útil, se someten a un proceso de tratamiento superficial como puede ser un proceso de galvanizado.

El proceso de galvanizado consiste en la formación de un recubrimiento de zinc sobre las piezas y productos de hierro o acero mediante la inmersión de los mismos en un baño de zinc fundido a 450 °C. La reacción de galvanización solamente se produce si las superficies de los materiales están químicamente limpias, por lo que éstos deben someterse previamente a un proceso de preparación superficial.

Durante la inmersión en el zinc fundido se produce una reacción de difusión entre el zinc y el acero que tiene como resultado la formación de diferentes capas de aleaciones zinc – hierro. Al extraer los materiales del baño de zinc, estas capas de aleación quedan cubiertas por una capa externa de zinc puro. El resultado es un recubrimiento de zinc unido metalúrgicamente al acero base mediante esas diferentes capas de aleaciones zinc – hierro.

La producción mundial de acero en el año 2008 fue de unos 1330 millones de toneladas [RW10]. A pesar de la expansión económica e industrial de países como China e India, la tendencia al alza de la producción de acero experimentada en los últimos años se ha visto frenada por la crisis económica actual.

Únicamente una parte, aproximadamente el 40 % [RW2], de la chatarra galvanizada se recicla en las acerías eléctricas. En ellas, se generan unos 15 kg de residuos sólidos [Dutra, 2006], polvos de acería, por cada tonelada de acero producido. Esto supone que anualmente en el mundo se generan unos 8 millones de toneladas de polvos de acería. Tal y como se explicará en el apartado 3.1.5 de este mismo documento, los polvos de acería están catalogados como residuos tóxicos y peligrosos en la mayor parte de los países desarrollados. Esto, junto con la posibilidad de recuperar, obteniendo beneficios

económicos, los metales que contienen, hace que se investiguen nuevos procesos que eviten la acumulación en vertederos de estos residuos.

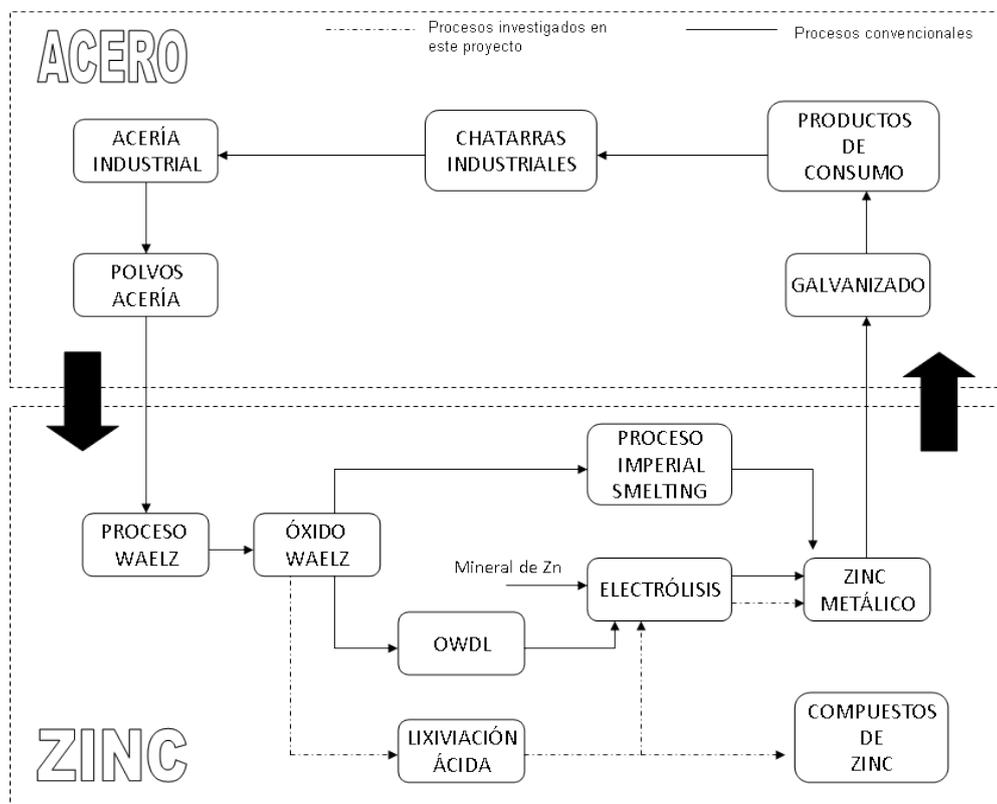


Figura 9: Ciclo zinc – acero

Dentro de los diferentes procesos utilizados para la recuperación de zinc a partir de los polvos de acería, el más común es el proceso Waelz, basado en la recuperación pirometalúrgica de zinc en forma de óxido Waelz, un concentrado compuesto principalmente por óxidos de zinc y plomo.

Los métodos tradicionales empleados en la obtención de zinc a partir de óxido Waelz son principalmente dos: el proceso Imperial Smelting y la electrólisis. El primero de ellos es un proceso pirometalúrgico en el cual se obtiene zinc metálico a partir de óxido Waelz u otros concentrados de zinc. En el segundo, el óxido Waelz, junto con el óxido de zinc empleado habitualmente, se introduce en la etapa de lixiviación del proceso electrolítico con el fin de obtener una lejía electrolítica a partir de la cual se pueda obtener el zinc metálico. Como las concentraciones de fluoruros y cloruros en el óxido Waelz son elevadas, y estas especies limitan la vida útil de los electrodos, es preciso someter a este concentrado de zinc a una doble etapa de lixiviación con bicarbonato sódico, de manera que se obtiene un

producto denominado óxido Waelz doblemente lixiviado con menores concentraciones de cloruros y fluoruros.

En esta investigación se estudian varios procesos alternativos que consisten en la obtención de zinc metálico y otros compuestos de zinc después de lixiviar el óxido Waelz en medio ácido y de someter a la lejía obtenida a las consiguientes etapas de purificación y acabado.

En la figura 9 se muestra un esquema de los diferentes procesos utilizados para el tratamiento de óxido Waelz, tanto aquellos que se encuentran desarrollados e implantados a nivel industrial como los que se encuentran en fase de investigación y desarrollo.

### 2.1.3 Los polvos de acería

Los contaminantes que se producen en las acerías son principalmente partículas sólidas y monóxido de carbono. La mayor parte de las emisiones tienen lugar durante las operaciones de fusión y soplado del caldo.

Toda acería que utiliza horno eléctrico debe disponer de un sistema de captación para las emisiones de partículas sólidas. Lo más habitual es la utilización de filtros de mangas y/o precipitadores electrostáticos.

Los polvos de acería, que se extraen del horno eléctrico a través de las corrientes gaseosas de salida, están constituidos básicamente por óxidos metálicos de diversas composiciones y tamaños.

En la tabla 4 se recoge el rango de composiciones, que se puede considerar como estándar, para los polvos de acería:

Elemento	% en peso	Elemento	% en peso
Fe	26,00 – 32,00	K <sub>2</sub> O	0,80 – 1,50
Zn	22,00 – 28,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50 – 1,00
CaO	5,00 – 8,00	Na <sub>2</sub> O	0,50 – 1,00
SiO <sub>2</sub>	3,00 – 8,00	F	0,20 – 0,40
Pb	3,00 – 5,00	Cu	0,20 – 0,40
MnO	2,00 – 4,00	Sn	0,10 – 0,30
MgO	2,00 – 4,00	Cd	0,03 – 0,20
Cl	1,00 – 3,00	As	0,04 – 0,08
C	1,00 – 3,00	BaO	0,01
S total	0,50 – 2,00		

Tabla 4: Composición estándar polvos de acería [Núñez, 1993]

Teniendo en cuenta los datos de generación anual de polvos de acería recogidos en el apartado anterior, unos 8 millones de toneladas anuales, parece imprescindible llevar a cabo una gestión adecuada de este tipo de residuos.

#### 2.1.4 Situación de la industria siderúrgica en el País Vasco

La industria siderúrgica vasca produce, aproximadamente, el 70 % [RW11] del acero de horno eléctrico que se produce en España, y el 10 % [RW11] del producido en la Unión Europea. La producción total de acero es de aproximadamente 7 millones de toneladas anuales [RW12], lo que representa alrededor del 38 % [RW11] del acero total producido en el estado.

El País Vasco cuenta con una notable industria transformadora cuya producción y diversidad de productos de acero exporta en su mayor parte al resto de países europeos.

Los últimos años se han caracterizado por reestructuraciones en el sector del acero vasco que han provocado la entrada de grandes conglomerados empresariales, como es el caso de Arcelor-Mittal, Sidenor-Gerdau, Azpeitia-Gallardo, Ada-Añón, Aiosa-Roda y Nervacero-Celsa.

En el caso de los aceros especiales, el País Vasco concentra el 100 % de la producción del estado a través de las empresas Sidenor y GSB Acero (propiedad de la multinacional Gerdau). Destaca la presencia de las plantas de Arcelor-Mittal en Sestao y Olaberria, a las cuales se unen las producciones de las instalaciones de Bergara, Etxebarri, Zumarraga o Lesaka.

Las plantas de Arcelor-Mittal en la península Ibérica recogen la herencia de las antiguas ENSIDESA, Altos Hornos de Bizkaia y Aristain, con una destacada presencia en las factorías vascas de ACB (Acería Compacta de Bizkaia), ahora Arcelor-Mittal Sestao, y la planta de Olaberria, a las que se unen las producciones de las instalaciones de Bergara, Etxebarri, Zumarraga o Lesaka.

En cuanto al sector de los tubos vascos, hay que citar la presencia de TUBACEX y del grupo Tubos Reunidos, ambos punteros en los mercados de sus respectivos productos.

El sector del acero representa un papel de suministrador de producto que sirve de materia prima para sectores que a su vez son proveedores de los sectores tractores de la industria vasca, como la automoción o la máquina-herramienta. Este hecho, unido al gran volumen de exportaciones, le otorga el carácter de “industria básica” dentro del tejido industrial vasco.

Se puede observar la gran importancia que tiene recuperar el zinc contenido en los polvos de acería generados en la CCAA del País Vasco en el hecho de que se estima que en esta CCAA se producen unas 42000 t anuales de polvos de acería, en las cuales hay contenidas entre 9200 y 11700 t de zinc equivalente.

#### 2.1.5 Consideraciones medioambientales de los polvos de acería

Por estar catalogados, como se ha citado con anterioridad, como residuos tóxicos y peligrosos (RTPs), su deposición, sin haber sido previamente inertizados o sometidos al tratamiento correspondiente, está expresamente prohibida en la legislación medioambiental de la casi totalidad de los países desarrollados. Dicha prohibición se debe a que los lixiviados, en ocasiones formados incluso en condiciones naturales, son capaces de solubilizar los metales pesados presentes en dichos residuos.

Además del organismo competente en cada estado, la Asociación Internacional de Zinc se encarga de controlar el cumplimiento de las regulaciones medioambientales y de coordinar el desarrollo industrial con el fin de que se alcancen los objetivos establecidos en ellas.

Las actividades legislativas consideradas como las más importantes a nivel europeo son las siguientes:

- La “Estrategia de Valoración de Riesgos” y la “Estrategia de reducción de riesgos en la industria relacionada con el zinc” de la Unión Europea [RW13].
- La “Regulación REACH” de la Unión Europea, que entró en vigor el 1 de junio de 2007. Esta regulación se encarga de registrar y evaluar el riesgo que conllevan los diferentes compuestos químicos. Entre estos compuestos químicos regulados se encuentran el zinc metálico, sus compuestos y sus aleaciones [RW14].

Ante los graves inconvenientes, tanto a nivel económico como medioambiental, que presenta la deposición de este tipo de residuos industriales cobra mayor importancia la posibilidad de recuperar los metales valiosos, el zinc en este caso, presentes en ellos.

## 2.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Si al gran peso de la industria siderúrgica en el País Vasco se le une la necesidad de revalorizar los residuos sólidos generados en ella, esta Comunidad parece idónea para desarrollar procesos relacionados con la recuperación de zinc a partir de residuos de acerías eléctricas.

En la actualidad existen principalmente dos alternativas a la hora de llevar a cabo el tratamiento de los polvos de acería: la vía pirometalúrgica y la hidrometalúrgica. Ambas alternativas se estudiarán con mayor nivel de detalle en los siguientes apartados.

Los procesos descritos en esta Tesis Doctoral se centran en la vía hidrometalúrgica y, más concretamente, en procesos basados en lixiviaciones de carácter ácido mediante los cuales se consiguen obtener zinc metálico o alguno de los principales compuestos de zinc. La principal ventaja que presentan estos procesos es que la materia prima utilizada en las etapas de lixiviación es únicamente óxido Waelz mientras que en los procesos implantados industrialmente en la actualidad, el óxido Waelz, u otro concentrado de zinc similar, únicamente representa una pequeña parte de la alimentación.

Por lo tanto, en el caso de obtener resultados esperanzadores en lo que a la producción de zinc metálico o uno de los compuestos de zinc, esos procesos de producción adquirirían gran relevancia al poder tratar grandes cantidades de óxido Waelz y otros concentrados de zinc derivados de residuos industriales.

## **CAPÍTULO II: ESTADO DE LA TECNOLOGÍA**



## 1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ZINC PRIMARIO

La mayor parte del zinc metálico primario que se produce hoy en día se obtiene mediante procesos electrolíticos tradicionales [RW15]. Utilizando una disolución de sulfato de zinc generada mediante la tostación a muerte de un concentrado de blenda de zinc, ZnS. En dicha tostación se obtiene óxido de zinc. Este óxido de zinc se lixivia con una disolución de ácido sulfúrico. La lejía sulfúrica obtenida, tras las etapas de purificación correspondientes, se utiliza como electrolito en la etapa de electrólisis.

A continuación se describen las principales etapas que forman el proceso de producción de zinc metálico desde la extracción del zinc de la mina hasta el proceso de fusión de los lingotes de zinc obtenidos en la electrólisis.

### 1.1 EXTRACCIÓN DE MINERALES

Aproximadamente el 80 % de las minas de zinc se encuentran bajo tierra, el 8 % se encuentran a cielo abierto, mientras que el resto son una combinación de ambos tipos [RW16]. La concentración de zinc en los minerales suele variar entre el 5 y el 15 %.

### 1.2 CONCENTRACIÓN DE LOS MINERALES DE ZINC

En esta etapa, el mineral se tritura obteniendo partículas muy finas que se someten a diversos tratamientos físico-químicos. El objetivo que se persigue en esta etapa es eliminar las impurezas presentes en el mineral. Más adelante, los diferentes concentrados de zinc presentes en la roca son separados mediante un proceso de flotación.

Mediante este proceso, la concentración de zinc se consigue aumentar desde un 5-15 % hasta un 50-55 % [Gill, 1989], concentración estándar de zinc en concentrados obtenidos a partir de blenda.

### 1.3 ETAPA DE TOSTACIÓN

El concentrado obtenido en la etapa anterior, cuyo contenido en azufre es de alrededor del 30 % [Gill, 1989], se tuesta a unos 900 ° C, para alcanzar esta temperatura no es preciso un aporte adicional de energía puesto que la reacción es exotérmica. A dicha temperatura se produce un calcinado de óxido de zinc, ver reacción (4), con aproximadamente un 65 % de zinc y menos del 2 % de azufre total [Gill, 1989], quedando prácticamente todo el azufre como sulfato. Éste se utiliza para reemplazar el ácido sulfúrico que se pierde por derrame, evaporación y atrapamiento en el residuo de la etapa de lixiviación.

Con la etapa de tostación se consigue aumentar la solubilidad del concentrado de zinc, ya que la solubilidad en medio sulfúrico del óxido de zinc es notablemente superior a la del sulfuro de zinc.



Las diferentes fracciones de óxido de zinc, tras ser refrigeradas y, en su caso, molidas, se transportan a unos silos de almacenamiento.

### 1.4 RECUPERACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO

Los gases de escape generados en el horno de calcinación, ricos en dióxido de azufre pasan a una caldera de recuperación de calor donde por una parte se produce un enfriamiento del gas y por otra, se lleva a cabo la generación de vapor de agua que es enviado a una turbina para la cogeneración de energía eléctrica.

Para evitar la formación de nieblas ácidas, problemáticas tanto para el medio ambiente como para los propios elementos de la instalación, de forma previa a la conversión se lleva a cabo un secado del gas con ácido sulfúrico concentrado, del 99 % [RW17] aproximadamente, en contracorriente con el gas.

Los gases que abandonan la caldera se someten a un proceso de depuración y lavado. En la sección de conversión o contacto se produce la transformación del dióxido en trióxido de azufre, ver reacción (6).



El calor de reacción que se libera en condiciones adiabáticas provoca un incremento de la temperatura de reacción, lo cual, como la reacción es exotérmica, repercute negativamente sobre la conversión máxima. Para evitar este problema se suele operar en varias etapas, enfriando el gas a la entrada de cada una de ellas.

La obtención de ácido sulfúrico a partir de trióxido de azufre consiste en que, cuando la conversión sobrepasa el 88 % [RW18], se elimina el trióxido de azufre que contiene el gas, haciéndolo pasar a contracorriente con ácido sulfúrico del 98 % [RW18] de concentración, formando ácido sulfúrico.

Los gases de escape se limpian y se envían a la chimenea donde la corriente gaseosa se emite a la atmósfera con contenidos de dióxido y trióxido de azufre muy por debajo de los límites más exigentes de la legislación medioambiental actual.

## 1.5 PROCESOS DE LIXIVIACIÓN

De manera conjunta a los procesos de lixiviación se llevan a cabo algunas etapas en las que se pretende eliminar la mayor parte de las impurezas presentes en la lejía.

El proceso de lixiviación más utilizado es un proceso continuo que, en general, consiste en un proceso cíclico de dos etapas. La operación en dos etapas permite disolver gran parte de las ferritas de zinc, lo cual no se conseguiría trabajando en una única etapa.

La cantidad de óxido de zinc utilizada varía entre 180 y 190 gramos por cada litro de lejía ácida [RW19].

La primera de estas etapas es una lixiviación neutra. En ella se lixivian la mayor parte del óxido de zinc, la parte que no se lixivia está formada por las ferritas de zinc en ella

contenidas. En esta etapa se utiliza como disolución lixiviante el electrolito agotado procedente de la precipitación electrolítica. El ácido libre de la disolución reacciona con el óxido de zinc presente en los calcinados y lo disuelve como sulfato de zinc. Para aprovechar el exceso de ácido, se adiciona óxido de zinc, lo cual lleva al pH a un valor neutro de entre 5,0 y 5,2 [Gill, 1989]. Este alto valor del pH final provoca la precipitación de diversas impurezas metálicas que habían sido lixiviadas junto con el óxido de zinc. Para incrementar la precipitación se inyecta aire o se agrega un agente oxidante como el bióxido de manganeso. Con ello se consigue una buena eliminación de impurezas, precipitando hidróxido férrico y diversos óxidos e hidróxidos insolubles que se forman a partir de sílice, alúmina, arsénico y antimonio. El cadmio no se ve afectado ya que es soluble en la lejía. Los sólidos no disueltos, que pueden contener entre un 10 y un 25 % de zinc [RW20], se separan de la lejía y se envían a la etapa de lixiviación ácida.

La lejía de sulfato de zinc procedente de la etapa anterior se trata en el circuito de purificación con el fin de eliminar las impurezas de cobre y cadmio remanentes. El cobre se elimina primero por cementación, utilizando chatarra de zinc como agente cementante. El residuo sólido se separa de la lejía y ésta se envía al circuito continuo de cadmio. En ese circuito, se añade polvo de zinc para que, mediante cementación, tenga lugar la precipitación del cadmio.

En la purificación final se separan el cobalto, el níquel, el germanio, el estaño, el arsénico y el antimonio. Se lleva a cabo añadiendo polvo de zinc y polvo de antimonio a la disolución procedente del circuito de cadmio. Se opera a unos 75 ° C. El proceso finaliza cuando la concentración de cobalto está por debajo de los límites establecidos, en ese momento las concentraciones del resto de impurezas también se encuentran dentro de los límites permitidos.

En la etapa de lixiviación ácida se agrega electrolito agotado a los tanques de lixiviación en cantidad suficiente como para lixiviar, en lo posible, el óxido de zinc que todavía está presente en el residuo sólido generado en la etapa de lixiviación neutra. Al mismo tiempo, se mantiene el pH lo suficientemente alto, terminando en 2,8 [Gill, 1989], como para que se lixivie la menor cantidad posible de las impurezas que precipitaron durante la lixiviación neutra.

Se separa el residuo sólido de la lejía, recirculando ésta nuevamente a la etapa de lixiviación neutra. Esta porción ácida de la lejía pasa también, después de la lixiviación neutra, a la etapa de purificación previa a la etapa de electrólisis.

La cantidad total de zinc calcinado disuelto en la combinación de la lixiviación neutra y la ácida es de entre el 85 y el 90 % [Gill, 1989].

## 1.6 ELECTRÓLISIS

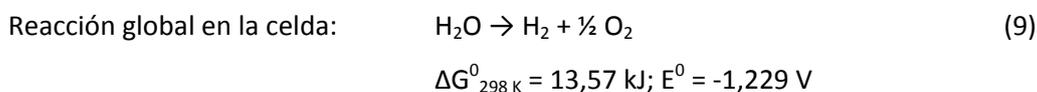
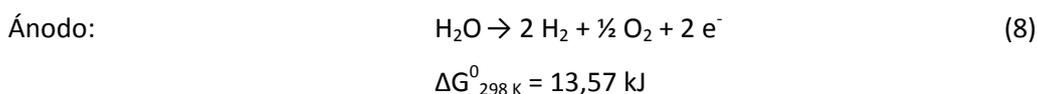
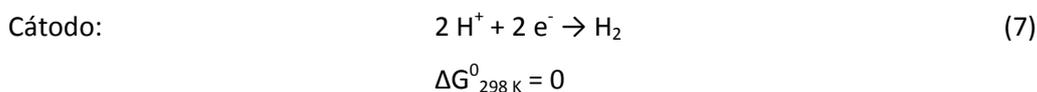
La lejía electrolítica, tras la purificación, pasa a las celdas electrolíticas en las que tiene lugar la deposición del zinc. Las celdas, de hormigón revestido con polietileno, se encuentran colocadas en filas y conectadas en serie.

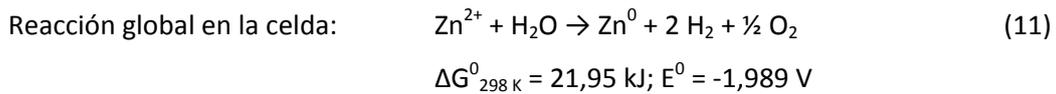
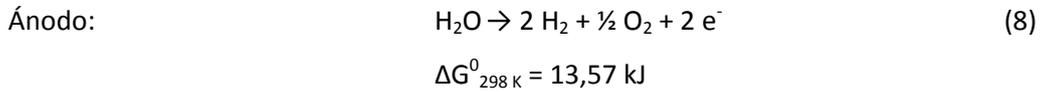
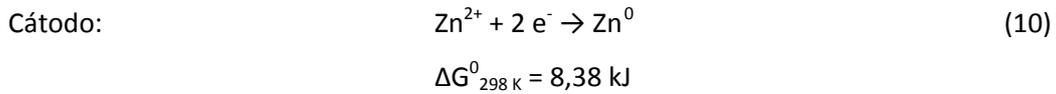
La disolución se agrega a las celdas de forma controlada, ya sea continua o discontinuamente. Se debe mantener el contenido de zinc y el de ácido en un nivel uniforme en el electrolito.

Las placas que conforman los ánodos consisten en láminas de aluminio, de pureza aproximada del 99,5 %, de 5 a 7 mm de espesor. Los materiales utilizados en los cátodos suelen ser aleaciones de plomo y plata con un contenido en plata del 0,25-0,75 % [Habashi, 1997].

El proceso electrolítico acontece a través de las reacciones (7-11):

### Descomposición del agua



Descomposición del sulfato de zinc

Los valores de  $E^0$  para la descomposición del agua y la disolución de sulfato de zinc indican que cualquier intento de electrolizar la disolución de sulfato de zinc provocaría la aparición de oxígeno e hidrógeno. El comportamiento del hidrógeno sobre el zinc es complejo. El potencial de la celda tiene que mantenerse en un valor muy superior a 1,229 V antes de que el hidrógeno se libere en el ánodo. A este fenómeno se le conoce como sobrevoltaje. Este sobrevoltaje de hidrógeno a densidades de corriente de 100 a 1000 A/m<sup>2</sup> suele ser de 0,75 y 1,06 V respectivamente [**Habashi, 1997**]. A pesar de que el potencial de celda teórico para la deposición de zinc es de 1,989 V, el potencial aplicado en una celda comercial varía entre 3,0 y 3,7 V debido al sobrevoltaje de oxígeno, la polarización catódica, etc.

La electrólisis de zinc es extremadamente sensible a la presencia de impurezas en el electrolito. Estas impurezas se pueden clasificar en diferentes grupos:

- El primer grupo está compuesto por las impurezas que son más electronegativas que el zinc, como el potasio, el sodio, el calcio, el manganeso, el aluminio o el magnesio. Estas impurezas no interfieren directamente con el proceso electrolítico.
- En el segundo grupo se encuentran las impurezas cuyo potencial de electrodo se encuentra entre el potencial del  $\text{Zn}^{2+}$  y el del  $\text{H}^+$ . Es el caso del plomo, el cadmio, el talio y el estaño, en los que el sobrevoltaje de hidrógeno es superior al del zinc. Estos metales se depositan y forman impurezas en el zinc. En el caso del hierro,

el cobalto y el níquel, el sobrevoltaje es inferior al del zinc. Estos últimos también se depositan electrolíticamente pero pueden ser redisueltos por la célula ácida.

- En el último grupo se engloban las impurezas que son más electropositivas que el zinc. En este caso se incluyen especies como el cobre, el arsénico o el antimonio. Estas impurezas conllevan una reducción del sobrevoltaje. Su deposición puede tener un efecto fuertemente perjudicial sobre el rendimiento de la electrólisis.
- Otras impurezas cuya concentración se debe controlar en la lejía electrolítica son los cloruros y los fluoruros, ya que afectan negativamente sobre los electrodos reduciendo su tiempo de vida útil. Las concentraciones máximas toleradas en el electrolito son 400 ppm para el cloro y entre 12 y 15 ppm para el flúor **[Asturiana de Zinc, 2010], [Ballester, 2000]**.

La temperatura es otro parámetro que afecta significativamente al proceso. Se considera una temperatura ideal aquella que se encuentra en un rango de entre 30 y 40 ° C, ya que las altas temperaturas no sólo provocan una disminución del sobrevoltaje de hidrógeno, sino que también provocan la contaminación del zinc catódico con plomo. La utilización de temperaturas superiores a 40 ° C también hace que el bióxido de manganeso formado en el ánodo sea muy adherente, siendo su eliminación muy compleja.

Al llevarse a cabo el proceso electrolítico, la concentración de ácido aumenta. Esta disolución de alta concentración de ácido se envía a los tanques de almacenamiento de ácido, desde los cuales se recicla al circuito de lixiviación para reutilizarla en la etapa de lixiviación ácida. La disolución retirada de las celdas se repone con disolución lixivante neutra fresca, la cual reduce la concentración de ácido en la celda. La electrólisis separa del 50 al 70 % **[Gill, 1989]** del zinc, depositándose como zinc metálico sobre los cátodos.

## 1.7 FUSIÓN

Dado que la placa catódica procedente de la electrólisis no es una forma comercial usual en la venta de zinc, es preciso fundirla y moldearla obteniendo lingotes de 25 kg o lingotones de 1000 o 2000 kg.

Después de la deposición electrolítica, los cátodos de zinc se lavan, se secan y se funden. Lo más habitual es realizar el fundido en hornos de inducción de baja frecuencia. La recuperación de zinc fundido oscila entre el 97,5 y el 99 % [Habashi, 1997].

El zinc que se obtiene mediante este proceso electrolítico posee una pureza aproximada del 99,995 % [RW18] con un contenido en impurezas inferior a 50 ppm, siendo la principal el plomo.

## 2. MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE ZINC SECUNDARIO

### 2.1 HIDROMETALURGIA Y PIROMETALURGIA

En los últimos años, las tendencias en la metalurgia extractiva de los metales comunes y preciosos se han visto condicionadas por los tres hechos siguientes:

- La disminución de la ley de los minerales.
- La necesidad de reducir el impacto ambiental de las industrias mineras y metalúrgicas.
- Los bajos precios de los metales en los mercados internacionales.

Esta situación ha desembocado en la necesidad de tomar decisiones concertadas en lo relativo a la investigación y el desarrollo en los campos de la minería, el procesado de minerales, la pirometalurgia y la hidrometalurgia. Mediante estas acciones se pretende incrementar las recuperaciones, abaratar los costes y disminuir los problemas medioambientales relacionados con este sector industrial.

A continuación se detallan las principales ventajas que presentan los procesos hidrometalúrgicos frente a los pirometalúrgicos.

- Los concentrados complejos con gran variedad de metales valiosos pueden procesarse y recuperarse con ventaja mediante vía húmeda. La economía global

de estos procesos puede verse muy favorecida por los ingresos procedentes de la venta de los subproductos generados en el proceso.

- Los costes de personal en la hidrometalurgia son significativamente menores que en la pirometalurgia.
- La hidrometalurgia permite la separación de metales con semejanzas químicas muy marcadas.
- Los procesos de vía húmeda operan a temperaturas relativamente bajas, con lo que los consumos energéticos son inferiores. En pirometalurgia, trabajando a más de 1000 ° C [Ballester, 2000], es imposible recuperar todo el contenido energético de los combustibles sin tener pérdidas apreciables de energía.
- La hidrometalurgia es una alternativa a los procesos de vía seca para reducir la polución atmosférica, especialmente la provocada por las emisiones de dióxido de azufre.
- Los residuos de la hidrometalurgia, tales como disoluciones y pulpas, pueden ser manipulados con facilidad con sistemas de bombeo sencillos. Sin embargo, los residuos equivalentes de la vía seca, como escorias y matas, deben ser transferidos de unos reactores a otros en cucharas, lo cual supone procesos complejos y peligrosos, y por lo tanto caros.
- La recogida y control de las emisiones gaseosas de la pirometalurgia es comparativamente más difícil y costosa que el correspondiente tratamiento de los efluentes líquidos relacionados con los procesos de vía húmeda.

A pesar de esta serie de ventajas que muestran los procesos de vía húmeda frente a los de vía seca, también presentan una serie de inconvenientes que se detallan a continuación:

- Las plantas hidrometalúrgicas requieren de controles muy estrictos para mantener los parámetros de operación dentro de márgenes satisfactorios.

- Desde el punto de vista de consumo de reactivos, la hidrometalurgia es más problemática, ya que en la pirometalurgia únicamente se suelen utilizar como reactivos oxígeno (aportado como aire) y carbono (en forma de coque).
- La ingeniería de las plantas hidrometalúrgicas suele ser más compleja que la de las plantas de pirometalúrgicas.
- Los procesos de vía húmeda no generan residuos gaseosos, pero sí importantes cantidades de residuos sólidos y líquidos que son fuente de problemas muy importantes relacionados con su tratamiento y vertido.

Todo lo anterior explica el hecho de que el volumen de residuos, minerales, etc., procesado mediante procesos hidrometalúrgicos haya aumentado notablemente en los últimos años. A pesar de ello, la vía pirometalúrgica se mantiene como la opción más utilizada [Ohran, 2005]. Este aumento en la utilización de los procesos de vía húmeda se debe a que la hidrometalurgia se presenta como una alternativa insustituible para el tratamiento de muchas y diversas materias primas, y sobre todo para la recuperación de metales contenidos en residuos industriales. Sin embargo, la hidrometalurgia no puede competir con la pirometalurgia cuando el procesado físico de materiales produce buenos concentrados, con altas recuperaciones [Ballester, 2000].

## 2.2 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE ZINC SECUNDARIO A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

En este apartado, una vez discutidas las diferencias entre los procesos hidrometalúrgicos y los pirometalúrgicos en la recuperación de zinc secundario, se describen los principales procesos, tanto los basados en la vía húmeda como en la vía seca, utilizados para lograr la recuperación de zinc a partir de residuos industriales y otros concentrados de zinc.

### 2.2.1 Procesos pirometalúrgicos

Dentro de los diferentes procesos pirometalúrgicos existentes para llevar a cabo la citada recuperación de zinc destacan los siguientes: los procesos basados en tecnología de arco de plasma, los procesos de horno de arco eléctrico, los procesos de convertidor, los

procesos basados en reactores de llama y, especialmente, por ser el más común, el proceso Waelz [Meseguer, 1997].

#### 2.2.1.1 Procesos basados en la tecnología de arco de plasma

Los procesos basados en la tecnología de arco de plasma son procesos de tratamiento de diversos tipos de residuos industriales que se descomponen por la acción del plasma generado.

Los residuos sólidos se alimentan al horno donde se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos generando un arco eléctrico. Al pasar un gas inerte a presión a través de dicho arco se consigue generar el plasma. En la columna del arco se llegan a alcanzar temperaturas de hasta 13900 ° C [RW21]. La energía generada consigue transformar los residuos en gas elemental y partículas sólidas que son arrastradas por la corriente de gas. El zinc, el plomo, y el resto de los componentes volátiles se reducen y volatilizan saliendo del horno junto con el gas a unos 1000 ° C [RW21].

A continuación, los gases de salida se enfrían, se secan y, normalmente, se hacen pasar por un sistema de recuperación de energía, ya que se encuentran a temperaturas muy elevadas.

Algunas de las principales compañías que aplican esta tecnología para el tratamiento de residuos, tanto industriales como urbanos, son:

- Plasco Energy Group (Ottawa, Canadá).
- Jacoby Group (Atlanta, EEUU).
- Startech Environmental Corporation (Bristol, Reino Unido).

#### 2.2.1.2 Procesos de horno de arco eléctrico

La mayor aplicación de este tipo de procesos es la producción de acero en las acerías eléctricas, aunque también se utilizan en el tratamiento de residuos metalúrgicos mediante el cual se pueden recuperar metales de cierto valor.

En primer lugar se debe introducir en el horno la escoria que se desea tratar. La fusión se consigue mediante un aporte de energía, eléctrica o química, en el interior del horno. La energía eléctrica supone la mayor contribución de energía a la etapa de fusión. La energía química se puede aportar a través de quemadores y lanzas de oxígeno [RW22].

El oxígeno reacciona con la escoria a alta temperatura. El intenso calor generado provoca la reducción del tamaño de la escoria. La mayoría de las reacciones que tienen lugar son reacciones de oxidación, por lo tanto exotérmicas, en las que se generan óxidos metálicos que acaban en la escoria generada en el proceso. Entre estos óxidos se encuentran el zinc y el plomo que se desean recuperar de los residuos tratados.

La división pirometalúrgica de la compañía Mintek ha desarrollado el horno de arco DC, especialmente diseñado para el tratamiento de residuos metálicos [RW23].

#### 2.2.1.3 Procesos convertidor

La tecnología basada en la utilización de un convertidor se aplica en todo el Mundo para recuperar cobre, plomo, estaño, zinc y níquel, y para tratar residuos metálicos y urbanos. La gran variedad de usos se debe a la capacidad de la tecnología para operar en rangos de temperatura que oscilan entre los 1050 ° C (temperatura de evaporación del plomo) y los 1500 ° C (temperatura de evaporación del hierro) [RW24].

El proceso enfocado a la recuperación de zinc habitualmente consiste en una etapa de fusión en la que además se produce una reducción, aunque dependiendo de las características de la alimentación es posible utilizar una etapa de reducción adicional.

En la etapa de fusión, en la que se opera a 1250-1300 ° C, se adiciona coque como agente reductor. Con el oxígeno se controla la presión, para lograr evaporar el zinc y el plomo del baño de escoria fundida. Los metales volatilizados se oxidan para maximizar la recuperación de energía antes de salir del horno a través de una corriente gaseosa. La posible etapa de reducción adicional trata la escoria de la etapa de fusión maximizando la recuperación de zinc y otros metales volátiles. En esta etapa se consigue obtener una escoria limpia que contiene menos del 3 % de zinc y menos del 0,5 % de plomo.

Las principales compañías que utilizan este tipo de procesos son Korea Zinc, Young Pong Corp. y Mitsui Mining & Smelting **[RW24]**.

#### 2.2.1.4 Procesos de reactor de llama

Este tipo de procesos, al igual que los anteriores, también se utilizan para tratar residuos sólidos industriales y urbanos.

En la primera etapa que acontece en el reactor de llama tiene lugar la combustión, produciéndose la gasificación de los componentes volátiles de los residuos a tratar. En la segunda etapa, tienen lugar las reacciones de fusión de las diferentes especies metálicas. Los componentes no volátiles del residuo alimentado forman la escoria que sale del horno.

Las especies metálicas que se volatilizan en el horno salen con el oxígeno que no ha reaccionado y con el dióxido de carbono formando una corriente gaseosa.

Antes de pasar a la cámara de combustión secundaria se separa dicha corriente gaseosa de la escoria fundida que se retira del proceso.

Los gases libres de escoria se vuelven a quemar, esta vez utilizando aire como comburente, en la cámara de combustión. La corriente gaseosa generada está formada por óxidos metálicos, dióxido de carbono, vapor de agua, trióxido de azufre y óxidos de nitrógeno.

Con el fin de enfriar la corriente gaseosa y de recoger los óxidos metálicos contenidos en ella, se diseña el sistema de recuperación del producto oxidado. Este sistema suele estar compuesto por un intercambiador de calor y un filtro de mangas **[US EPA, 1991]**.

#### 2.2.1.5 Proceso Waelz

Dada la importancia del proceso Waelz y que el producto obtenido en dicho proceso es la materia prima utilizada en la investigación en la que se basa esta Tesis Doctoral, la descripción de dicho proceso se recoge de manera detallada e independiente en el apartado 2.2.2 de este capítulo.

### 2.2.2 Proceso Waelz

La primera patente del proceso Waelz fue registrada en 1923 (DRP nº 473016) por la Fried Krupp Grusonwerk A. G., en Alemania, comenzando a funcionar la primera planta en 1925 en Lunen (Alemania).

El proceso Waelz se fundamenta principalmente en el tratamiento de los polvos de acería en un horno rotativo, denominado horno Waelz, en el que se producen las reacciones de oxidación – reducción necesarias para separar los metales pesados, fundamentalmente zinc y plomo, que son reoxidados formando el óxido Waelz.

El resto de los elementos presentes en los polvos de acería, principalmente óxidos de hierro, cal y sílice, dan lugar a escorias inertes no ecotóxicas. Éstas, una vez transformadas, constituyen un subproducto denominado *Ferrosita*<sup>®</sup>, con diversas aplicaciones, por ejemplo, como árido natural y material de relleno en la industria de la construcción [**DIA Befesa Zinc ASER, 2007**].

#### 2.2.2.1 Descripción del proceso Waelz

La materia prima utilizada en el proceso Waelz está compuesta básicamente por polvos de acería. Según su composición puede ser necesario añadir aditivos como cal o arena para variar la viscosidad de la carga. Esto se realiza con el fin de lograr un buen movimiento rotativo de la carga dentro del horno. Los materiales finos deben ser peletizados antes de introducirse en el horno para evitar que el gas de salida arrastre grandes cantidades de polvo, lo que sería perjudicial para la calidad del óxido Waelz.

En la figura 10 se representa un esquema de la planta de producción de óxido Waelz que se encuentra en Asúa (Bizkaia) perteneciente a Befesa Zinc ASER S. A.

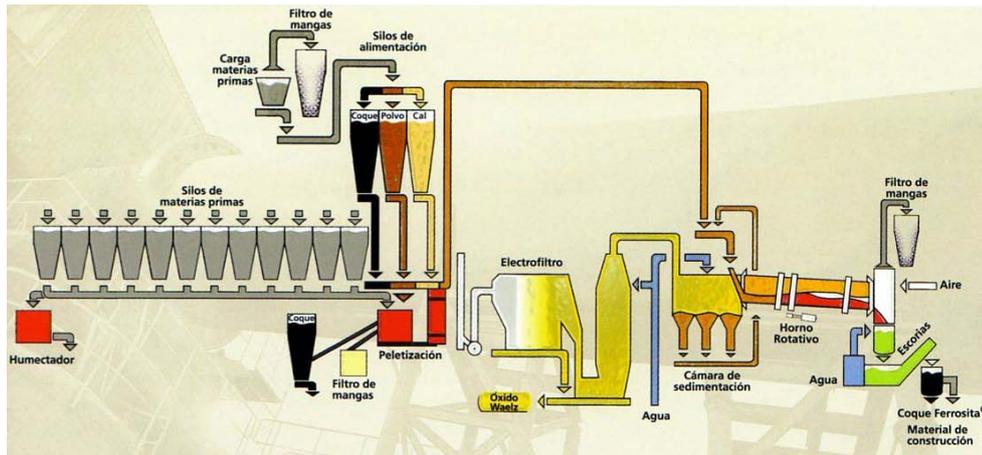


Figura 10: Esquema de la planta de producción de óxido Waelz de Befesa Zinc ASER  
[DIA Befesa Zinc ASER, 2007]

Los polvos de acería se alimentan junto con un 25 – 40 % de polvo de coque [de Goicoechea y Gandiaga, 1996] que actúa como precursor del agente reductor. Antes de realizar la alimentación, hay que asegurarse de que se trata de una alimentación controlada y de que la materia prima es uniforme tanto desde el punto de vista físico como químico. Si no fuera así, podría producirse una segregación del material durante su paso por el horno. Además, de esta manera se asegura un perfecto funcionamiento del horno y una calidad de producto uniforme. El tiempo de retención de los materiales dentro del horno es de aproximadamente 5 horas.

El horno se puede dividir en dos zonas:

- La primera corresponde a los materiales cargados conteniendo zinc y coque, a esta zona se le denomina zona de carga, y en ella predominan condiciones reductoras.
- La segunda zona es el espacio libre del horno donde predominan las condiciones oxidantes con el fin de que el zinc forme partículas de óxido.

La temperatura se controla mediante la regulación del caudal de aire que se introduce a contracorriente con respecto al flujo de material. El monóxido de carbono y el zinc metálico se oxidan en el espacio libre del horno, lográndose temperaturas de hasta 1250 °C [de Goicoechea y Gandiaga, 1996]. La separación necesaria entre los dos espacios, el de carga de material y el espacio libre sobre él, queda asegurada por la presencia de los

vapores de zinc y del monóxido de carbono que procede de la carga. La secuencia de las reacciones se asegura introduciendo un exceso del agente reductor sólido que puede ser recuperado en alto grado. Este exceso de agente reductor sirve al mismo tiempo para ahuecar la carga contrarrestando la formación de depósitos y aglomerados.

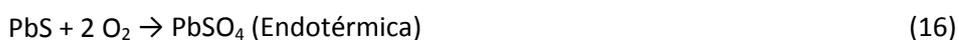
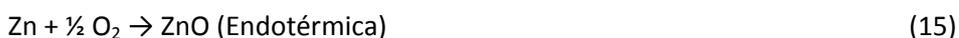
Para mantener las condiciones reductoras en la carga se disminuye la sección transversal del horno rotativo en el extremo de la descarga. Esto conduce a un aumento gradual del grado de relleno desde la entrada hacia la salida del horno y a una estabilización de las condiciones de operación y de los resultados. Los diferentes espesores del lecho corresponden a requerimientos básicos del proceso. En la zona de entrada, que cuenta con un espesor de lecho reducido, el material se seca rápidamente y se calienta hasta alcanzar la temperatura de reducción, en la zona baja del horno se produce un aumento del espesor del lecho debido a la inclinación del horno, con el consecuente aumento de temperatura, lográndose así una mejora de las condiciones de reducción posterior.

Dentro de la carga tienen lugar las reacciones (12)-(14):



En el proceso Waelz, la volatilización del plomo se efectúa principalmente como sulfuro de plomo, ya que su presión de vapor es la mayor de todos los compuestos, a excepción del cloruro de plomo.

Vapores de zinc, sulfuro de plomo y monóxido de carbono escapan de la zona de carga del material y se queman con un exceso de aire en la atmósfera oxidante del espacio libre del horno, convirtiéndose en óxido de zinc, sulfato de plomo y dióxido de carbono a través de las reacciones (12), (15) y (16).



Las reacciones endotérmicas en el lecho del material requieren aproximadamente solo un 50 % del calor generado por las reacciones exotérmicas en el espacio del gas libre.

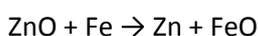
El consumo total de calor en el proceso Waelz debe ser atribuido principalmente a la evaporación de agua, a la reducción de hierro, a la volatilización de zinc y plomo, a las pérdidas de calor de radiación del horno, y a las pérdidas de calor sensible y latente de los gases de salida y de la escoria.

Dado su origen en la fase gas, el óxido de zinc se produce en forma muy fina, y sale del horno arrastrado por los gases de salida. Otros metales y compuestos volatilizables contenidos en el material alimentado se incorporan al óxido Waelz. Los polvos, a unos 650 ° C, se separan en una cámara de sedimentación de la corriente gaseosa que sale del horno. Seguidamente, en una torre de acondicionamiento de gases, se lava la corriente que contiene el polvo hasta reducir la temperatura hasta unos 350 ° C, reteniéndose al mismo tiempo cierta cantidad de óxido Waelz por humectación. Después de la humectación, se alimenta la corriente gaseosa, en condiciones de temperatura adecuada y con una menor carga de polvo, al electrofiltro donde termina de recogerse todo el óxido Waelz suspendido por la acción de un campo eléctrico.

Aproximadamente el 20 % del óxido se recoge en la base de la torre de enfriamiento, el resto se recoge en el electrofiltro. El contenido en óxidos metálicos tiene un promedio del 50 – 65 % en zinc y del 8 – 12 % en plomo. El óxido Waelz formado pasa a la planta de briqueteado, donde se transforma primero en pellets y luego, en algunos casos, en briquetas.

Los metales no volátiles contenidos en la carga, como el hierro, el cobre, el níquel, el cobalto o el molibdeno, están total o parcialmente reducidos y pueden recuperarse de la escoria.

Los óxidos de hierro contenidos en el material alimentado al horno Waelz pueden contener proporciones significativas de zinc metálico, ya que hasta una temperatura determinada la estabilidad termodinámica del óxido de zinc es superior a la del óxido ferroso y, por encima de esta temperatura, el hierro metálico es capaz de reducir el óxido de zinc de acuerdo con la siguiente reacción:



La técnica aplicada en el horno Waelz consiste en hacer funcionar el horno en régimen parcialmente estrangulado. Para ello, se ajusta la soplante de aire de entrada de modo que se eviten fugas de gas en la cabeza del horno. Un exceso de aire, o cantidad de carga insuficiente, conlleva problemas derivados de la aparición de incrustaciones en las paredes del horno, provocando pérdidas de material refractario y las consiguientes grietas. Con el caudal de aire estrictamente necesario sólo se encontrará aire rico en oxígeno en la parte baja del horno. El oxígeno se consume gradualmente de tal manera que el aire que llega a la parte posterior del horno tendrá un bajo contenido en oxígeno y por lo tanto una reactividad reducida, produciéndose en esta zona el secado y calentamiento de la carga previo a la reacción propiamente dicha, que tendrá lugar en la parte baja del horno.

#### 2.2.2.2 El óxido Waelz

El óxido Waelz es una mezcla de varios compuestos, predominando la presencia de un óxido mixto de zinc y plomo, la concentración de zinc supera el 50 % en masa de su composición, ver tabla 5. La composición en especies metálicas de dicho óxido Waelz se recoge en la tabla 5 y se determinó al analizarlo mediante espectroscopía de plasma inducido (ICP).

Aunque la principal especie metálica presente en el óxido Waelz es el zinc, de ahí el interés que despierta su recuperación, otras especies metálicas como el plomo y el hierro se encuentran en concentraciones considerables, ver tabla 5.

Elemento	% en peso
Cobre	0,39
Níquel	0,15
Cadmio	0,20
Hierro	2,03
Plomo	14,07
Zinc	54,75
Manganeso	0,17
Estaño	0,13
Cromo	0,02

Tabla 5: Concentración de especies metálicas en el óxido Waelz (medidas realizadas mediante ICP)

Se produce como un compuesto pulverulento de tono marrón – grisáceo, ver figura 11, con un tamaño de partícula de entorno a  $d_{50} = 5 \mu\text{m}$  [de Goicoechea y Gandiaga, 1996].



Figura 11: Óxido Waelz

Con el fin de estudiar la estructura cristalina en la que se encuentran presentes estas especies metálicas, así como las especies no metálicas, indetectables en los análisis

mediante ICP, se analizó el óxido Waelz mediante difracción de rayos X, los resultados obtenidos en estos análisis se recogen en la tabla 6, el difractograma correspondiente se muestra en la figura 12.

Especie cristalina	Composición (% másico)
ZnO	72
KCl	9
$(\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})\text{Fe}_2\text{O}_4$	1
$\text{CaCO}_3$	2
$\text{K}_{7.7}\text{Na}_{0.3}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{ClO}_4)_2$	4
$\text{Pb}_2\text{OFCI}$	2
$\text{CuS}_2$	4
$\text{ZnPS}_3$	4
$\text{ZnPbF}_6$	2

Tabla 6: Composición del óxido Waelz determinada mediante difracción de rayos X

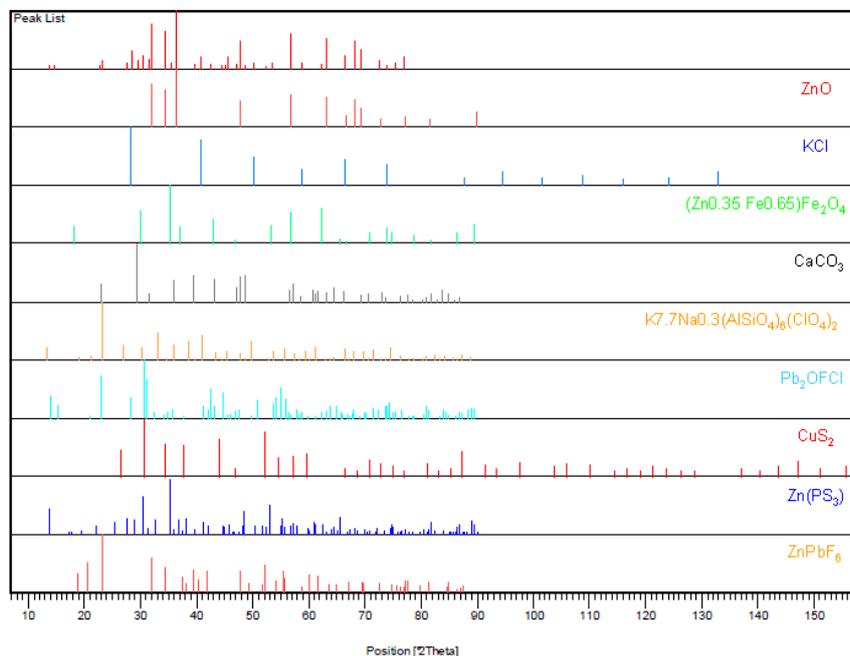


Figura 12: Difractograma correspondiente al óxido Waelz

Se observa como la mayor parte del óxido Waelz, hasta más del 70 %, está formado por óxido de zinc. Aunque dicho óxido de zinc es la principal estructura cristalina en la que se encuentra el zinc, éste también está presente en otras estructuras tales como las ferritas

de zinc. El hecho de que el óxido Waelz se obtenga a partir de procesos en los que se utilizan polvos de acería como materia prima explica la presencia de cristales con contenido en azufre, como el  $\text{CuS}_2$  o  $\text{ZnPS}_3$ , como consecuencia del azufre contenido en los polvos de acería. Además del azufre, otras especies cristalinas como  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{CaF}_2$  deben su presencia a su adición en las acerías eléctricas [Ma, 2006].

El óxido Waelz es un producto con una composición muy heterogénea dada la gran diversidad de estructuras observada en la imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido, ver figura 13. Las zonas más claras corresponden a las estructuras de mayor peso molecular, en este caso las correspondientes a las especies que contienen plomo, mientras que las grisáceas se tratan, principalmente, de óxido de zinc.

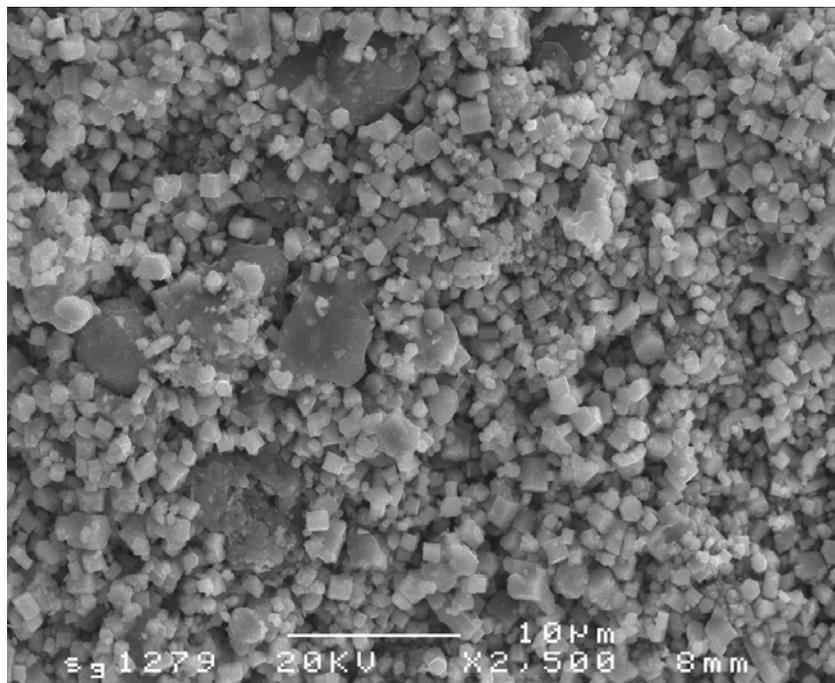


Figura 13: Imagen de la composición del óxido Waelz obtenida mediante SEM

El contenido en cloruros en el óxido Waelz es tan elevado que puede provocar serios problemas de operación. Esto sucede principalmente cuando el óxido Waelz se utiliza para obtener lejías que se alimentan a procesos electrolíticos, ya que el cloro limita notablemente el tiempo de vida útil de los electrodos. Por ello, al óxido Waelz se le somete a una etapa de lavado en la que se elimina la mayor parte de los cloruros en él contenidos. Dicho lavado se lleva a cabo mediante una doble etapa de lixiviación que se describe a continuación.

### 2.2.2.3 Descripción del proceso de doble lixiviación

Tras la mencionada doble etapa de lixiviación, utilizando una lejía de bicarbonato sódico como agente lixivante, con su correspondiente filtrado y decantación, el óxido Waelz se hace pasar por una etapa de secado, en la que utilizando gas natural como combustible se consigue un óxido denominado óxido Waelz doblemente lavado, DLWO (Double leached Waelz Oxide).

En esta lixiviación se consigue eliminar más del 95 % de los cloruros contenidos en el óxido Waelz, produciendo así un óxido Waelz depurado apto para su utilización como materia prima, previa mezcla con otras para ajustar sus características y que cumpla los requerimientos correspondientes, en el proceso de electrólisis.

En la figura 14 se muestra un esquema de la planta de lixiviación utilizada en Befesa Zinc – ASER, Asúa – Erandio (Bizkaia).

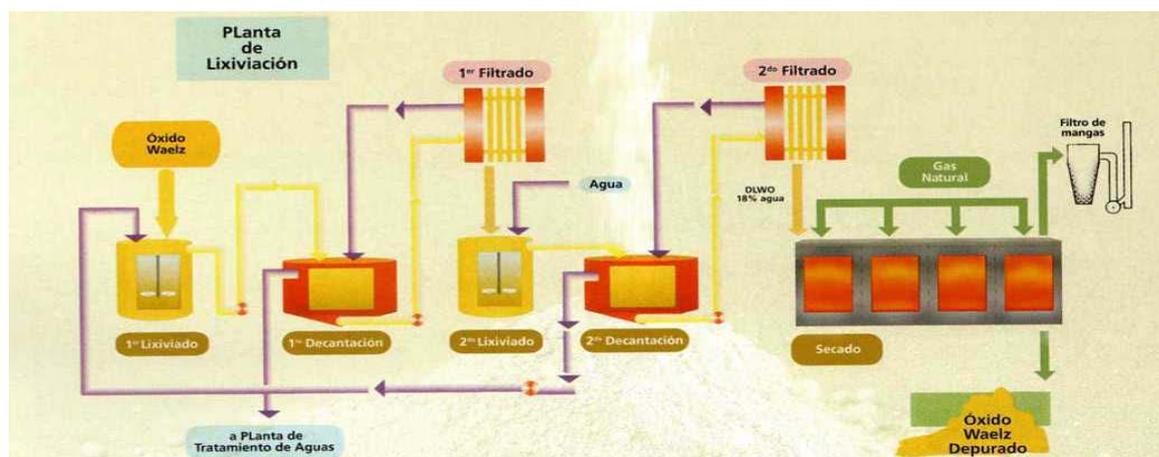


Figura 14: Esquema del proceso de doble lixiviación de Befesa Zinc ASER

[DIA Befesa Zinc ASER, 2007]

### 2.2.2.4 El óxido Waelz doblemente lixiviado

De la misma manera que se realizó con el óxido Waelz, el óxido Waelz doblemente lixiviado fue caracterizado mediante diversas técnicas analíticas con el fin de conocer la concentración de las diversas especies metálicas presentes en él así como el tipo y la morfología de las estructuras cristalinas que lo forman.

Al igual que en el óxido Waelz, la principal especie metálica presente en el óxido Waelz doblemente lixiviado es el zinc. Comparando las composiciones de ambos se observa como la concentración de zinc aumenta al realizar la doble etapa de lixiviación, disminuyendo la concentración del resto de las impurezas metálicas, ver tabla 7.

Elemento	% en peso
Cobre	0,17
Níquel	0,00
Cadmio	0,16
Hierro	2,17
Plomo	6,47
Zinc	64,77
Manganeso	0,28
Estaño	0,05
Cromo	0,03

Tabla 7: Concentración de especies metálicas en el óxido Waelz doblemente lixiviado  
(medidas realizadas mediante ICP)

Comparando el aspecto del óxido Waelz doblemente lixiviado con el del óxido Waelz se observa que es más oscuro y que, además, el tamaño de partícula es mayor. En la figura 15 se muestra una imagen del óxido Waelz doblemente lixiviado.



Figura 15: Óxido Waelz doblemente lixiviado

Con el fin de estudiar la estructura cristalina en la que se encuentran presentes estas especies metálicas, así como las especies no metálicas, indetectables en los análisis mediante ICP, se analizó el óxido Waelz doblemente lixiviado mediante difracción de rayos X, los resultados obtenidos en estos análisis se recogen en la tabla 8, el difractograma correspondiente se muestra en la figura 16.

Especie cristalina	Composición (% másico)
ZnO	83
PbCO <sub>3</sub>	2
(Zn <sub>0.35</sub> Fe <sub>0.65</sub> )Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5
CaCO <sub>3</sub>	5
CaF <sub>2</sub>	4

Tabla 8: Composición del óxido Waelz doblemente lixiviado determinada mediante difracción de rayos X

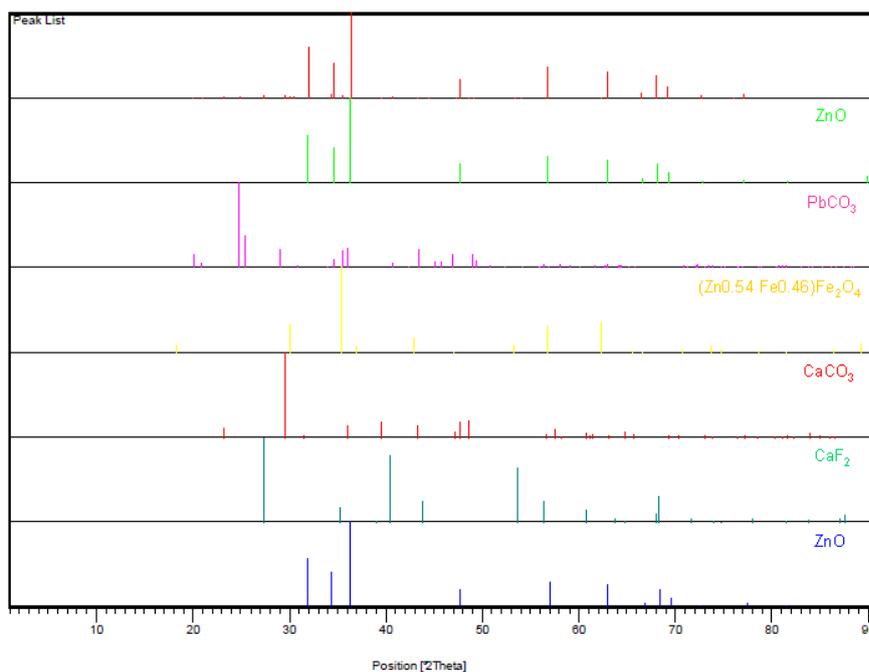


Figura 16: Difractograma correspondiente al óxido Waelz doblemente lixiviado

Comparada con la del óxido Waelz, la composición del óxido Waelz doblemente lixiviado es mucho menos compleja, el número de estructuras cristalinas presentes es menor. De igual manera a lo observado en los resultados obtenidos en los análisis mediante ICP, se observa como la concentración de zinc aumenta al realizar la doble etapa de lixiviación. El resto de estructuras cristalinas detectadas en las que el zinc está presente corresponden a las ferritas de zinc, muy difíciles de descomponer a temperatura ambiente en una lixiviación en la que se utiliza una disolución de bicarbonato sódico como agente lixiviante.

Al igual que el óxido Waelz, el óxido Waelz doblemente lixiviado es un producto con una composición muy heterogénea dada la gran diversidad de estructuras observada en la imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido, ver figura 17. Las zonas más claras corresponden a las estructuras de mayor peso molecular, en este caso las correspondientes a las especies que contienen plomo, mientras que las grisáceas se tratan, principalmente, de óxido de zinc.

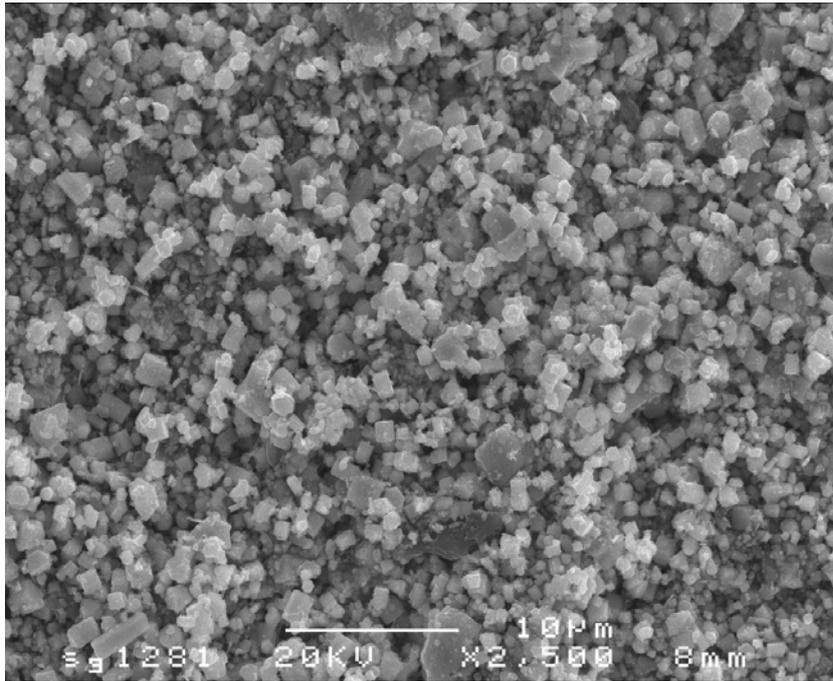


Figura 17: Imagen del óxido Waelz doblemente lixiviado obtenida mediante SEM

El contenido en cloruros del óxido Waelz doblemente lixiviado es mucho menor que el del óxido Waelz. Es por ello por lo que es este producto el que se utiliza como una de las materias primas alimentadas a procesos electrolíticos.

### 2.2.3 Procesos hidrometalúrgicos

En general, cualquier proceso hidrometalúrgico está constituido por las siguientes tres etapas: 1) una etapa de lixiviación en la que se produce el ataque químico en fase acuosa del metal que se desea recuperar, 2) una o varias etapas de purificación, mediante las que se pretende retirar determinadas impurezas de la disolución antes de que ésta sea sometida a la etapa de precipitación, y 3) una etapa de precipitación que se utiliza para separar el metal valioso de la disolución.

A continuación se describen con mayor nivel de detalle estas tres etapas.

### 2.2.3.1 Etapa de lixiviación

La etapa de lixiviación es la base de los procesos hidrometalúrgicos. Éstos se clasifican en función del carácter ácido, neutro o básico de la lejía lixivante utilizada en esta etapa.

#### a) Lixiviación de carácter ácido

Dentro de las lixivaciones de carácter ácido las más comunes son aquellas en las que se emplea una disolución de ácido sulfúrico o clorhídrico como agente lixivante [Ballester, 2000]. En este apartado se detallan las principales características de ambas lixivaciones.

LIXIVIACIÓN CON  $H_2SO_4$ : La lixiviación de concentrados de zinc con disoluciones de ácido sulfúrico se puede utilizar para obtener lejías de sulfato de zinc con el fin de obtener zinc metálico mediante un proceso electrolítico, o bien para obtener uno de los compuestos de zinc, como pueden ser ZnO o  $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ , mediante las etapas de acabado que se precisen [Barakat, 2006].

Las principales ventajas que presenta este tipo de lixiviación son:

- 1) El gran porcentaje de zinc que se consigue recuperar, en ocasiones de hasta el 90 % [Ramachandran, 2004].
- 2) La gran selectividad que presenta la lixiviación del zinc con respecto a la del plomo [Baik, 2000] dada la baja solubilidad de este último en medio sulfúrico,  $K_{PS} = 1,58 \cdot 10^{-8}$  [Burriel, 2003].
- 3) La baja influencia que tiene la temperatura sobre la lixiviación de zinc [Havlik, 2006].
- 4) A temperaturas [Asadi, 1997] y concentraciones de la disolución ácida bajas [Havlik, 2006], la cantidad de hierro que se lixivia aumenta considerablemente. Las limitaciones existentes a la hora de lixiviar plomo y hierro a temperatura ambiente son positivas ya que, de esta manera, la cantidad de estas especies que se debe

eliminar en las etapas de purificación de la lejía es menor, simplificando dichas etapas de purificación.

El mayor problema existente en la lixiviación de zinc es la presencia de especies ferríticas, del tipo  $ZnFe_2O_4$ , en los concentrados o residuos industriales a tratar. Aunque el contenido de dichas especies en los polvos de acería puede llegar a ser de hasta el 50 % [Leclerc, 2003], la mayor parte de ellas se descomponen al aplicarles las altas temperaturas a las que se opera en el horno Waelz. A pesar de ello, tanto el óxido Waelz como el resto de productos obtenidos en procesos pirometalúrgicos pueden contener cantidades significativas de ferritas que limitan la lixiviación de zinc de manera considerable. Con el fin de provocar la descomposición de las ferritas remanentes en el compuesto a tratar hidrometalúrgicamente, se suelen llevar a cabo lixivaciones con disoluciones concentradas de ácido sulfúrico a presiones y temperaturas elevadas [Kurama, 2003], [Deniz, 2004].

Además de la lixiviación sulfúrica tradicional existen algunas alternativas como inyectar  $SO_2$  durante la etapa de lixiviación, práctica mediante la cual se consigue mejorar el rendimiento de lixiviación de zinc [Avraamides, 2006].

En los últimos años se ha investigado la recuperación de zinc mediante la utilización de sistemas de extracción líquido-líquido. Se trata de utilizar un sistema de extracción en contracorriente del zinc contenido en disoluciones de ácido sulfúrico. Para ello los disolventes estudiados han sido el Cyanex 272 y el DEHPA [Gotfryd, 2004], [Pereira, 2006].

LIXIVIACIÓN CON HCl: Las principales aplicaciones de las lixivaciones ácidas en medio clorhídrico son la obtención de cloruro de zinc y de óxido de zinc después de las etapas de purificación y acabado necesarias. A pesar de que el tratamiento de este tipo de lejías mediante electrólisis es factible, no es recomendable ya que los cloruros contenidos en ellas deben ser retirados de la disolución, ya que disminuyen considerablemente el tiempo de vida útil de los electrodos [de Goicoechea y Gandiaga, 1996]. Para llevar a cabo dicha eliminación de cloruros, con el fin de tratar la lejía electrolíticamente, el proceso más común es la utilización de un sistema de intercambio iónico [Baik, 2000].

Las principales ventajas que presenta este tipo de lixiviación son las siguientes:

1) La lixiviación de zinc se ve claramente favorecida por la formación de especies iónicas complejas formadas en la reacción entre las especies metálicas presentes en el concentrado de zinc y los cloruros **[Havlik, 2006]**. Dicha formación de complejos iónicos tiene el inconveniente de que también aumenta el porcentaje de lixiviación del resto de especies metálicas que forman complejos iónicos con los cloruros, tales como el cobre, el cadmio o el plomo **[Baik, 2000]**.

2) La cantidad de hierro que se lixivia en medio clorhídrico es notablemente inferior a la que se lixivia en medio sulfúrico **[Baik, 2000]**.

Al igual que en el caso en el que se utilizan lejías sulfúricas como agentes lixiviantes, la presencia de ferritas de zinc es una de las limitaciones más importantes que se encuentran a la hora de maximizar la lixiviación de zinc. En este caso, además de la operación a altas temperaturas, concentraciones y presiones, se ha estudiado la posibilidad de tratar el concentrado de zinc con una disolución de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con el fin de obtener  $\text{ZnCl}_2$  **[Leclerc, 2003]**. El gran inconveniente asociado a esta alternativa es que para descomponer las ferritas de zinc es necesario utilizar cantidades enormes de cloruro férrico hexahidratado **[Leclerc, 2002]**, lo cual compromete la viabilidad económica de este proceso.

De manera análoga a lo comentado en el caso de la lixiviación sulfúrica, se han estudiado sistemas de extracción líquido-líquido con el fin de recuperar el zinc presente en lejías clorhídricas. En este caso los agentes químicos utilizados son Cyanex 923 apoyado en un sistema de membranas **[Kirschling, 2001]**, así como trifenilfosfito (TTP) y tributilfosfito (TBP) **[Baba, 2004]**.

b) Lixiviación de carácter neutro

Los resultados obtenidos, en lo que a la lixiviación de zinc se refiere, en los diversos ensayos realizados utilizando lejías de carácter neutro para lixiviar concentrados y residuos industriales con alto contenido en zinc son claramente inferiores a los obtenidos en medio ácido y básico. Como ejemplo, al utilizar agua como agente lixivante, la cantidad de zinc que se consigue lixiviar es menor al 20 % **[Ruçen, 2007]**.

Por ello, las vías más utilizadas para recuperar zinc se basan en lixiviaciones ácidas o básicas.

c) Lixiviación de carácter básico

En los últimos años se han desarrollado varios procesos de recuperación de zinc que se basan en lixiviaciones de carácter básico. Las lejías lixiviantes más utilizadas son aquellas formadas por disoluciones de:  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  y, en algunos casos, mezclas de éstas [Saleh, 2004]. Aunque los porcentajes de lixiviación de zinc suelen ser considerables, no son tan elevados como los obtenidos mediante vía ácida [Kinoshita, 2005].

LIXIVIACIÓN CON NaOH: La principal utilidad de los procesos basados en lixiviaciones que utilizan disoluciones de hidróxido sódico como agente lixivante es la obtención de óxido de zinc [Ohran, 2005].

La ventaja más destacada de este tipo de lixiviaciones es que apenas se lixivian el hierro y el calcio, lo cual facilita la purificación del zinc [Ohran, 2005].

Llevando a cabo lixiviaciones convencionales en las que se utilizan disoluciones de  $\text{NaOH}$  de diferentes concentraciones, no se consigue lixiviar más del 40 % del zinc presente en el concentrado o residuo industrial con alto contenido de zinc [Youcai, 2000].

En los últimos años, con el fin de mejorar el rendimiento de lixiviación de zinc, se han estudiado diversas alternativas. En la investigación recogida en [Dutra, 2005] se llega a la conclusión de que ni las lixiviaciones a presiones superiores a la atmosférica ni la aplicación de microondas y/o ultrasonidos durante la etapa de lixiviación mejoran de manera apreciable dicho rendimiento de lixiviación. En cambio, en [Youcai, 2000] se recogen dos alternativas que sí consiguen aumentar el rendimiento de lixiviación de zinc con disoluciones de  $\text{NaOH}$ . La primera de ellas consiste en hidrolizar el concentrado de zinc y posteriormente fundirlo con  $\text{NaOH}$ , de esta manera se consigue aumentar la lixiviación de zinc hasta un 95 %. La segunda alternativa consiste en fundir directamente el concentrado de zinc con  $\text{NaOH}$ , sin la etapa previa

de hidrólisis, de esta forma el rendimiento de lixiviación de zinc es de aproximadamente el 65 %.

LIXIVIACIÓN CON AMONÍACO Y SUS DERIVADOS: La utilización más común de este tipo de lejías es la obtención de óxido de zinc. Para ello, lo más habitual es la utilización de una disolución de carbonato amónico como agente lixivante, en este proceso se alcanzan porcentajes de lixiviación de zinc próximos al 45 % **[Ruiz, 2007]**. Para incrementar la recuperación de zinc, íntimamente ligada al pH de la disolución, se ha estudiado la posibilidad de añadir amoníaco comercial a la disolución de carbonato amónico, de esta manera se han conseguido lixivaciones de zinc superiores al 75 % **[Núñez, 2005]**.

Una de las mayores ventajas que presenta este tipo de lixiviación es la dificultad para lixiviar hierro y plomo, dos de las impurezas principales del zinc en los polvos de acería, lo cual facilita el ulterior proceso de purificación de la lejía **[Meseguer, 1997]**.

#### 2.2.3.2 Etapas de purificación en procesos hidrometalúrgicos

Durante la etapa de lixiviación no sólo se consigue pasar a la lejía el zinc, sino que otras impurezas metálicas como el hierro, el plomo, el cadmio o el cobre también son lixiviadas. Por ello, previamente a las etapas de acabado, es necesario purificar la lejía con el fin de eliminar la máxima cantidad de las citadas impurezas.

Las etapas de purificación más comunes son la oxidación y la cementación **[Habashi, 1997]**.

En la etapa de oxidación el objetivo que se pretende principalmente es la eliminación del hierro. El hierro, tras la lixiviación, se encuentra básicamente como  $\text{Fe}^{2+}$  que, mediante la adición de un agente oxidante, se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  y precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Se ha estudiado la utilización de diferentes agentes oxidantes, siendo los principales el peróxido de hidrógeno **[Habashi, 1997]**, **[Baik, 2000]**, aire **[San Martín, 2003]**, bióxido de manganeso **[Koleini, 2004]** y una combinación de estos dos últimos **[Barakat, 2006]**. En todos estos casos se recomienda que el pH de oxidación se encuentre entre 4 y 5,5, ya que es preciso encontrar un equilibrio entre la oxidación (favorecida por pH bajos) y la precipitación del hidróxido férrico (favorecida por pH altos). Además de la utilización de los agentes oxidantes anteriormente citados, también se ha estudiado la eliminación de hierro mediante

hidrólisis, provocando su precipitación a un pH controlado próximo a 4. En esta operación se utiliza óxido de zinc como agente neutralizante **[Dvorak, 2004]**.

Una vez eliminado el hierro, se deben eliminar el resto de impurezas metálicas que contiene la lejía. Esto se consigue mediante una cementación en la que las impurezas metálicas se reducen mientras que el agente cementante se oxida, ver reacción (17). Las impurezas ya en su estado metálico se depositan sobre la superficie del agente cementante precipitando. El agente cementante más comúnmente utilizado es el polvo de zinc **[Baik, 2000]**, **[Lee, 2002]**, **[Dvorak, 2004]**, **[Barakat, 2006]**.



### 2.2.3.3 Etapas de acabado en procesos hidrometalúrgicos

En función del compuesto de zinc que se desee producir es preciso someter a la lejía purificada a una o varias etapas de acabado. A continuación se describen las principales etapas de acabado utilizadas con el fin de producir zinc metálico, óxido de zinc, sulfato de zinc en diferentes grados de hidratación y cloruro de zinc.

La principal etapa de acabado, por ser el zinc metálico el producto más demandado, es la electrólisis de lejías sulfúricas con alto contenido en zinc **[Barakat, 2006]**, **[Ramachandran, 2004]**. El proceso de electrólisis transcurre de manera similar al descrito en el apartado 1.7 de este documento, en el que se detalla el funcionamiento de un proceso electrolítico para la obtención de zinc a partir de una fuente de zinc primario, un mineral con alto contenido en zinc.

Para obtener el óxido de zinc a partir de una lejía purificada generada en la etapa de lixiviación existen dos posibilidades. La primera de ellas consiste en carbonatar una lejía amoniacal mediante borboteo de CO<sub>2</sub>. Como consecuencia de la disminución del pH provocada por el CO<sub>2</sub> se precipita el zinc en forma de ZnCO<sub>3</sub> que, mediante calcinación, se transforma en ZnO **[Meseguer, 1997]**, **[Núñez, 2005]**. La segunda alternativa, recomendada en el caso de lejías ácidas, consiste en adicionar NaOH o Ca(OH)<sub>2</sub> con el fin de provocar la precipitación del zinc como Zn(OH)<sub>2</sub>. A partir de ese hidróxido de zinc se produce ZnO también mediante calcinación **[Li, 2008]**.

La obtención de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  a partir de una lejía sulfúrica concentrada de zinc se lleva a cabo mediante evaporización a temperatura controlada. Continuando con el secado, a temperaturas superiores a  $30 \text{ }^\circ \text{C}$ , se obtiene  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , el sulfato de zinc de menor aplicación. A partir de este sulfato de zinc hexahidratado se puede producir  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mediante deshidratación térmica o deshidratación química utilizando etanol al 95 % (v/v) [Habashi, 1997].

La obtención de  $\text{ZnCl}_2$  a partir de una lejía clorhídrica se lleva a cabo mediante la deshidratación de la misma [Habashi, 1997]. Para eliminar totalmente la humedad que pueda permanecer en el sólido se recomienda llevar a cabo el secado a una temperatura ligeramente inferior a su temperatura de fusión,  $290 \text{ }^\circ \text{C}$  [Milne, 2000].

### 2.3 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE ZINC SECUNDARIO A PARTIR DE ÓXIDO WAEZ Y DE ÓXIDO WAEZ DOBLEMENTE LIXIVIADO

#### 2.3.1 Mercados tradicionales del óxido Waelz y del óxido Waelz doblemente lixiviado

##### 2.3.1.1 Proceso Imperial Smelting

A pesar de que el proceso Imperial Smelting supuso una revolución en la producción de zinc a escala industrial [RW5], hoy en día su utilización en la producción de zinc metálico es prácticamente testimonial dado que la mayor producción de este compuesto se lleva a cabo mediante procesos electrolíticos [RW15]. Esta tendencia a producir zinc mediante electrólisis también se ha hecho patente en lo que a la producción de zinc metálico a partir de óxido Waelz se refiere, más si cabe desde que se comenzó a utilizar el óxido Waelz doblemente lixiviado como materia prima para generar la lejía electrolítica. Aún así, se cree preciso describir con detalle el funcionamiento de este proceso ya que se trata de uno de los procesos principales utilizados a la hora de producir zinc metálico a partir de óxido Waelz.

El horno Imperial Smelting es un horno de soplado de fusión simultánea de zinc y plomo. La recuperación del zinc tiene lugar por rociado de plomo y se lleva a cabo en un

condensador situado en la salida de gases del horno. La recuperación del plomo se realiza en el fondo del horno, junto con la escoria. Este horno constituye el elemento principal de una planta integral de fundición de zinc y plomo.

A continuación se muestra un esquema del proceso Imperial Smelting, figura 18.

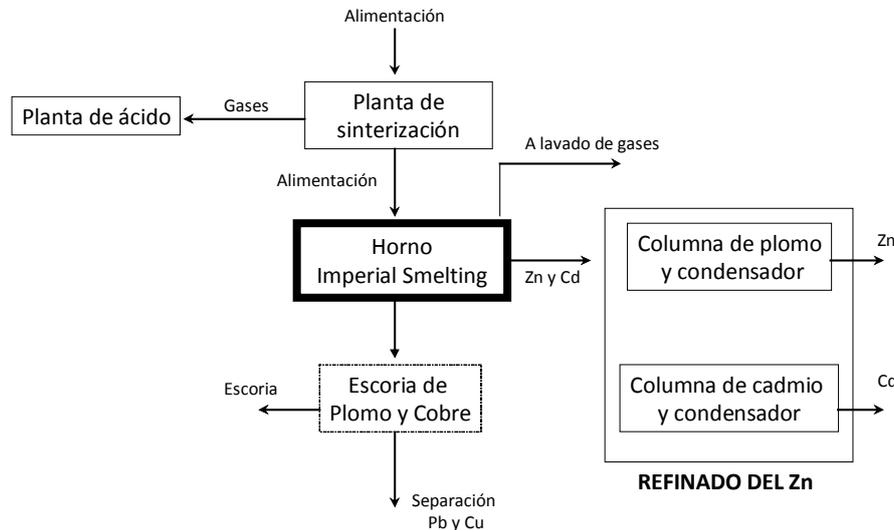


Figura 18: Esquema del proceso Imperial Smelting

Como se puede observar, el proceso consta de diferentes etapas que se comentan a continuación:

- Alimentación del horno: Hoy en día, los hornos Imperial Smelting se alimentan principalmente con óxido Waelz y otros concentrados de zinc y plomo, normalmente procedentes de material reciclado en forma de briquetas. Para asegurar una buena operación del proceso, la carga de óxido Waelz se ve limitada a un 10 – 15 % de la carga total del horno [Dutra, 2005].

Especial consideración se debe tener con la presencia de elementos halógenos (cloro y flúor), álcalis y cadmio. Los halógenos provocan graves problemas de corrosión, mientras que los compuestos de carácter básico provocan deposiciones en el conducto de salida de gases. El cadmio contamina el zinc producido y para evitarlo se suele disponer de un sistema de recuperación de cadmio.

- Etapa de sinterizado: Etapa en la que se genera una materia prima adecuada para ser alimentada al horno, que exige a la alimentación unas determinadas características de resistencia mecánica, dureza, composición química y porosidad. Después de acondicionar la materia prima, ésta se tuesta.
- Planta de producción de ácido sulfúrico: En esta etapa del proceso se consigue producir ácido sulfúrico a partir del dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>, que se libera en el sinterizado.
- Horno Imperial Smelting: Es la etapa principal del proceso. En él se produce zinc crudo y plomo Bullion. Además de la materia prima procedente del sinter, se alimenta coque recalentado a unos 800 ° C [Moore, 1990].

En la parte superior del horno, los óxidos de plomo se reducen con monóxido de carbono y la carga se calienta paulatinamente por encima de 1000 ° C [Habashi, 1997]. En el seno de la carga, el óxido de zinc reacciona con el monóxido de carbono y forma zinc metálico, Zn<sup>0</sup> en estado vapor, que es arrastrado por los gases del horno hacia el condensador. Una parte de este zinc metálico vuelve al horno en forma de óxido de zinc debido a la reacción reversible que sufre con el dióxido de carbono, aportando el calor generado con esta reacción a la carga descendente del horno.

Las reacciones más importantes que tienen lugar en el horno son las reacciones (18)-(20).



La ganga del material alimentado genera la escoria del proceso y se recoge junto con el plomo Bullion en el crisol del horno.

La escoria y el plomo se extraen de manera continua del fondo del horno y se separan en el antecrisol. La escoria, como consecuencia de su menor densidad, flota sobre el plomo fundido. El plomo se envía a una sección de refinado donde se eliminan las impurezas de cobre, oro y plata. Se separa una escoria de cobre y plomo, que se lixivia para recuperar el

cobre en forma de sulfato de cobre, fundiendo a continuación el plomo en forma de lingotes.

En la corriente de gases emergentes del horno, que contiene aproximadamente un 8 % de zinc y un 24 % de monóxido de carbono [de Goicoechea y Gandiaga, 1996], se introduce una corriente de aire para elevar su temperatura por encima de los 1000 ° C aproximadamente [Moore, 1990], antes de entrar en el condensador.

Una vez en el condensador, mediante riego de plomo a 550 ° C, se produce el enfriamiento rápido del gas y los vapores de zinc son absorbidos por las gotas de plomo. El plomo, que contiene aproximadamente un 2,4 % de zinc, se bombea a una artesa de enfriamiento, donde su temperatura desciende hasta unos 440 ° C, antes de ser retornado al condensador de plomo [Habashi, 1997]. Con este enfriamiento se consigue reducir la solubilidad del zinc al 2,1 %. El exceso de zinc se separa y flota en la superficie del plomo líquido, de donde se recoge continuamente mediante un dispositivo desviador.

El zinc obtenido tiene una pureza del 98,5 % [Habashi, 1997] y se envía a refino o a fusión para transformarlo en lingotes.

El retorno del óxido de zinc al horno a través del conducto que lo comunica con el condensador, genera problemas de incrustaciones en dicho conducto y en el propio condensador. Para evitar problemas de este tipo y para que no disminuya la efectividad del condensador se deben realizar limpiezas periódicas del sistema.

- Refinería de zinc: Dependiendo de la refinería considerada, se pueden obtener diferentes grados de zinc refinado.

El proceso de rectificación y de licuación en el refino se basa en la diferencia de los puntos de ebullición entre el zinc y las impurezas contenidas en él, ver tabla 9.

Elemento	Punto de ebullición (° C)
Cadmio	767
Zinc	907
Plomo	1610
Hierro	2625

Tabla 9: Punto de ebullición del zinc y de las principales impurezas contenidas en él  
**[de Goicoechea y Gandiaga, 1996]**

### 2.3.1.2 Procesos electrolíticos

Los procesos electrolíticos utilizados para la producción de zinc metálico a partir de lejías sulfúricas obtenidas al lixiviar óxido Waelz doblemente lixiviado son similares a los procesos electrolíticos descritos en el apartado 1.7 de este mismo documento.

### 2.3.2 Nuevos mercados para el óxido Waelz y el óxido Waelz doblemente lixiviado

Los dos procesos descritos anteriormente, el Proceso Imperial Smelting y la electrólisis, son los procesos industriales que más óxido Waelz, u óxido Waelz doblemente lixiviado, consumen como materias primas. Además de estos, existen otros procesos que han sido desarrollados o bien que se encuentran en fase experimental, entre los cuales se enmarca el proceso desarrollado y descrito en esta Tesis Doctoral.

Este nuevo proceso utiliza el óxido Waelz o el óxido Waelz doblemente lixiviado como materias primas para producir, hidrometalúrgicamente, zinc metálico o uno de los compuestos de zinc con mayor demanda comercial, como pueden ser el óxido de zinc, el cloruro de zinc o el sulfato de zinc en sus diferentes estados de hidratación.



## **CAPÍTULO III: INVESTIGACIÓN REALIZADA**



## 1. MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN

En este apartado se realiza una detallada descripción de los diferentes materiales y equipos de reacción, control y análisis que fueron necesarios para desarrollar los ensayos experimentales en los que se basa esta Tesis Doctoral.

### 1.1 ETAPA DE LIXIVIACIÓN

El montaje que se utilizó en la etapa de lixiviación está formado por los siguientes componentes: un reactor de vidrio en cuyo interior se encuentran unos baffles o deflectores para favorecer el contacto sólido-líquido, un sistema de agitación que combina agitación mecánica y magnética, un sistema de control de pH que, mediante la adición de la correspondiente disolución ácida, mantiene el pH constante a lo largo de la lixiviación, y una tapa de vidrio especialmente diseñada para permitir la entrada del agitador mecánico y de los electrodos de pH y temperatura, ver figura 19.

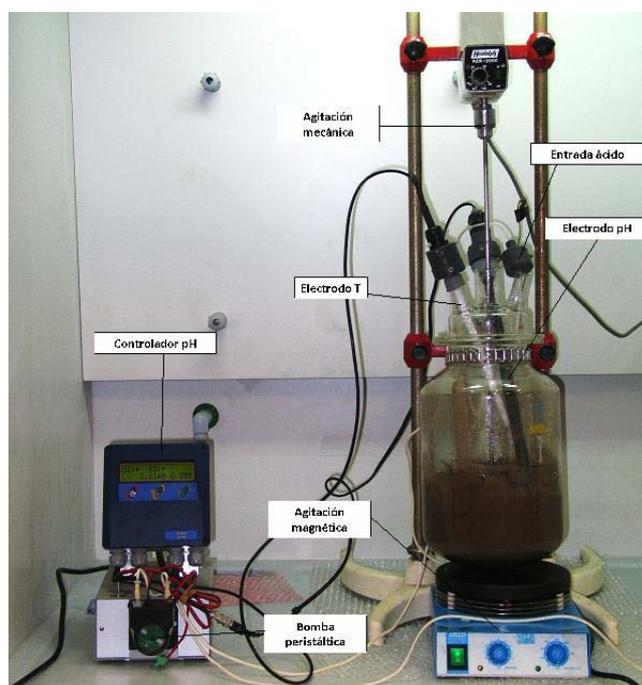


Figura 19: Montaje completo del sistema de lixiviación

### 1.1.1 Reactor de vidrio

En la lixiviación se utiliza un reactor de vidrio, ver figura 20, de 5 L de volumen. Se utiliza este material ya que es capaz de soportar, sin sufrir alteraciones, los ataques químicos, tanto los producidos por agentes ácidos como básicos.



Figura 20: Reactor de vidrio utilizado en la lixiviación

Las principales dimensiones de este recipiente se muestran en la figura 21.

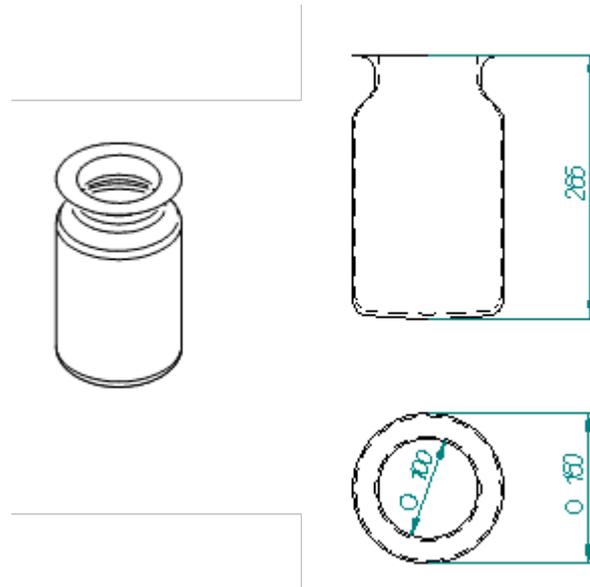


Figura 21: Principales dimensiones del reactor de vidrio

### 1.1.2 Deflectores

El objetivo que cumple el sistema de deflectores es romper el flujo de corriente permitiendo un mezclado más turbulento y, por lo tanto, un contacto más íntimo entre el sólido y la lejía lixivante.

El sistema de deflectores está formado por tres deflectores y otras tres piezas que actúan como soporte de éstos. Los deflectores, fabricados en PVC para minimizar el daño provocado por el ataque de agentes químicos, se colocan verticalmente en el interior del reactor a  $120^\circ$ , ver figura 22. Sus dimensiones son tales que coinciden perfectamente con la curvatura interior del reactor. Las sujeciones, también fabricadas en PVC, se colocan perpendicularmente a los deflectores con el fin de que actúen como soporte y unión entre ellos, ver figura 23.

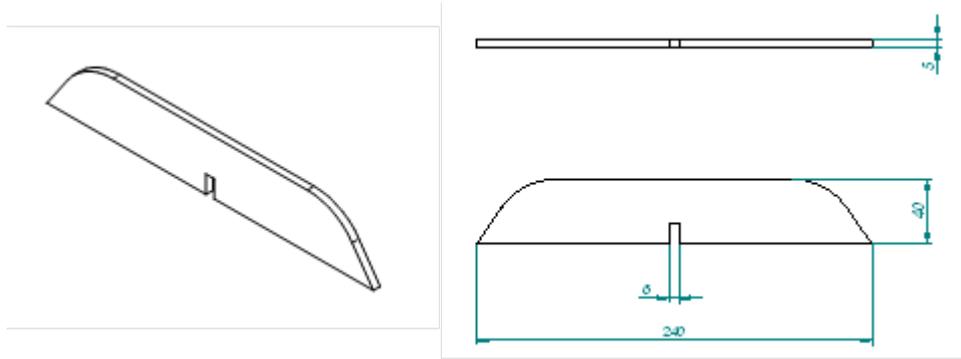


Figura 22: Plano de los deflectores utilizados en el reactor

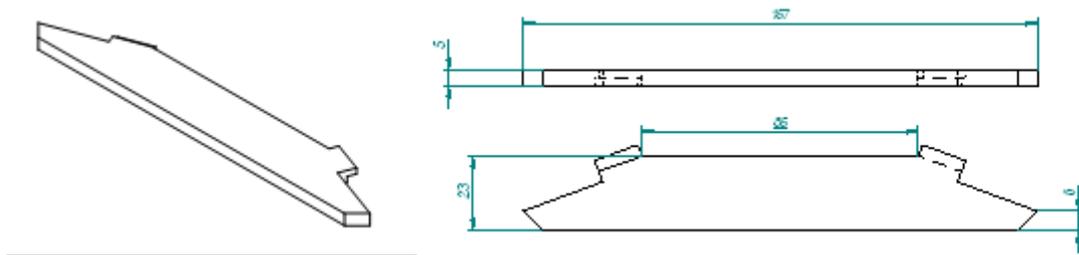


Figura 23: Plano de las sujeciones de los deflectores utilizados en el reactor

### 1.1.3 Tapa de vidrio del reactor

El reactor de vidrio dispone de una tapa fabricada en ese mismo material. La tapa del reactor posee cuatro bocas de entrada, dos de 29 mm y las otras dos de 13,7 mm de diámetro, ver figura 24.

A través de la entrada central se introduce el agitador mecánico, mientras que la otra entrada de 29 mm se utiliza para insertar el electrodo de pH. Por cada una de las bocas de menor tamaño se introducen la sonda de temperatura y el tubo mediante el cual se dosifica la disolución ácida utilizada para controlar el pH.

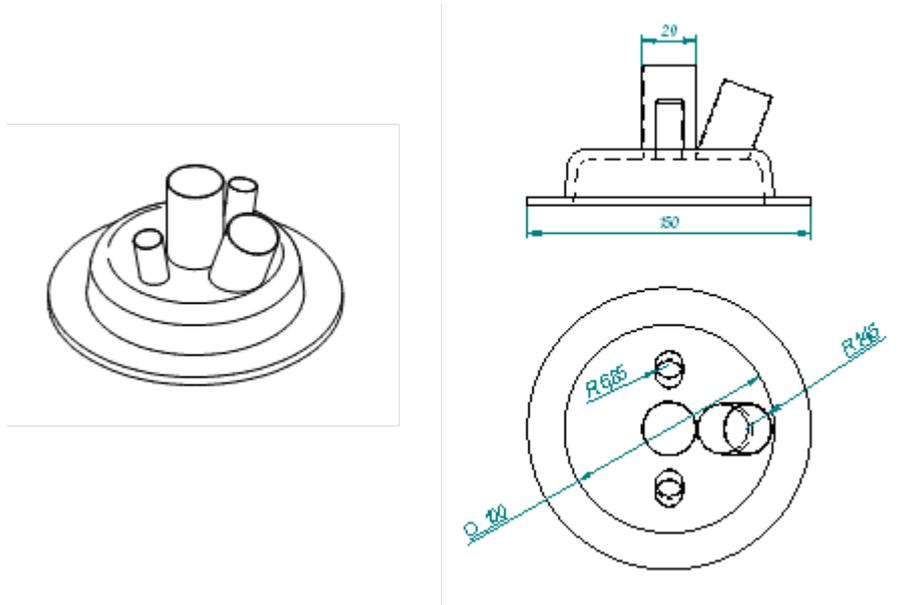


Figura 24: Plano de la tapa del reactor

#### 1.1.4 Sistema de agitación

El sistema de agitación utilizado en la lixiviación, ver figura 25, combina la agitación mecánica y la magnética. La agitación mecánica se lleva a cabo mediante un agitador en cuya parte inferior lleva colocado un disco levantador, rotor fijo, que es el encargado de iniciar la agitación poniendo en movimiento e incorporando al líquido todos los elementos sólidos que se encuentran en el fondo del reactor.

Además del disco levantador, el agitador dispone de cuatro paletas de mayores dimensiones cuyo objetivo es desplazar las partículas sólidas contra las paredes del reactor y mantener la agitación constante.

En la parte superior del agitador, a la altura hasta la que llega el líquido, se dispone de un disco móvil, las paletas del cual están colocadas con una inclinación de  $45^\circ$  de manera opuesta a las del disco levantador. La función principal de este disco móvil es evitar la formación de vórtices y redireccionar los sólidos nuevamente hacia la lejía.

El eje del agitador está conectado a un motor de agitación de la marca Heidolph modelo RZR-2000, capaz de alcanzar 700 rpm.

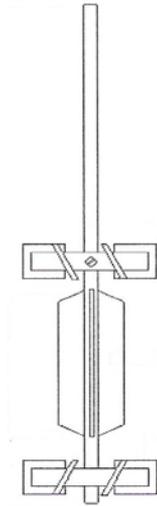


Figura 25: Sistema de palas de la agitación mecánica

En el fondo del reactor, con el fin de evitar la acumulación de sólidos por sedimentación, se dispone de un sistema de agitación magnética de la marca VELP Cientifica modelo ARED.

#### 1.1.5 Sistema de control del pH

El sistema utilizado para llevar a cabo el control del pH está formado por un medidor de pH con su correspondiente electrodo, una sonda de temperatura y una bomba peristáltica utilizada para adicionar la disolución ácida correspondiente.

El medidor de pH es un pH Analyzer TH-404 de la marca DIGIMED, ver figura 19. El rango de pH en el que mide es de 0-14 y lo hace con una resolución de 0,01 y una precisión relativa del 0,05 %.

El electrodo de pH utilizado es el recomendado por la marca para efectuar medidas en sistemas en los que puede haber sólidos en suspensión. Además, dicho electrodo, al igual que la sonda de temperatura, se encuentra recubierto por una capa de resina epoxídica para minimizar daños. El valor de la temperatura medido a través de la sonda se utiliza para corregir el valor del pH.

Por último, el sistema dispone de una bomba peristáltica, ver figura 26, activada mediante el controlador de pH, de manera que, cuando es necesario, se produce la adición automática de la disolución ácida correspondiente.

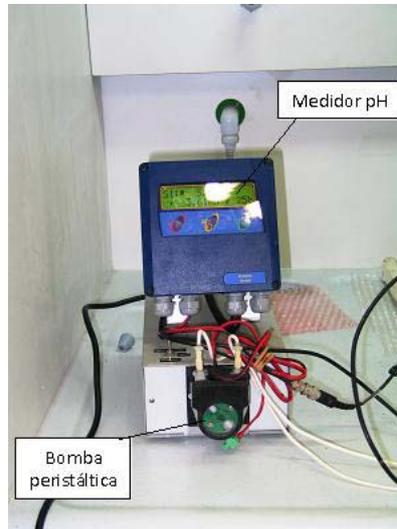


Figura 26: Sistema de control del pH

## 1.2 ETAPA DE OXIDACIÓN

El montaje utilizado en la etapa de oxidación, ver figura 27, es básicamente el mismo que el utilizado en la etapa de lixiviación.

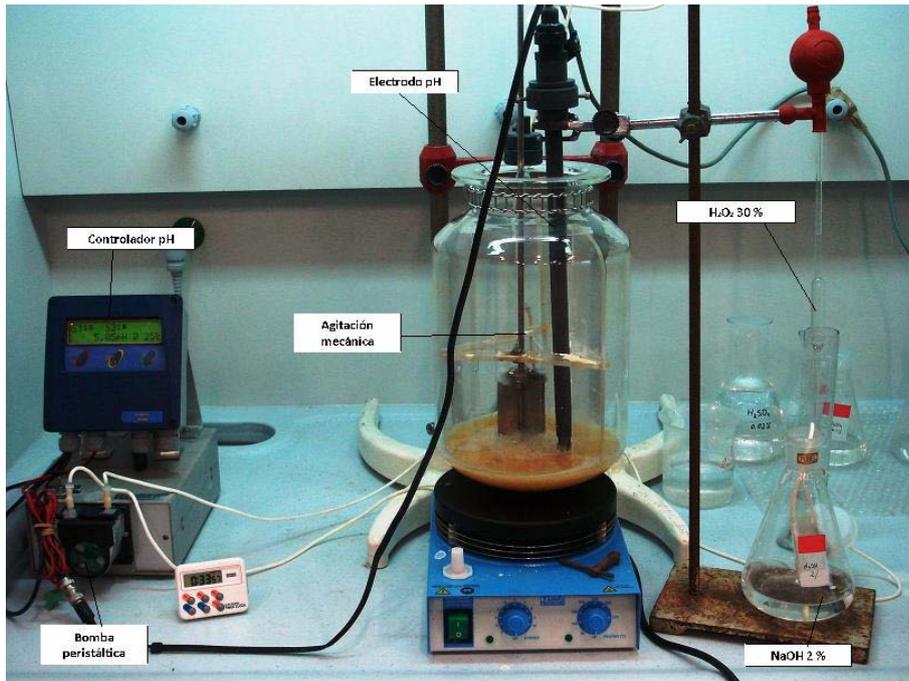


Figura 27: Montaje completo del sistema de oxidación

### 1.3 ETAPA DE CEMENTACIÓN

De la misma manera que en la etapa de oxidación, el montaje utilizado para llevar a cabo la cementación, ver figura 28, es el mismo que el utilizado en la lixiviación.

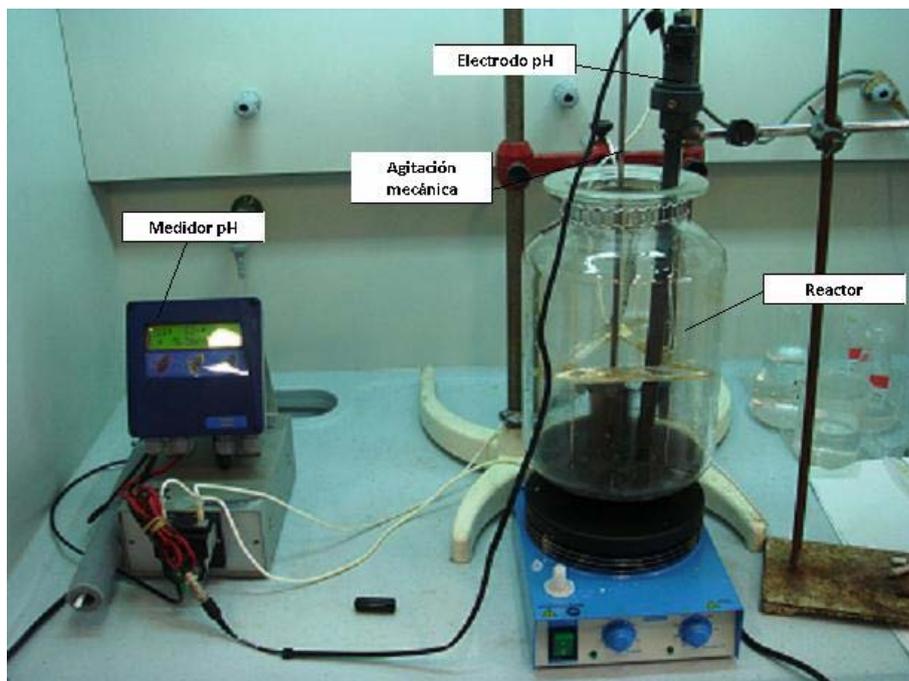


Figura 28: Montaje completo del sistema de cementación

## 1.4 ETAPAS DE ACABADO

En este apartado, de manera similar a lo desarrollado hasta este punto con las etapas destinadas a la preparación de la lejía, se describen los equipos utilizados en las diferentes etapas de acabado.

### 1.4.1 Electrólisis

El sistema utilizado para realizar un proceso de electrólisis para la obtención de zinc metálico a escala de laboratorio está formado por: una celda electrolítica, un sistema de control-medición del voltaje y dos electrodos, un ánodo y un cátodo, ver figura 29.

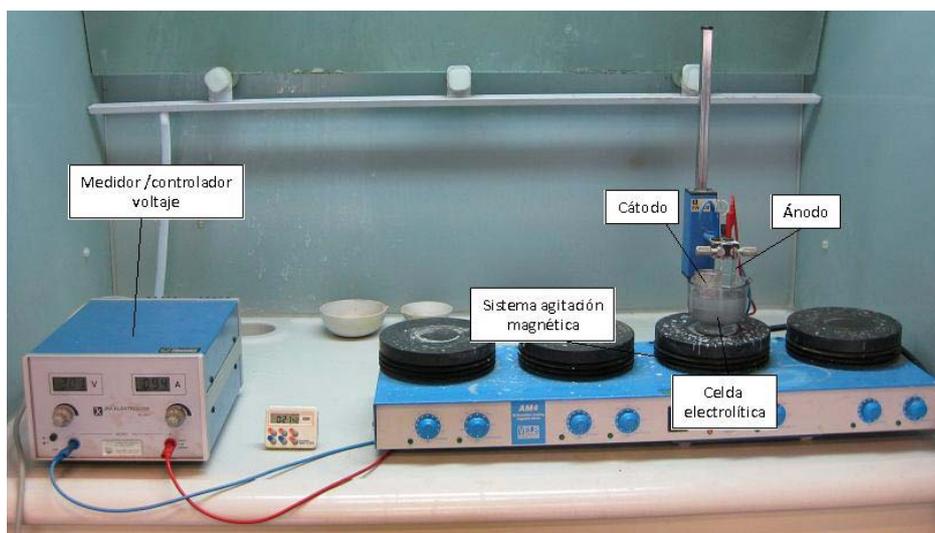


Figura 29: Montaje completo del proceso electrolítico

#### a) Celda electrolítica

El recipiente utilizado como celda electrolítica tiene una capacidad de 50 mL. En él se ponen en contacto los electrodos con la lejía. Entre los electrodos se aplica un voltaje controlado para que la corriente eléctrica continua circule a través de la lejía sulfúrica de la que se desea extraer el zinc, ver figura 30.

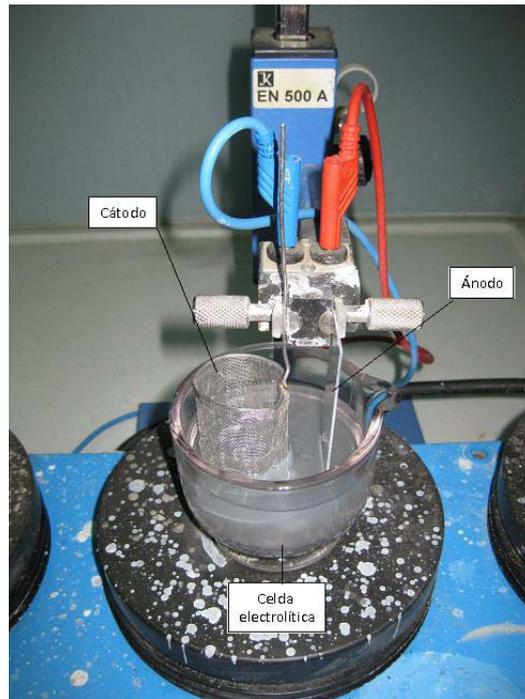


Figura 30: Celda electrolítica

## b) Medidor/controlador del voltaje

El sistema de control-medición del voltaje durante la electrólisis es el modelo Electrolyse EN 500 E de la marca IKA. Este sistema permite ajustar el voltaje que se aplica en la celda electrolítica de manera que se logra mantener constante a lo largo de toda la etapa de electrólisis, ver figura 31.



Figura 31: Sistema controlador-medidor del voltaje

## c) Electrodo

Los electrodos son un ánodo de aluminio y un cátodo que bien es de platino o bien de plomo. La disposición de estos electrodos se puede ver en las figuras 29 y 30.

## 1.4.2 Precipitación y calcinación para la obtención de óxido de zinc

La obtención de óxido de zinc tanto a partir de lejías clorhídricas como a partir de lejías sulfúricas, se lleva a cabo mediante una precipitación seguida de una calcinación. En este apartado se describen los sistemas y equipos utilizados en ambas.

## a) Sistema de precipitación

El montaje utilizado en la precipitación, ver figura 32, es muy similar al empleado en las etapas de lixiviación, oxidación y cementación.

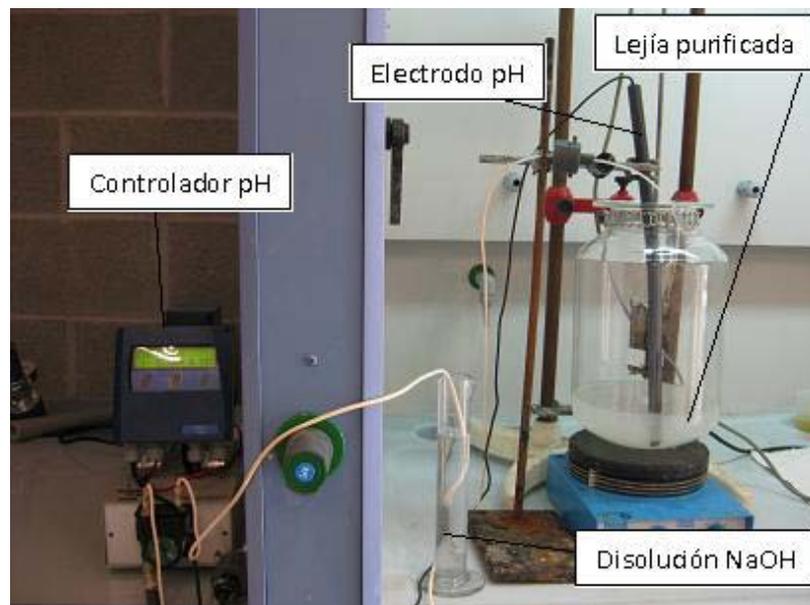


Figura 32: Montaje global utilizado en la precipitación

## b) Mufla

La calcinación del producto obtenido en la precipitación se realiza en una mufla con ventilación modelo 12-PR/200 de la marca Hobersal. La temperatura de operación máxima es de 1200 ° C.

### 1.4.3 Deshidratación para la obtención de sulfatos de zinc

La obtención de sulfato de zinc en sus diferentes estados de hidratación requiere llevar a cabo una deshidratación controlada de la lejía sulfúrica, por ello se emplea un rotavapor. Este rotavapor es el modelo Laborota 4000 efficient de la marca Heidolph. El baño de temperatura que lo complementa es el modelo HB digital de la misma marca, ver figura 33.

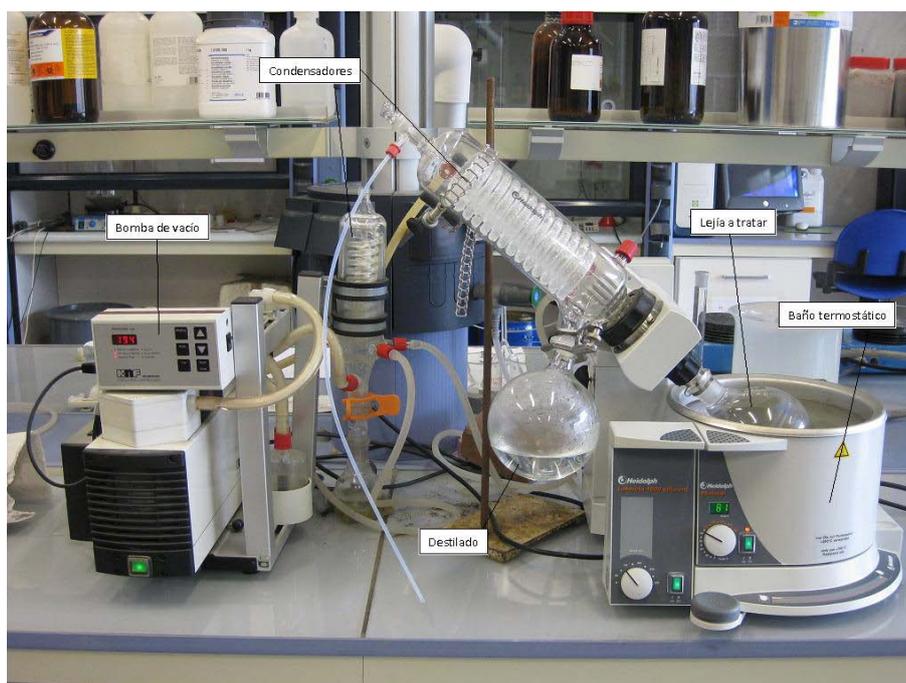


Figura 33: Montaje general rotavapor utilizado en la obtención de sulfatos de zinc

### 1.4.4 Obtención de cloruro de zinc

La obtención de cloruro de zinc a partir de las lejías clorhídricas se realiza por deshidratación de la propia lejía en una mufla similar a la descrita en el apartado correspondiente a la calcinación del óxido de zinc.

## 1.5 FILTRACIÓN

Al finalizar cada etapa del proceso de preparación de la lejía, y tras la etapa de precipitación en la obtención de óxido de zinc, es necesario separar la fase sólida de la líquida. Para ello, se utiliza un sistema de filtración a presión de la marca Millipore, modelo

YT30-142HW, fabricado en acero inoxidable y recubierto por una capa de pintura plástica que lo protege de posibles corrosiones, ver figura 34.

Para que la filtración sea óptima se utilizan dos tipos de filtros: un prefiltro de fibra de vidrio y un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

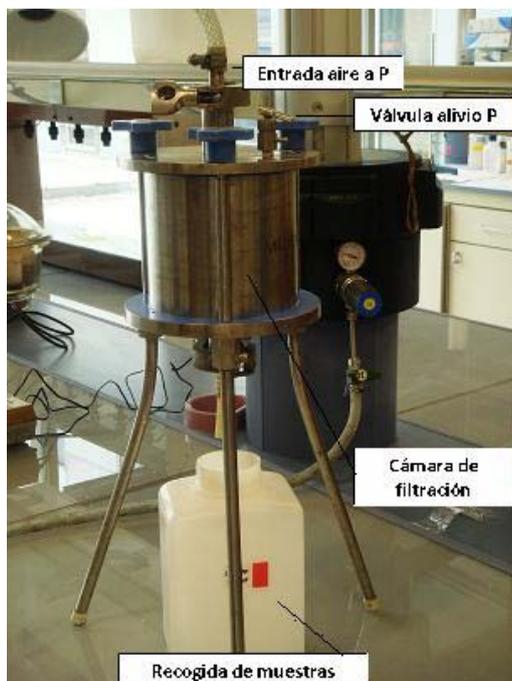


Figura 34: Sistema de filtración a presión

## 1.6 ANÁLISIS DE MUESTRAS

En este apartado se realiza una somera descripción del funcionamiento de los principales equipos de análisis utilizados a lo largo de la investigación.

### 1.6.1 Espectrometría de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La espectrometría de plasma es la técnica más adecuada para el control analítico de los elementos metálicos presentes en las lejíjas y residuos sólidos debido a su capacidad de análisis multielemental, la rapidez de análisis, bajos límites de detección y versatilidad.

Los límites de detección son de partes por billón.

Las muestras se introducen en el nebulizador mediante un sistema de inyección. En el nebulizador se forma una niebla que se inyecta en el plasma de argón. El plasma, que se encuentra a unos 7000 ° C, provoca la excitación térmica de los electrones de la capa exterior de los elementos presentes en la muestra. Esta excitación causa la atomización de la muestra y la consecuente emisión de haces de energía. Cada uno de los elementos emite en una longitud de onda característica. El espectrómetro dispersa el haz, separando las emisiones de cada elemento. La emisión seleccionada es dirigida, a través de una serie de lentes, hacia el detector-fotomultiplicador de tubo. Desde dicho detector se envía una señal eléctrica a un ordenador en el que, dicha señal, se transforma en concentración. Cuanto mayor sea la intensidad de la emisión, mayor será el valor de la concentración medida.

Los principales requisitos que existen para el análisis en este tipo de equipos son los siguientes:

- Las muestras deben encontrarse en disolución acuosa, en ausencia de precipitados y sólidos en suspensión.
- La concentración de sólidos totales disueltos debe ser menor de 10000 ppm y la conductividad inferior a 17000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Las muestras deben diluirse si estos parámetros superan los valores máximos establecidos.
- Los patrones deben estar preparados en las mismas condiciones que el resto de las muestras a analizar, debiendo constar como mínimo de dos patrones y un blanco.

Por lo explicado anteriormente, todas las muestras sólidas que se analizaron mediante ICP fueron previamente disgregadas utilizando una mezcla de agua regia y ácido fluorhídrico. Tanto las muestras líquidas como las sólidas, una vez disgregadas, fueron diluidas con el fin de entrar en los límites de detección de la técnica.

En la figura 35 se recogen las principales partes del equipo de espectrometría de plasma con acoplamiento inductivo utilizado. Se trata de un ICP-AES modelo 2000-DV de la marca Perkin Elmer.

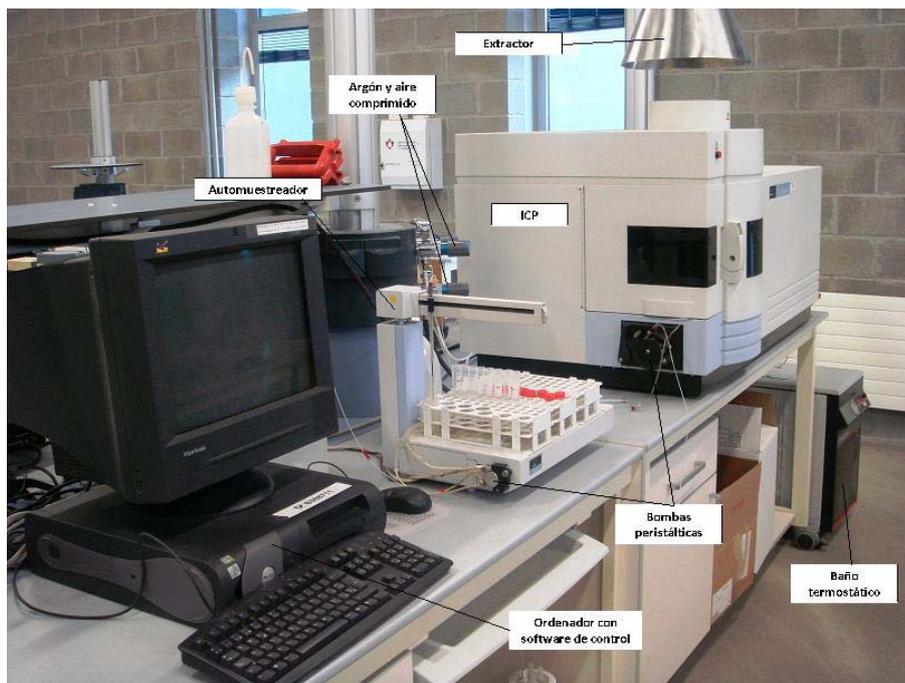


Figura 35: Equipo de espectrometría de plasma con acoplamiento inductivo

### 1.6.2 Cromatografía iónica (CI)

En la cromatografía de intercambio de aniones, la utilizada en los análisis derivados de este proceso, se retienen aniones en la columna debido a que la fase estacionaria presenta un grupo funcional cargado positivamente.

Los límites de detección son de partes por billón.

La muestra se introduce en el equipo mediante un automuestreador. Dicha muestra es arrastrada a través de la columna por una disolución tampón acuosa (fase móvil del bucle). En el interior de la columna hay una fase estacionaria, normalmente una resina o matriz de gel. Los analitos de interés, en este caso aniones, se conservan en la fase estacionaria. Llegado el momento son desplazados de la fase estacionaria al aumentar la concentración de especies con carga similar. Los analitos a analizar pueden ser detectados mediante varias técnicas, habitualmente por conductividad o por absorción de luz VIS-UV.

Para controlar un sistema de cromatografía iónica es necesario disponer de un sistema de tratamiento de datos cromatográficos.

El cromatógrafo iónico utilizado es el modelo ICS 3000 de la marca DIONEX, ver figura 36.



Figura 36: Cromatógrafo iónico utilizado en los análisis

### 1.6.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica analítica versátil y no destructiva que revela información detallada sobre la composición química y la estructura cristalográfica de materiales naturales o artificiales.

La principal utilidad de esta técnica es la identificación de especies cristalinas. También se pueden llevar a cabo medidas semicuantitativas, pero en muestras complejas se pueden cometer errores considerables.

Los difractómetros de rayos X están formados, principalmente, por tres elementos: un tubo de rayos X, un contenedor para la muestra y un detector de rayos X.

Los rayos X se generan en el tubo de rayos X mediante el calentamiento de un filamento.

La geometría de un difractómetro de rayos X es tal que la muestra rota un ángulo  $\theta$  con respecto a la trayectoria del haz de rayos X procedente del monocromador. Por otro lado, el detector, que se encuentra sobre un brazo móvil que puede rotar un ángulo  $2\theta$ , recoge el haz de rayos X que ha impactado en la muestra.

Para trabajar en difracción es preciso filtrar el haz de rayos X mediante un monocromador. Así, se selecciona el espectro de longitudes de onda más adecuado para cada especie. Los rayos X que salen del monocromador se dirigen hacia la muestra. Cuando la geometría de los rayos X incidentes sobre la muestra satisface la Ley de Bragg, “el ángulo de incidencia es igual al de difracción”, se genera una interferencia constructiva que resulta en la aparición de un pico de intensidad. Un detector registra y procesa la señal generada por los rayos X, convirtiéndola y enviándola a un ordenador en el cual se encuentra el software necesario para elaborar los difractogramas.

El difractómetro utilizado para llevar a cabo las medidas es el modelo D8 Advance de la marca Bruker.

Un la figura 37 se muestra un difractómetro de rayos X con sus diferentes partes.



Figura 37: Difractómetro de rayos X

#### 1.6.4 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

El microscopio de barrido electrónico utiliza un haz de electrones, en vez del haz de luz utilizado por los microscopios tradicionales, para generar la imagen. Gracias a ello se consigue un aumento mucho mayor de la imagen, hasta de 100 000 aumentos, llegando a resoluciones del orden de magnitud de nanómetros.

En la pistola de electrones, situada en la parte superior del microscopio, se genera el haz de electrones que describe una trayectoria vertical a lo largo del microscopio. El interior del microscopio se encuentra a vacío para evitar la formación de nieblas, ya que las muestras no deben contener humedad. El haz de electrones se focaliza hacia la muestra al pasar por diferentes lentes y campos electromagnéticos. Como consecuencia del impacto del haz de electrones contra la muestra, ésta emite electrones y rayos X.

Varios detectores recogen esos rayos X y los electrones secundarios convirtiéndolos en una señal que se envía al ordenador en el que se reproduce la imagen final de la muestra.

El microscopio de barrido electrónico utilizado para el análisis de las muestras es de la marca Carl Zeiss modelo EVO-40.

En la figura 38 se muestra un microscopio de barrido electrónico.



Figura 38: Microscopio de barrido electrónico

## 2. ETAPA DE LIXIVIACIÓN

El principal objetivo de la etapa de lixiviación es conseguir disolver en la lejía la máxima cantidad posible del zinc presente en el óxido Waelz. La minimización de la cantidad de impurezas lixiviadas se puede considerar como uno de los objetivos secundarios de esta etapa, ya que esto implica una simplificación de las ulteriores etapas de purificación.

## 2.1 ESTUDIO DE DIFERENTES TIPOS DE AGENTES LIXIVIANTES

Cualquier reactivo químico que se desee utilizar como agente lixivante debe cumplir las siguientes características: 1) disolver la especie deseada y, al mismo tiempo, minimizar, dentro de lo posible, el ataque a las especies que no se desean lixiviar, 2) ser barato, ya que se utiliza en grandes cantidades, y 3) su regeneración debe poder realizarse en etapas posteriores al proceso hidrometalúrgico [Ballester, 2000].

Con el fin de encontrar un agente lixivante que cumpla los requisitos citados en el párrafo anterior, se llevaron a cabo distintos ensayos experimentales en los que se utilizaron los agentes lixiviantes más comunes en la hidrometalurgia, tanto ácidos como básicos. Los agentes lixiviantes estudiados fueron: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido sódico y mezclas de disoluciones de amoníaco y carbonato amónico.

En los siguientes apartados se describen los ensayos experimentales realizados, así como los resultados obtenidos en ellos.

### 2.1.1 Descripción de los ensayos experimentales

Estos primeros ensayos experimentales se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica, adicionando 15 g de óxido Waelz a 100 mL de uno de los agentes lixiviantes a estudiar. Las lixiviaciones se llevaron a cabo en erlenmeyers de 300 mL, manteniendo el sistema en agitación durante 50 min.

Una vez finalizadas las lixiviaciones se filtraron las lejías obtenidas en el filtro a presión con el fin de separar la lejía del residuo sólido. Los resultados obtenidos en el análisis mediante ICP, después de la preparación de muestras descrita en el apartado 1.6.1 de este mismo documento, son los que se muestran en los apartados ulteriores.

### 2.1.2 Agentes lixiviantes de carácter ácido

Para llevar a cabo estas lixiviaciones ácidas se utilizaron diferentes disoluciones de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico de concentraciones comerciales, del 37 % y 96 % (v/v) respectivamente.

En las primeras pruebas de lixiviación que se llevaron a cabo se prepararon dos disoluciones de ácido clorhídrico, una de pH inicial 2 y la otra de pH inicial 4, utilizando ácido sulfúrico se prepararon otras dos disoluciones similares. Durante la lixiviación no se controló el pH con el fin de poder determinar experimentalmente la variación que éste experimentaba. Al final de estos ensayos de lixiviación se observó cómo el pH en los cuatro casos aumentaba notablemente, pasando de pH 2 a 7-8 y de pH 4 a 11-12, este aumento del pH conlleva una mínima lixiviación de zinc, ver tabla 10.

	pH inicial	pH final	% Zn lixiviado
Ácido clorhídrico	1,97	6,99	0,03
	4,01	11,18	0,02
Ácido sulfúrico	1,98	7,99	0,20
	3,88	10,61	0,02

Tabla 10: Evolución del pH y porcentaje de zinc lixiviado con lejías ácidas sin control de pH

El aumento de pH que tiene lugar acontece porque la lixiviación de las especies metálicas, presentes principalmente como óxidos, conlleva un importante consumo de protones. La principal reacción causante de este incremento de pH es la correspondiente a la lixiviación del zinc por ser la especie mayoritaria en el óxido Waelz, reacción (21).



Con el fin de determinar cómo el pH afecta a la lixiviación, se llevó a cabo un estudio teórico en el que se calcularon las solubilidades máximas de las diferentes especies metálicas presentes en la lejía en función del pH. De este estudio se deduce que la solubilidad de las principales especies de zinc en medio clorhídrico o sulfúrico disminuye notablemente a medida que el pH aumenta, ver figuras 39 y 40. Los altos valores del pH que se alcanzan una vez finalizada la lixiviación son los causantes de los bajos rendimientos

de lixiviación obtenidos. El estudio teórico completo en el que se basan las figuras 39 y 40 se recoge en el Anexo I de esta Tesis Doctoral.

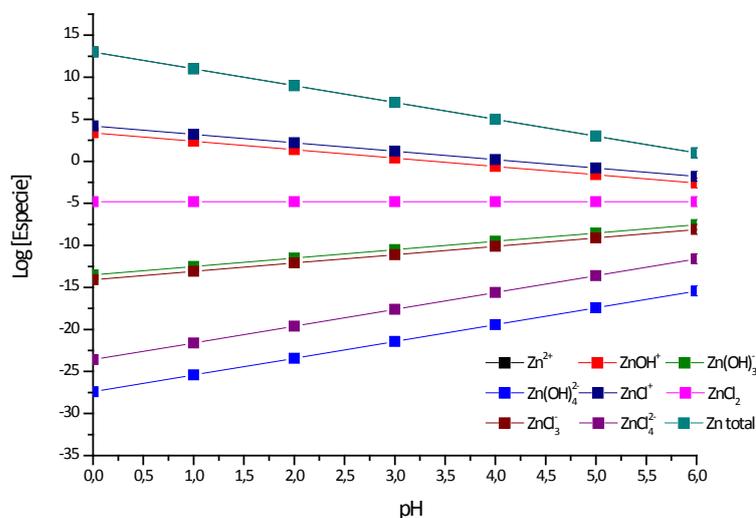


Figura 39: Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías clorhídricas

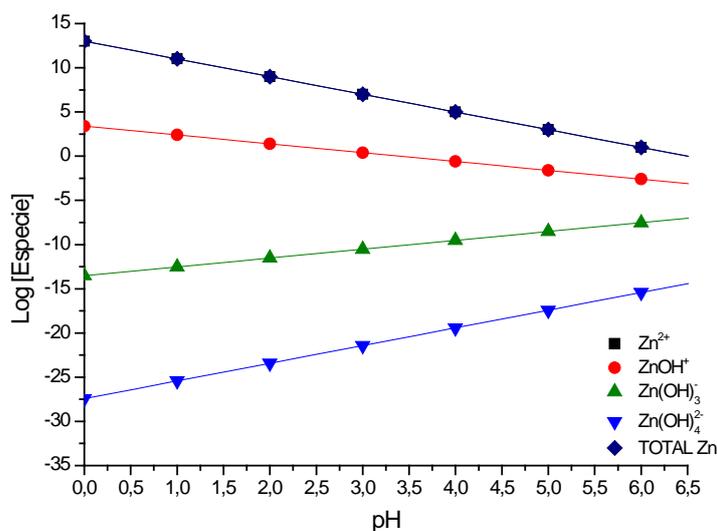


Figura 40: Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías sulfúricas

Para mejorar el rendimiento de la lixiviación ácida se decidió controlar el pH durante la etapa de lixiviación, manteniéndolo constante en el valor deseado mediante la adición de una disolución ácida, clorhídrica o sulfúrica en cada caso. Los pH seleccionados fueron 2 y 4, por considerarse que son lo suficientemente bajos como para permitir una buena lixiviación de zinc. Una vez analizadas las muestras obtenidas se observa como los porcentajes de lixiviación de zinc son superiores al 70 % en todos los casos, ver tabla 11.

	Valor pH	% Zn lixiviado
Ácido	2,0 ± 0,1	80,0
Clorhídrico	4,0 ± 0,1	77,8
Ácido	2,0 ± 0,1	72,2
Sulfúrico	4,0 ± 0,1	71,8

Tabla 11: Porcentajes lixiviación de zinc para lejías ácidas con pH controlado

### 2.1.3 Agentes lixiviantes de carácter básico

A la hora de llevar a cabo los ensayos de lixiviación utilizando lejías de carácter básico se decidió trabajar con dos lejías de hidróxido sódico, una al 10 % y la otra al 20 % en peso, y una lejía amoniacal consistente en una mezcla de 1:3 (en volumen) de amoniaco y una disolución 2,5 M de carbonato amónico, se utilizó esta mezcla amoniacal ya que en [Núñez, 2005] se considera la más indicada para este tipo de ensayos.

De manera contraria a lo observado en las lixivaciones ácidas, el pH no aumenta de manera considerable a lo largo de la lixiviación, ver tabla 12, y, de hacerlo, favorecería la lixiviación del zinc, ver figuras 41 y 42. Los rendimientos de lixiviación obtenidos para el zinc no superan en ningún caso el 50 % y, tal y como se refleja en el estudio teórico, mejoran al trabajar con pH elevados. Las figuras 41 y 42 se obtienen al representar los resultados obtenidos al llevar a cabo un estudio teórico similar al recogido en el Anexo I de esta Tesis Doctoral.

	Concentración	pH inicial	pH final	% Zn lixiviado
Disoluciones de sosa	10 %	12,45	12,50	7,7
	20 %	12,98	12,98	24,4
Lejía amoniacal	1:3 NH <sub>3</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5 M	10,20	11,18	46,7

Tabla 12: Evolución del pH y porcentaje de zinc lixiviado con lejías básicas

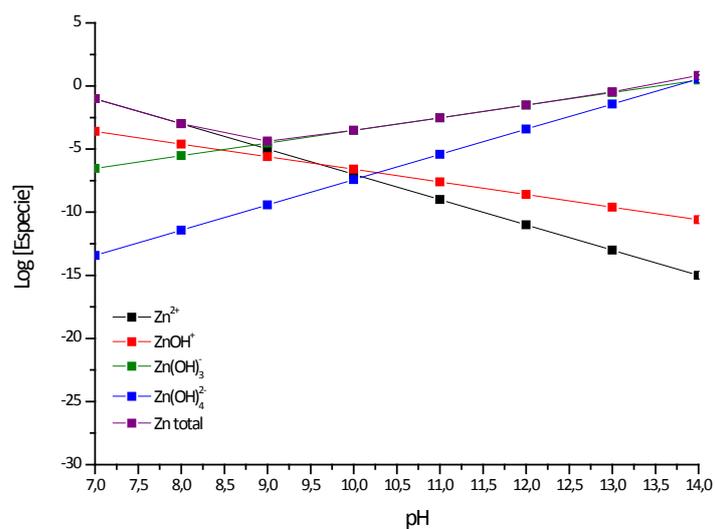


Figura 41: Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías de hidróxido sódico

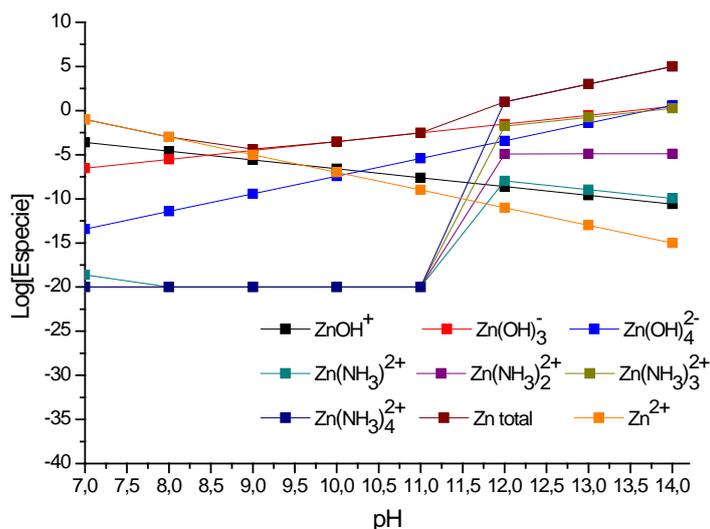


Figura 42: Solubilidad máxima del zinc en función del pH para lejías amoniacaes

#### 2.1.4 Análisis y discusión de resultados

Una vez realizada una primera aproximación a las lixiviaciones ácidas y básicas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El pH aumenta notablemente durante las lixiviaciones de carácter ácido. Como a pH elevados el rendimiento de lixiviación del zinc empeora notablemente, para

lixiviar cantidades considerables de zinc, es indispensable llevar a cabo un control de dicho pH mediante la adición de una disolución ácida.

- Comparando los porcentajes de lixiviación de zinc obtenidos al utilizar las lejías de carácter ácido con las de carácter básico, se observa como la lixiviación ácida es más efectiva que la básica, tal y como se recoge en la bibliografía [Kinoshita, 2005].
- A partir de las lejías obtenidas mediante lixiviación ácida se puede obtener mayor variedad de productos relacionados con el zinc (sulfato de zinc, óxido de zinc, cloruro de zinc, una lejía apta para ser alimentada a procesos electrolíticos...), que partiendo de lejías de carácter básico (carbonato, hidróxido y óxido de zinc). Además, los obtenidos mediante lixivaciones ácidas son los que cuentan con mayor demanda comercial.
- Por las razones recogidas en los dos puntos anteriores se decidió desarrollar un proceso hidrometalúrgico basado en lixivaciones de carácter ácido. Para ello se consideraron las dos alternativas manejadas hasta este momento: lixivaciones con disoluciones de ácido clorhídrico o de ácido sulfúrico.

## 2.2 OPTIMIZACIÓN DEL pH DE LIXIVIACIÓN

Con el fin de determinar el pH de lixiviación óptimo cuando se trabaja con lejías de carácter ácido se llevaron a cabo una serie de ensayos experimentales que, a su vez, complementaron el estudio teórico recogido en el Anexo I de esta Tesis Doctoral.

### 2.2.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales se realizaron en el reactor de vidrio de 5 L descrito en el apartado 1.1 de este documento.

Para llevar a cabo la lixiviación se operó a temperatura ambiente y presión atmosférica, utilizando un ratio S/L de 75 kg de OW por cada m<sup>3</sup> de lejía empleada. En cada uno de los ensayos se utilizaron 2 L de lejía lixivante, adicionando el volumen de disolución ácida

necesario para mantener el pH constante en el valor deseado en cada caso. El tiempo de lixiviación empleado en todos los casos fue de 60 min.

Después de cada lixiviación se filtró la lejía para separarla del residuo sólido. Tanto las muestras líquidas como las sólidas fueron tratadas según lo descrito en el apartado 1.6 de este documento con el fin de poder ser analizadas mediante ICP.

### 2.2.2 Optimización del pH de la lixiviación con lejías clorhídricas

La disolución de ácido clorhídrico empleada para corregir el pH fue del 18,5 % (v/v). En los resultados obtenidos en los ensayos experimentales, tal y como se predice en el estudio teórico recogido en el Anexo I de esta Tesis Doctoral, se observa como al operar con pH crecientes el rendimiento de la lixiviación disminuye apreciablemente, tanto en lo que al zinc se refiere como en lo referente al resto de especies metálicas, ver figura 43. La concentración de zinc en la lejía obtenida en la lixiviación se encuentra entre unos 30 g/L, en el caso más desfavorable (pH 4,5), y casi 35 g/L, en el más favorable (pH 1,0).

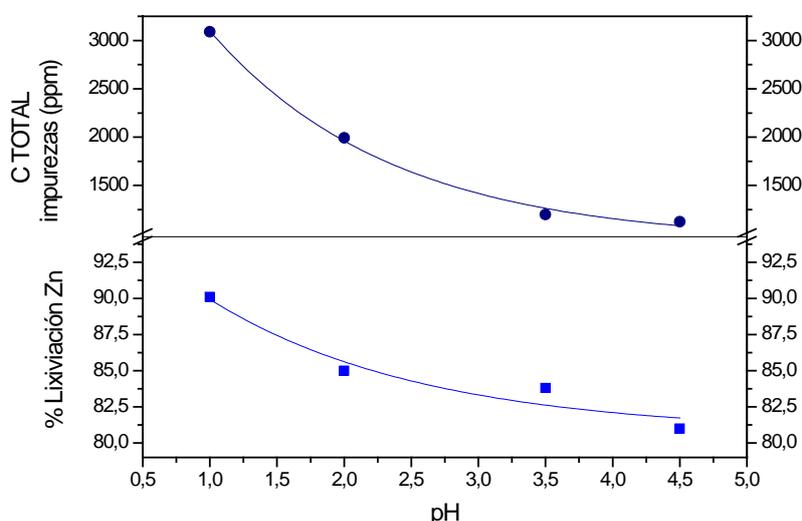


Figura 43: Optimización del pH de la lixiviación utilizando lejías clorhídricas

### 2.2.3 Optimización del pH de la lixiviación con lejías sulfúricas

En el caso de las lixiviaciones con lejías sulfúricas se empleó una disolución de ácido sulfúrico al 24,0 % (v/v) para mantener el pH en el valor deseado. La influencia que ejerce

el pH sobre el rendimiento de la lixiviación es similar a la observada en el caso de lejías clorhídricas, ajustándose al comportamiento predicho por el estudio teórico realizado previamente, ver figura 44.

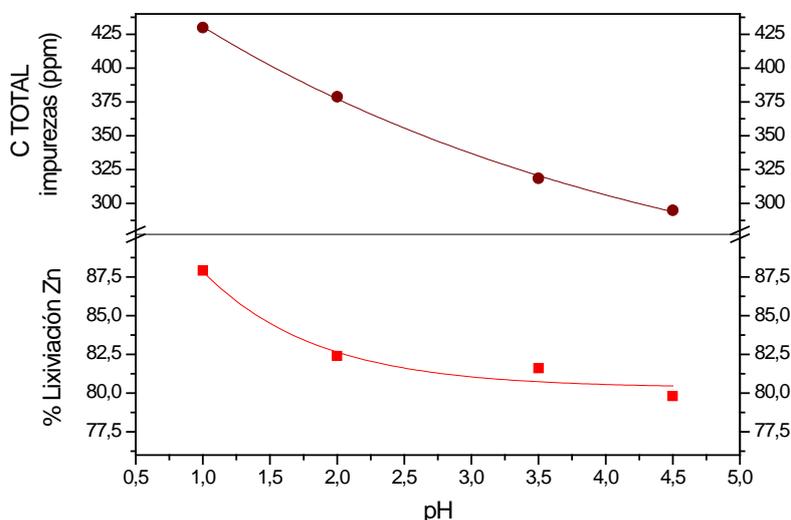


Figura 44: Optimización del pH de la lixiviación utilizando lejías sulfúricas

#### 2.2.4 Análisis y discusión de resultados

En los resultados obtenidos en las lixiviaciones a diferentes pH con lejías clorhídricas y sulfúricas se observa un comportamiento similar. El rendimiento de la lixiviación disminuye apreciablemente a medida que se incrementa el pH de operación. Pero cabe destacar que al aumentar el pH se obtienen lejías con menor concentración de impurezas.

Las principales diferencias que se observan entre las lixiviaciones clorhídricas y sulfúricas son:

- 1) El rendimiento de lixiviación de zinc es mayor al utilizar lejías clorhídricas. Esto se debe a la formación de iones complejos entre el cloro y el zinc, lo que provoca un aumento de la solubilidad del zinc total con respecto a los casos en los que se opera con lejías sulfúricas.
- 2) La concentración total de impurezas es mucho menor en las lejías sulfúricas que en las lejías clorhídricas. Este hecho está principalmente provocado por la baja solubilidad

del sulfato de plomo en medio sulfúrico (la concentración de plomo es de un orden de magnitud menor en las lejías obtenidas mediante lixiviaciones sulfúricas).

Al realizar estos ensayos experimentales se observa una mejora en la lixiviación de zinc con respecto a los resultados obtenidos en los ensayos iniciales, recogidos en el apartado 2.1 de este documento. Esta mejora está relacionada con que la lixiviación en este caso se llevó a cabo en el reactor de lixiviación en vez de en erlenmeyer, lo cual, gracias al sistema de deflectores y a la agitación mecánica, supone una mejora en el contacto entre la lejía lixivante y el óxido Waelz.

A la vista de los resultados recogidos en las figuras 43 y 44, se consideró que el pH más adecuado para llevar a cabo la lixiviación era 3,5. Únicamente considerando el rendimiento de la lixiviación, el pH seleccionado debería haber sido menor. Se optó por un pH no muy bajo ya que la operación a escala industrial a pH menores de 2 es muy complicada, ya que exigiría la utilización de materiales muy caros. Dado que la diferencia en el rendimiento de la lixiviación entre pH 2 y 3,5 no es muy elevada y que el consumo de ácido utilizado para mantener el pH constante es inferior en el caso de pH 3,5, se decidió llevar a cabo la lixiviación a dicho pH. Además, presenta la ventaja de que la concentración de impurezas es menor.

## 2.3 ESTUDIO DE LA CONFIGURACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN

Una vez seleccionado el pH de la lixiviación, se realizaron diversos ensayos experimentales con el fin de determinar cuál era la configuración más adecuada para desarrollar la etapa de lixiviación. Se tuvieron en cuenta tres configuraciones: lixiviación en una única etapa, lixiviación en dos etapas y una simulación de una lixiviación a contracorriente.

### 2.3.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales desarrollados para determinar la configuración óptima de la lixiviación se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Utilizando un ratio sólido-lejía lixivante de  $75 \text{ kg/m}^3$ . En cada uno de los siguientes apartados, además de mostrar los resultados obtenidos, se hace referencia a los parámetros utilizados, y se describe más detalladamente la configuración estudiada en cada uno de los casos.

### 2.3.2 Lixiviación en una única etapa

En la prueba realizada utilizando una lixiviación en una única etapa se desarrolló la lixiviación siguiendo los pasos que se muestran en la figura 45. El pH de lixiviación utilizado fue el seleccionado en el apartado 2.2 de este mismo documento, 3,5. Tras la lixiviación se separó la lejía obtenida del residuo sólido para su correspondiente análisis mediante ICP. El tiempo de lixiviación utilizado fue 60 min.

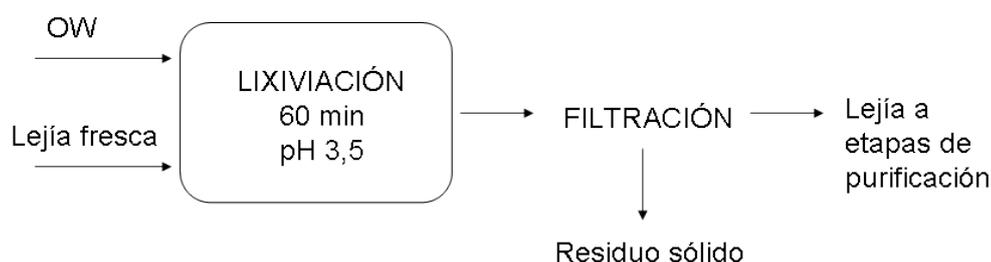


Figura 45: Esquema de la lixiviación en una única etapa

Los porcentajes de lixiviación de zinc obtenidos utilizando esta configuración son del 83,8 % y del 81,6 % para lejías clorhídricas y sulfúricas respectivamente.

### 2.3.3 Lixiviación en dos etapas

En la primera etapa de lixiviación se lixivia el óxido Waelz al pH seleccionado, 3,5, durante 30 min, aunque en experimentos realizados posteriormente se optimiza el tiempo de lixiviación para cada etapa. El residuo sólido generado en esta primera etapa de lixiviación, después de ser filtrado, se envía a la segunda etapa de lixiviación, donde se vuelve a tratar con lejía fresca a un pH de 3,5 durante 30 min. Mediante la selección de estos tiempos se asegura que el tiempo de lixiviación total sea el mismo que en el caso de la lixiviación en una única etapa. Las lejías obtenidas en las dos etapas de lixiviación se mezclan y se envían a las posteriores etapas de purificación. El esquema de esta configuración se muestra en la figura 46.

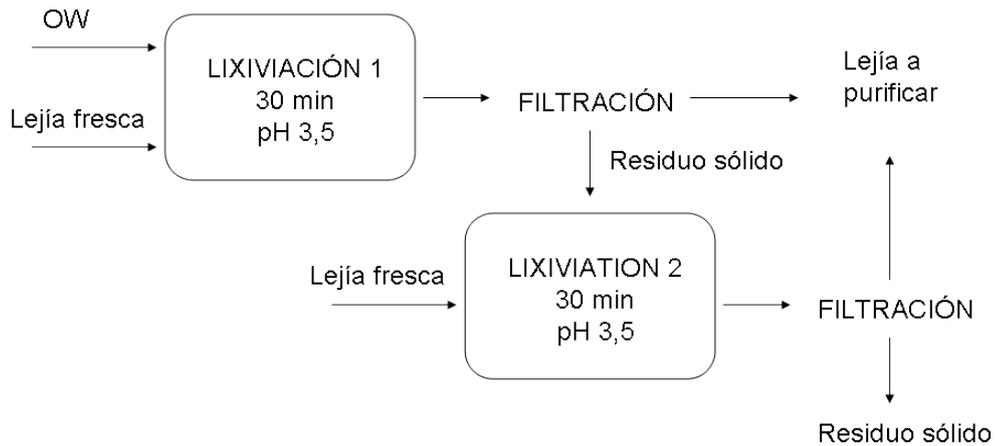


Figura 46: Esquema de la lixiviación en dos etapas

Utilizando la lixiviación descrita en este apartado se consiguen rendimientos de lixiviación de zinc del 87,7 % y del 84,1 % para lejías clorhídricas y sulfúricas respectivamente.

#### 2.3.4 Lixiviación a contracorriente

Mediante esta configuración se pretende simular el proceso de lixiviación a contracorriente utilizado en la etapa de preparación de lejía electrolítica a partir de mineral de zinc. En dicho proceso la lejía fresca se utiliza en la segunda etapa de lixiviación para tratar el residuo sólido procedente de la primera etapa de lixiviación. En esa primera etapa de lixiviación, el óxido Waelz fresco se trata con la lejía semiagotada procedente de la segunda etapa de lixiviación. Para poder llevar a cabo este proceso es necesaria una primera etapa de puesta en marcha, empleada para generar la lejía semiagotada.

Una vez realizada la puesta en marcha, se realizaron tres ciclos completos antes de la toma de muestras. Esto se realizó con el fin de asegurar que se había alcanzado el estado estacionario. Las condiciones de operación, similares a las utilizadas a escala industrial salvo el tiempo de lixiviación que se decidió que fuera el mismo que en la lixiviación en una etapa, así como la configuración de este proceso, se muestran en la figura 47.

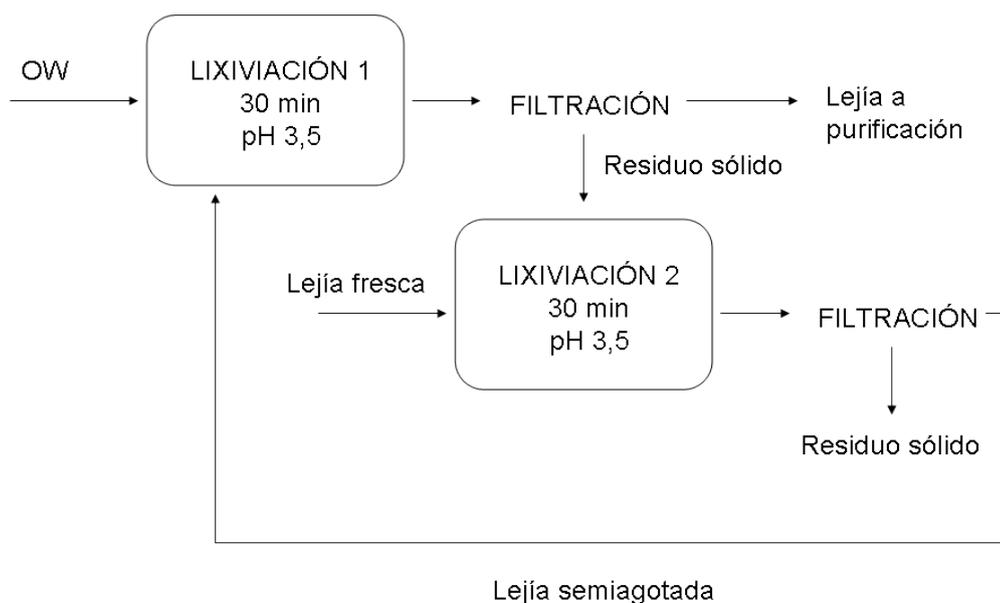


Figura 47: Esquema de la lixiviación a contracorriente

Utilizando la lixiviación descrita en este apartado se consiguen rendimientos de lixiviación de zinc del 80,3 % y del 78,4 % para lejías clorhídricas y sulfúricas respectivamente.

### 2.3.5 Análisis y discusión de los resultados

Una vez estudiados los resultados obtenidos mediante las tres configuraciones de lixiviación descritas en los apartados anteriores, se concluye que la configuración mediante la cual se obtiene mayor rendimiento en la recuperación de zinc es la lixiviación en dos etapas. Esto se cumple tanto utilizando lejías clorhídricas como sulfúricas. El comportamiento de las lixiviaciones clorhídricas y sulfúricas es similar al observado durante el estudio del pH de lixiviación, es decir, el porcentaje de zinc lixiviado es superior en el caso de las lixiviaciones clorhídricas como consecuencia de la formación de complejos iónicos solubles de  $Zn^{2+}$ .

En los tres casos, se estudia la posibilidad de aumentar los tiempos de lixiviación para comprobar su influencia sobre el rendimiento de la lixiviación. En el caso de la lixiviación en una única etapa no se consigue mejorar dicho rendimiento. Por el contrario, en los otros dos casos, al aumentar el tiempo de la primera etapa de lixiviación hasta 60 min se logra un incremento apreciable del porcentaje de zinc lixiviado. En la lixiviación en dos etapas se logra pasar del 87,7 % al 90,1 % con lejías clorhídricas y del 84,1 % al 85,4 % en el

caso de lejías sulfúricas. En la lixiviación a contracorriente se incrementa la lixiviación de zinc del 80,3 % al 82,0 % para lejías clorhídricas, y del 78,4 % al 80,7 % en el caso de lejías sulfúricas. A pesar de este incremento, los rendimientos de lixiviación de zinc en este último caso son claramente inferiores a los obtenidos mediante la lixiviación en dos etapas.

Dado que mediante la lixiviación en dos etapas se obtienen los mejores resultados en la lixiviación de zinc, ésa es la configuración seleccionada. Comprobado que los rendimientos de lixiviación aumentan al prolongar la primera etapa de lixiviación durante 60 min, y antes de optimizar el tiempo de lixiviación de las dos etapas, estudio que se efectuó una vez seleccionado el ratio S/L, en los siguientes ensayos experimentales se utiliza este tiempo de lixiviación para la primera etapa.

## 2.4 OPTIMIZACIÓN DEL RATIO S/L UTILIZADO EN LA LIXIVIACIÓN

### 2.4.1 Descripción de los ensayos experimentales

Todos los ensayos realizados para la determinación del ratio S/L de la etapa de lixiviación fueron realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se utilizó una lixiviación en dos etapas, manteniendo el pH constante en ambas en torno a un valor de 3,5. El tiempo de la primera etapa fue de 60 min mientras que el de la segunda fue de 30 min. Con el fin de determinar el ratio óptimo se estudiaron diferentes ratios S/L, desde 25 kg/m<sup>3</sup> hasta 300 kg/m<sup>3</sup>.

Una vez finalizadas las dos etapas de lixiviación, tanto las muestras líquidas como las sólidas fueron tratadas de la manera correspondiente para proceder a su análisis mediante ICP.

### 2.4.2 Optimización del ratio sólido/líquido con lejías clorhídricas

Al incrementar el ratio S/L en la lixiviación se observa cómo el rendimiento de la lixiviación de zinc disminuye paulatinamente. Justo lo contrario se observa al analizar la evolución de la concentración total de impurezas con respecto al ratio S/L de la lixiviación. Dicha concentración de impurezas metálicas aumenta al incrementar el ratio S/L. A ratios elevados, el aumento de la concentración de impurezas en la lejía se suaviza. Ese hecho

está relacionado con la saturación de la lejía en las diferentes especies metálicas a medida que se va incrementando la cantidad de óxido Waelz tratado, ver figura 48.

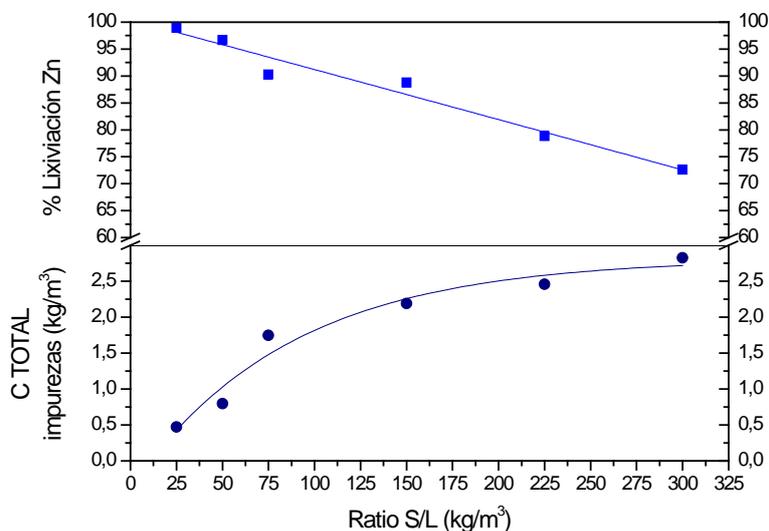


Figura 48: Optimización del ratio S/L, lejías clorhídricas

El empeoramiento continuado del rendimiento de la lixiviación de zinc a medida que se va aumentando el ratio S/L se debe a que el zinc se aproxima e incluso sobrepasa su límite de solubilidad en la lejía. Esta hipótesis queda respaldada al comprobar que para ratios muy bajos, 25 kg/m<sup>3</sup>, se consigue lixiviar más del 98 % del zinc procedente del óxido Waelz, ver figura 41. Por lo tanto, la no lixiviación del zinc no está relacionada con un contacto sólido-líquido deficiente. El zinc que no se logra lixiviar se encuentra en forma de ferritas de zinc, compuestos muy estables y que presentan grandes dificultades para ser lixiviados a temperatura ambiente. La presencia de estas especies se determina analizando mediante difracción de rayos X el residuo sólido producido en la lixiviación, ver figura 49. A través de un análisis semicuantitativo, utilizando la anterior técnica analítica, se determina que la concentración de ferritas de zinc en el residuo sólido es de aproximadamente el 8 % en peso, lo que corresponde a un 2 % en peso del zinc que se aporta en el óxido Waelz. Este valor se asemeja mucho al determinado mediante el análisis de la lejía, según el cual tan sólo queda sin lixiviar el 1,1 % del zinc aportado en el óxido Waelz, ver figura 48. De esta manera queda demostrado que el zinc que no se consigue lixiviar en medio clorhídrico se encuentra en forma de ferritas.

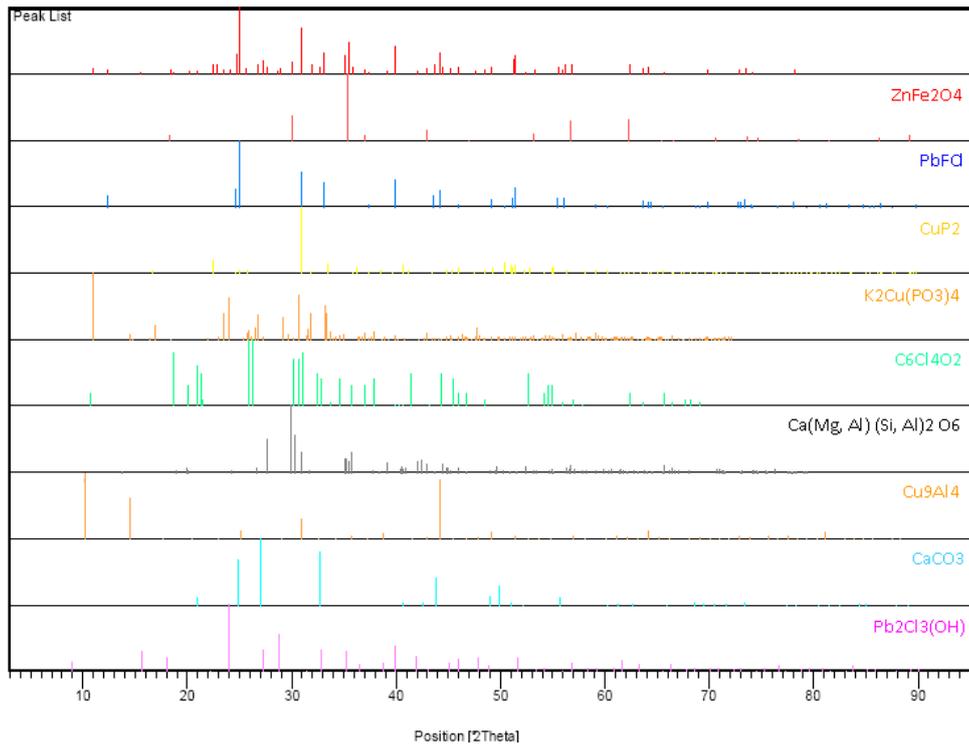


Figura 49: Difractograma obtenido al analizar el residuo sólido procedente de una lixiviación clorhídrica en la que se utilizó un ratio S/L de 25 kg/m<sup>3</sup>

### 2.4.3 Optimización del ratio sólido/líquido con lejías sulfúricas

Al igual que en el caso de las lejías clorhídricas, al incrementar el ratio S/L en la lixiviación se observa una disminución del rendimiento de la lixiviación del zinc. De igual modo, al aumentar el ratio y, por lo tanto, al irse saturando la lejía en las diferentes impurezas metálicas, el aumento de la concentración total de estas impurezas se va suavizando, ver figura 50.

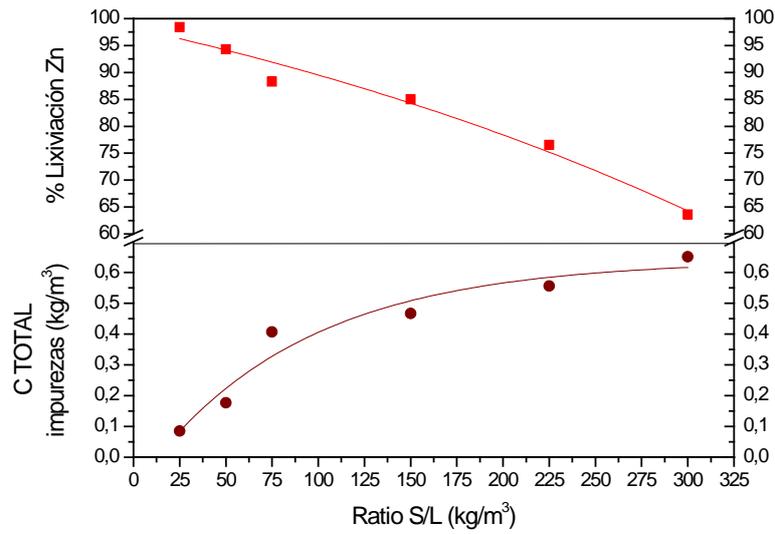


Figura 50: Optimización del ratio S/L, lejías sulfúricas

En este caso, al analizar el residuo sólido generado en la lixiviación en la que se utiliza un ratio de  $25 \text{ kg/m}^3$ , no se aprecia la presencia de ferritas de zinc. La única forma en la que aparece el zinc es como óxido de zinc. La composición de este residuo sólido es mucho más simple que la del residuo sólido generado en la lixiviación clorhídrica. En este caso, la especie principal, dada su ya comentada baja solubilidad, es el sulfato de plomo, ver figura 51.

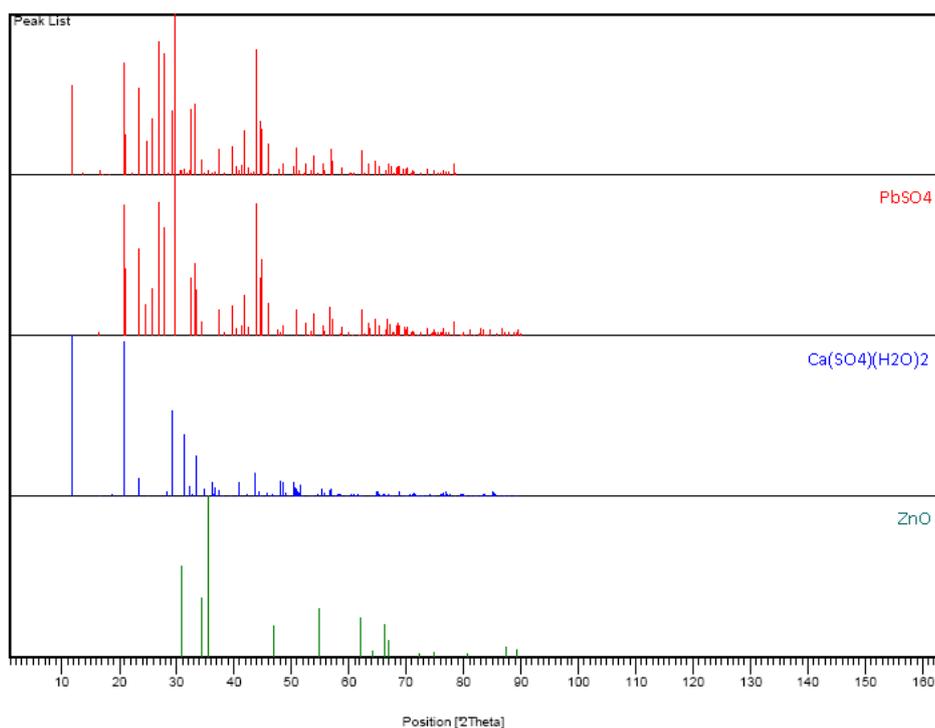


Figura 51: Difractograma obtenido al analizar el residuo sólido procedente de una lixiviación sulfúrica en la que se utilizó un ratio S/L de  $25 \text{ kg/m}^3$

#### 2.4.4 Análisis y discusión de los resultados

A través de los ensayos de lixiviación realizados utilizando diferentes ratios S/L se pudo observar cómo el rendimiento de la lixiviación de zinc disminuye al trabajar con ratios elevados. En cambio, empleando ratios bajos se consigue lixiviar aproximadamente el 98 % del zinc utilizando tanto lejías clorhídricas como sulfúricas. Ese 2 % del zinc no se consigue lixiviar dado que, tal y como se comprobó analizando el residuo sólido mediante XRD, se encuentra, en el caso de las lejías clorhídricas, en forma de ferritas de zinc. En cambio, en el caso de las lejías sulfúricas el zinc que se detecta en el residuo sólido se encuentra en forma de óxido de zinc.

Considerando que el 2 % del zinc aportado en el óxido Waelz es imposible de lixiviar a temperatura ambiente, el que no se consigan lixiviar cantidades adicionales de zinc en los casos en los que se utilizan ratios elevados está relacionado con la progresiva saturación de la lejía.

Además de medir las concentraciones de zinc presentes en la lejía, se determinaron las concentraciones de las principales impurezas metálicas contenidas en el óxido Waelz. Analizando la evolución de la concentración total de estas impurezas con respecto al ratio S/L se puede observar cómo al incrementar dicho parámetro también aumenta la concentración de impurezas. Trabajando con ratios elevados este aumento se suaviza de manera considerable. Este hecho, al igual que en el caso del zinc, está relacionado con la saturación de la lejía.

Por lo tanto, lo ideal desde el punto de vista del rendimiento en la lixiviación de zinc es realizar la lixiviación utilizando un ratio S/L lo menor posible. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la operación industrial utilizando ratios S/L bajos no sería económicamente viable. Por ello, es necesario alcanzar un compromiso entre el rendimiento de lixiviación de zinc y la cantidad de óxido Waelz lixiviado por cada metro cúbico de lejía. Teniendo en cuenta estos dos factores, se decidió seleccionar como ratio de lixiviación  $150 \text{ kg/m}^3$ , ya que el rendimiento en la lixiviación de zinc no disminuye notablemente con respecto al obtenido utilizando  $75 \text{ kg/m}^3$ , ver figuras 48 y 50, y además se consigue tratar una cantidad considerable de óxido Waelz por cada metro cúbico de lejía.

## 2.5 OPTIMIZACIÓN DE LOS TIEMPOS DE LA PRIMERA Y SEGUNDA ETAPA DE LIXIVIACIÓN

Una vez elegidos los parámetros principales de la lixiviación, como son el ratio S/L, el pH y la configuración de la misma, se procedió a optimizar los tiempos de las dos etapas de lixiviación. Los tiempos determinados en este apartado como óptimos hacen referencia a los tiempos necesarios para completar la lixiviación operando a temperatura ambiente y presión atmosférica. En el caso de variar estas condiciones de operación, los tiempos de lixiviación también variarían ya que controlan la cinética de las reacciones de lixiviación.

### 2.5.1 Descripción de los ensayos experimentales

Como en los casos anteriores, los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo en el reactor de vidrio de 5 L. Los parámetros de operación utilizados en este caso fueron los seleccionados en los apartados anteriores, es decir, un pH de 3,5, un ratio S/L de  $150 \text{ kg/m}^3$  y una configuración en la que se utilizan dos etapas de lixiviación en serie.

### 2.5.2 Optimización de los tiempos de lixiviación en lejías clorhídricas

Al estudiar los tiempos de lixiviación se observa cómo para la primera etapa de lixiviación, a tiempos superiores a 60 min no se consiguen mejorar los porcentajes de lixiviación de zinc. En cambio, para tiempos inferiores a una hora, la lixiviación de zinc parece no haberse completado, ver figura 52.

En la segunda etapa de lixiviación, hasta alcanzar un tiempo de 30 min, se observa una mejora en el rendimiento de lixiviación de zinc. A partir de ese tiempo, la lixiviación de zinc apenas varía, ver figura 52.

Por lo tanto, se decidió tomar como tiempos de lixiviación óptimos, operando a temperatura ambiente, 60 min para la primera etapa y 30 min para la segunda etapa.

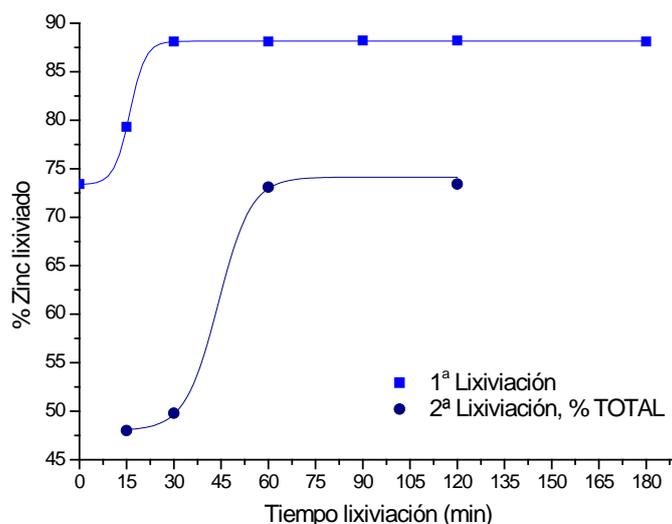


Figura 52: Optimización de los tiempos de lixiviación, lejías clorhídricas

### 2.5.3 Optimización de los tiempos de lixiviación en lejías sulfúricas

El comportamiento de la lixiviación en medio sulfúrico, en lo que a la optimización de los tiempos de lixiviación se refiere, es muy similar a lo descrito en el apartado anterior, referente a lejías clorhídricas, ver figura 53.

Por lo tanto, se decidió tomar como tiempo óptimo de la primera etapa de lixiviación 60 min y 30 min para la segunda etapa de lixiviación.

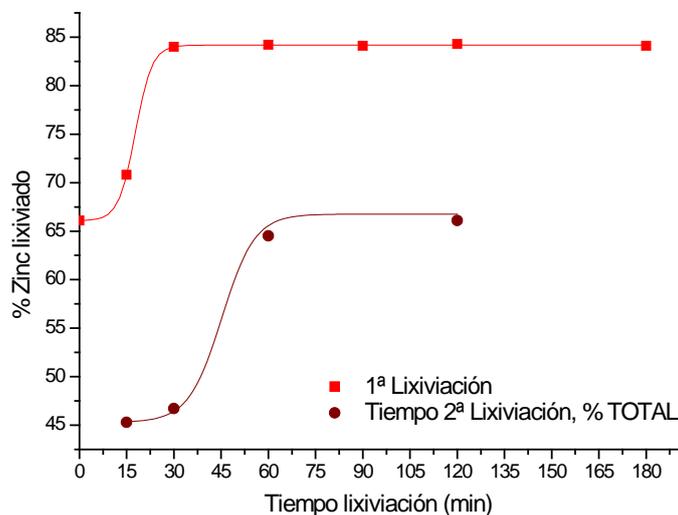


Figura 53: Optimización de los tiempos de lixiviación, lejías sulfúricas

#### 2.5.4 Análisis y discusión de resultados

Una vez realizado el estudio del tiempo óptimo de las etapas de lixiviación se puede concluir que, en las condiciones empleadas (temperatura ambiente y presión atmosférica), los tiempos para los cuales se logran mejores rendimientos de lixiviación de zinc son 60 min para la primera etapa y 30 min para la segunda.

#### 2.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS LEJÍAS Y RESIDUOS SÓLIDOS OBTENIDOS EN LA ETAPA DE LIXIVIACIÓN

En este apartado se recoge una caracterización tanto de las lejías como de los residuos sólidos generados en la etapa de lixiviación. Se muestran los resultados obtenidos al realizar una media de los obtenidos al utilizar los parámetros seleccionados en los apartados anteriores.

### 2.6.1 Caracterización de la lejía clorhídrica y del residuo sólido derivado de su obtención

En la lixiviación en dos etapas en medio clorhídrico se emplean, tomando como base una tonelada de óxido Waelz, 6,66 m<sup>3</sup> de agua y aproximadamente 1,5 m<sup>3</sup> de HCl (37 % v/v). En la figura 54 se puede observar cómo en la primera etapa de lixiviación se generan unos 87 kg de residuo sólido. Esta cantidad de residuo, una vez sometido a la segunda etapa de lixiviación, se consigue reducir hasta menos de la mitad, unos 36,2 kg. Dada la composición de este residuo sólido final, principalmente plomo, hierro y zinc, ver tabla 13, lo más recomendable sería alimentarlo nuevamente al horno rotatorio del proceso Waelz.

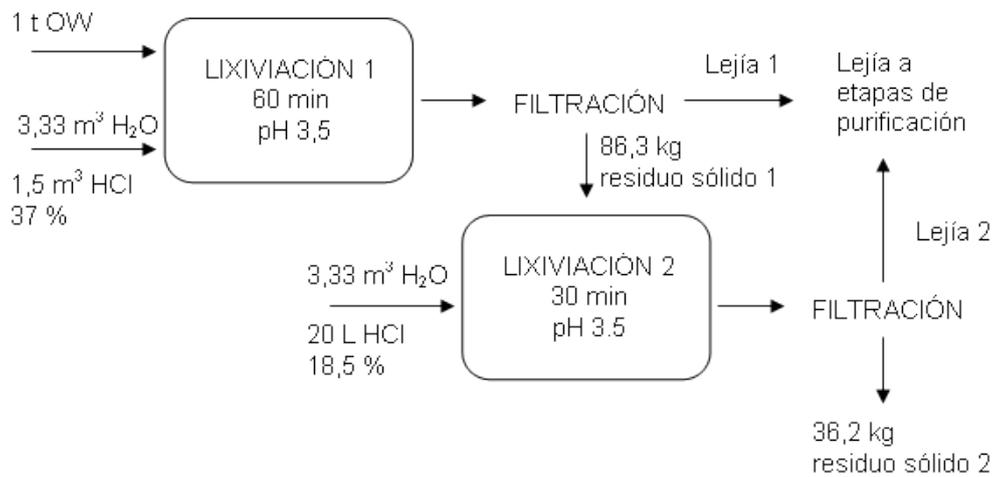


Figura 54: Diagrama de flujo para las etapas de lixiviación utilizando lejías clorhídricas

	Composición media lejía a purificar (g/L)	Composición media sólido 2 (g/L)
Cobre	0,003	0,030
Níquel	0,002	0,008
Cadmio	0,193	0,000
Hierro	0,095	0,337
Plomo	1,569	0,797
Zinc	58,242	0,772
Manganeso	0,041	0,449
Estaño	0,042	0,011
Cromo	0,001	0,004

Tabla 13: Composición de la lejía y del residuo sólido final obtenidos en lixiviaciones clorhídricas

La composición de la lejía se determina analizando diferentes muestras mediante ICP. La concentración media de zinc, obtenida a partir de dichos análisis, fue de  $58,242 \pm 0,486$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y siendo la desviación estándar,  $\sigma$ , de 0,430). Tal y como se puede observar en la tabla 13, las principales impurezas metálicas contenidas en la lejía son el hierro y el plomo, con concentraciones medias de  $0,095 \pm 0,024$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,0211$ ) y de  $1,569 \pm 0,214$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,189$ ) respectivamente. La concentración media total del resto de impurezas metálicas es de  $0,282 \pm 0,017$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,015$ ).

En la figura 55 se muestra una imagen del residuo sólido generado en la lixiviación clorhídrica una vez lavado y secado con el fin de proceder a su análisis. Para determinar la composición del residuo sólido final se utilizan dos técnicas analíticas. Por un lado, tras ser disgregada, la muestra se analiza mediante ICP para determinar su contenido en especies metálicas, ver tabla 13. Mientras que por otro lado, se determinó semicuantitativamente la composición estructural del sólido, ver figura 56 y tabla 14, mediante difracción de rayos X.



Figura 55: Imagen del residuo sólido obtenido en una lixiviación clorhídrica

Lo que se observa gracias al análisis mediante XRD es que ese sólido está principalmente formado por óxidos y cloruros de plomo, hierro y zinc, ver tabla 14. Esto es corroborado al analizar los resultados obtenidos mediante ICP, en los que se refleja que el residuo sólido está principalmente formado por esas especies metálicas. También se aprecian concentraciones considerables de manganeso y cobre, detectados a su vez mediante XRD en forma de un óxido mixto.

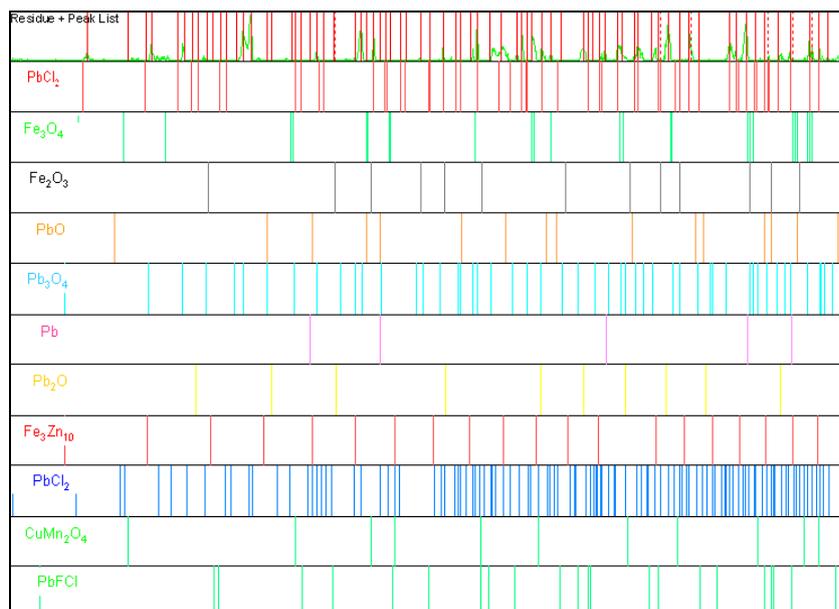


Figura 56: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de lixiviación utilizando lejías clorhídricas

Nombre del compuesto	Fórmula química	Composición (%)
Cotunita	PbCl <sub>2</sub>	13
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	47
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
Litargirio	PbO	1
Minio	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2
Plomo	Pb	1
Óxido de plomo	Pb <sub>2</sub> O	1
Hierro – Zinc	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	4
Cloruro de plomo	Pb Cl <sub>2</sub>	5
Óxido de cobre manganeso	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1
Matlockita	PbFCl	19

Tabla 14: Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la lixiviación utilizando lejías clorhídricas

### 2.6.2 Caracterización de la lejía sulfúrica y del residuo sólido derivado de su obtención

En la lixiviación en dos etapas en medio sulfúrico se emplean, tomando como base una tonelada de óxido Waelz, 6,66 m<sup>3</sup> de agua y aproximadamente 0,5 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 % v/v). La cantidad de ácido sulfúrico que es necesario adicionar es mucho menor que la de ácido clorhídrico en la lixiviación clorhídrica por dos motivos: por una parte el ácido sulfúrico tiene dos protones, por uno sólo del ácido clorhídrico, y por otro lado, la concentración del ácido sulfúrico utilizado es del 96 % frente al 37 % del ácido clorhídrico. En la figura 57 se puede observar cómo en la primera etapa de lixiviación se generan unos 144 kg de residuo sólido. Esta cantidad de residuo sólido, una vez sometido a la segunda etapa de lixiviación, se consigue reducir hasta unos 128 kg. Esta reducción es menor que en el caso de la lixiviación en medio clorhídrico ya que la mayor parte de este residuo es sulfato de plomo, especie muy insoluble en medio sulfúrico, ver tabla 16. Dada la composición de este residuo final, principalmente plomo, hierro y zinc, ver tabla 15, lo más recomendable sería alimentarlo nuevamente al horno rotatorio del proceso Waelz.

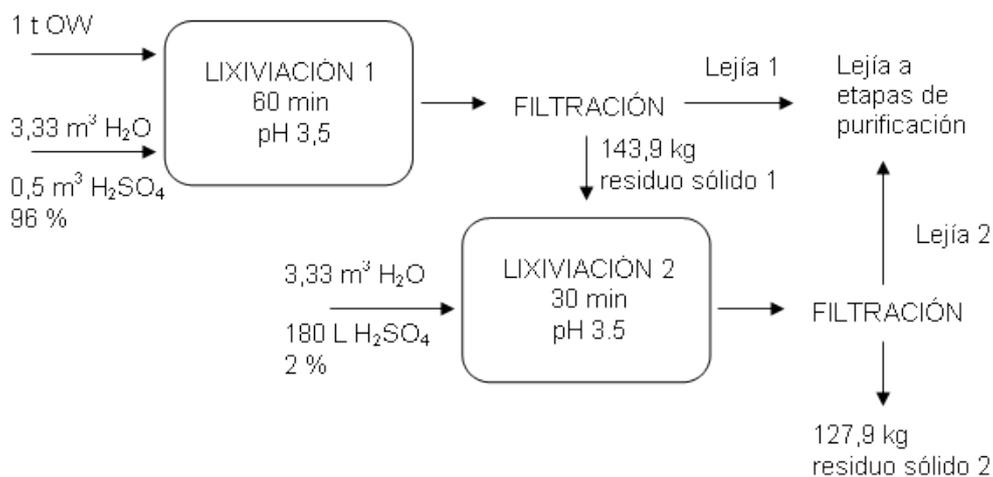


Figura 57: Diagrama de flujo para las etapas de lixiviación utilizando lejías sulfúricas

Al igual que en la lixiviación en medio clorhídrico, la composición de la lejía se determina analizando diferentes muestras mediante ICP. La concentración de zinc, obtenida a partir de dichos análisis, es de  $58,711 \pm 0,741$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,655$ ). Tal y como se puede observar en la tabla 15, la principal impureza metálica contenida en la lejía sulfúrica es el hierro, con una concentración de  $0,127 \pm 0,041$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,036$ ). El plomo, presente en gran cantidad en el la lejía clorhídrica, apenas está presente en este caso, siendo su concentración  $0,013 \pm 0,002$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,002$ ). La concentración media total del resto de impurezas metálicas es de  $0,244 \pm 0,012$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,011$ ).

	Composición media lejía a purificar (g/L)	Composición media sólido 2 (g/L)
Cobre	0,001	0,004
Níquel	0,005	0,001
Cadmio	0,168	0,002
Hierro	0,127	0,103
Plomo	0,013	0,384
Zinc	58,711	0,348
Manganeso	0,042	0,018
Estaño	0,027	0,007
Cromo	0,002	0,001

Tabla 15: Composición de la lejía y del residuo sólido final obtenidos en lixiviaciones sulfúricas

Tal y como se explica en el apartado correspondiente a la lixiviación clorhídrica, para determinar la composición final del sólido se realizan análisis mediante ICP y XRD. La figura 58 muestra una imagen del residuo sólido generado en la lixiviación sulfúrica una vez lavado y seco, antes de proceder a su análisis.



Figura 58: Imagen del residuo sólido obtenido en una lixiviación sulfúrica

Lo que se observa gracias al análisis mediante XRD es que ese sólido está formado, principalmente, por sulfato de plomo, casi un 40 %, ver figura 59 y tabla 16. Además se

detectan otras especies mayoritarias como óxido de zinc, óxidos mixtos de zinc, hierro y manganeso, etc. Comparando la composición de este residuo sólido con el obtenido en la lixiviación en medio clorhídrico se observa que la composición en este caso es mucho más sencilla que en el caso de la lixiviación clorhídrica. En medio sulfúrico, únicamente se detectan en el sólido óxidos metálicos y sulfato de zinc, mientras que en medio clorhídrico además de los diferentes óxidos metálicos, destaca la presencia de cloruros de diferentes especies metálicas.

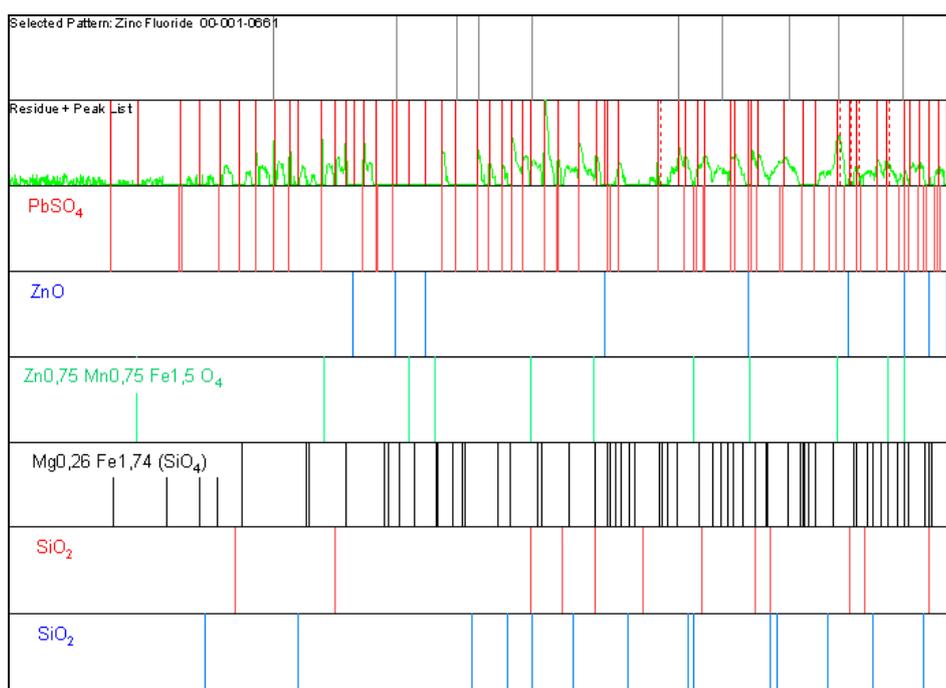


Figura 59: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de lixiviación utilizando lejías sulfúricas

Nombre del compuesto	Fórmula química	Composición (%)
Sulfato de plomo	$\text{PbSO}_4$	38
Óxido de zinc	$\text{ZnO}$	21
Mineral desconocido	$\text{Zn}_{0.75} \text{Mn}_{0.75} \text{Fe}_{1.5} \text{O}_4$	17
Olivita	$\text{Mg}_{0.26} \text{Fe}_{1.74} (\text{SiO}_4)$	16
Óxido de silicio	$\text{SiO}_2$	8

Tabla 16: Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la lixiviación utilizando lejías sulfúricas

## 2.7 CONCLUSIONES DE LA ETAPA DE LIXIVIACIÓN

Una vez estudiados los parámetros críticos de la etapa de lixiviación se extraen una serie de conclusiones que se recogen a continuación:

- El pH es un parámetro crítico en la lixiviación. Por ello se realizaron estudios teóricos y experimentales para determinar su influencia sobre el rendimiento de esta etapa. Tanto los estudios teóricos como los experimentales muestran cómo el rendimiento de la lixiviación de zinc disminuye notablemente a medida que el pH aumenta, haciéndose casi despreciable a pH neutros. Por lo tanto, desde el punto de vista de la lixiviación de zinc, lo más indicado sería trabajar al menor pH posible. Pero la operación a pH bajos (menores de 3) plantea serias dificultades y costes adicionales a la hora de implantar el proceso industrialmente. Por ello es necesario llegar a un compromiso entre el rendimiento de lixiviación de zinc y la viabilidad de una posible aplicación industrial. El pH de lixiviación seleccionado es 3,5.
- Otro punto que se tuvo en cuenta a la hora de diseñar la etapa de lixiviación fue la configuración de la misma. Se estudiaron tres configuraciones diferentes: una lixiviación en una etapa, una lixiviación en dos etapas y una lixiviación que simulaba un proceso a contracorriente. Después de los pertinentes ensayos experimentales, se observa que el rendimiento de lixiviación de zinc es superior en el caso en el que se utiliza la lixiviación en dos etapas.
- De la misma manera que ocurre con el pH, al operar con ratios S/L bajos se consiguen rendimientos de lixiviación superiores que cuando se utilizan ratios elevados. Por lo tanto, considerando únicamente el rendimiento de lixiviación, se debería utilizar el menor ratio S/L posible. Pero, de utilizar ratios tan bajos, la operación a escala industrial no resultaría económicamente viable. Por lo tanto, es necesario alcanzar un equilibrio entre el rendimiento en la lixiviación del zinc y la viabilidad económica de una posible aplicación industrial. El ratio de operación seleccionado para tal propósito es de 150 kg de OW/m<sup>3</sup> de lejía.
- Una vez determinados el resto de parámetros de operación, se optimizaron los tiempos de las dos etapas de lixiviación. Cabe señalar que estos tiempos varían en

función de las condiciones a las que se lleva a cabo la lixiviación, ya que, por ejemplo, la temperatura influye notablemente sobre la cinética de las reacciones de lixiviación. Los tiempos determinados como óptimos, los mínimos para los que se consigue lixiviar la máxima cantidad de zinc, son 60 min para la primera etapa de lixiviación y 30 min para la segunda etapa de lixiviación.

- Utilizando los parámetros de operación seleccionados se observa cómo la composición de las lejías clorhídricas y sulfúricas obtenidas presentan ciertas diferencias. La primera de las cuales es que a pesar de que el rendimiento de la lixiviación de zinc en medio clorhídrico es superior al logrado con lejías sulfúricas (aproximadamente 88 % frente al 84 %), la concentración final de zinc en ambas lejías es muy similar (aproximadamente de 58 g/L en ambos casos). Este hecho se debe a que en el caso de las lejías clorhídricas el volumen de disolución ácida que es preciso adicionar para mantener el pH constante es mucho mayor que el adicionado en el caso de lejías sulfúricas. Otra diferencia en la composición de las lejías es la concentración de plomo, mientras que en las lejías clorhídricas el plomo es la principal impureza metálica (con concentraciones superiores a 1,5 g/L), en el caso de las lejías sulfúricas su presencia es casi despreciable (tan sólo de unas ppm). Esta diferencia está provocada por la baja solubilidad del plomo en medio sulfúrico, ya que se forma sulfato de plomo, especie muy poco soluble.
- Al analizar los residuos sólidos generados en la lixiviación se detecta que tanto en los casos en los que se utilizan lejías clorhídricas como cuando se emplean lejías sulfúricas, el residuo sólido es un concentrado de zinc, hierro y plomo. Por ello, si se implantara industrialmente este proceso, los residuos generados podrían ser fácilmente alimentados al horno rotatorio utilizado en el proceso Waelz, ya que su composición es similar a la de los concentrados utilizados habitualmente como alimentación del citado horno. Antes habría que introducir una o varias corrientes de purga con el fin de evitar la acumulación de especies que carecen de valor para el proceso. Una de las principales diferencias al comparar los residuos sólidos es la mayor cantidad de residuos sólidos generados en las lixivitaciones sulfúricas. Esto se debe, como se puede observar en los resultados obtenidos mediante XRD, a la gran presencia de sulfato de plomo. Otra diferencia entre los dos residuos sólidos es la simplicidad del residuo sólido obtenido en la lixiviación sulfúrica (únicamente formado por óxidos metálicos y sulfato de plomo) frente al obtenido en la

lixiviación clorhídrica (además de diversos óxidos metálicos contiene compuestos clorados complejos).

### 3. ETAPAS DE PURIFICACIÓN

El principal objetivo que se persigue en las etapas de purificación es la eliminación o, al menos, la reducción de la concentración de impurezas presentes en la lejía obtenida en la etapa de lixiviación descrita en el apartado 2 de este mismo documento.

Mediante estas etapas de eliminación de impurezas se logra aumentar la pureza en zinc y, por lo tanto, el valor añadido de los productos obtenidos en las posteriores etapas de acabado.

Al igual que en los ensayos relacionados con la etapa de lixiviación, todos los ensayos experimentales llevados a cabo para estudiar las etapas de purificación se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

#### 3.1 ESTUDIO DE LA NECESIDAD DE UNA ETAPA DE OXIDACIÓN

Las principales etapas de purificación que se utilizan habitualmente en la hidrometalurgia son la oxidación y la cementación [**Habashi, 1997**]. Como el objetivo principal de la oxidación es la eliminación de hierro, a la hora de diseñar estas etapas de purificación se decidió estudiar la posibilidad de prescindir de dicha etapa. La utilización de una única etapa de purificación, más concretamente una cementación, sólo sería posible si la eliminación de hierro en dicha etapa fuera lo suficientemente elevada.

Para determinar la necesidad de introducir una etapa de oxidación en el proceso se llevaron a cabo unos ensayos preliminares de cementación utilizando las lejías obtenidas en la etapa de lixiviación. Estos ensayos preliminares se describen en los siguientes apartados.

### 3.1.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales de cementación sin una etapa de oxidación previa se llevaron a cabo en el mismo reactor utilizado en la etapa de lixiviación. Utilizando como lejía a purificar la lejía obtenida en la doble etapa de lixiviación, descrita con detalle en el apartado 2 de este documento.

La etapa de cementación se prolongó durante un tiempo lo suficientemente largo como para poder asegurar que la reducción y posterior cementación de las impurezas metálicas, entre ellas el hierro, que se deseaban eliminar se había completado. Dicho tiempo de cementación fue de 120 min, realizando los ensayos experimentales a temperatura ambiente.

Para asegurar que la cantidad de polvo de zinc adicionada no limitaba la reducción del hierro, se realizaron diversos ensayos añadiendo diferentes cantidades de polvo de zinc.

Una vez finalizada la cementación, la lejía obtenida fue filtrada, analizando mediante ICP tanto la lejía como el residuo sólido obtenido. Estos análisis se efectuaron para poder establecer el porcentaje de eliminación de hierro en esta etapa.

### 3.1.2 Estudio de la eliminación de hierro mediante la adición de diferentes cantidades de agente cementante

El primer paso que se dio al realizar el estudio experimental fue comprobar si el pH variaba de manera considerable durante la etapa de cementación. Después de realizar tres ensayos se comprobó que el pH se mantenía en valores aproximadamente constantes, de  $3,66 \pm 0,1$  con un intervalo de confianza del 95 %, a lo largo de la cementación. Por ello, se consideró que el efecto del pH sobre la cementación no era significativo al no existir una variación importante del mismo.

Masa polvo zinc añadida (g/L)	Medio clorhídrico		Medio sulfúrico	
	% eliminación hierro	% eliminación zinc	% eliminación hierro	% eliminación zinc
0,5	22,4	0,8	0,0	0,0
1,0	39,3	1,8	0,0	0,0
2,0	40,8	2,3	0,0	0,0
3,0	53,3	2,8	20,8	0,0

Tabla 17: Eliminaciones de hierro y zinc en los ensayos preliminares de cementación

En la tabla 17 se puede observar cómo, a pesar de aumentar la cantidad de polvo de zinc adicionada a la lejía, los porcentajes de eliminación de hierro son insuficientes. Además, cabe destacar que la eliminación de hierro mediante cementación en medio sulfúrico parece tener lugar con mayor dificultad que en medio clorhídrico, ya que para la misma cantidad de polvo de zinc los rendimientos de eliminación de hierro obtenidos son notablemente inferiores.

### 3.1.3 Análisis y discusión de resultados

Aunque el comportamiento teórico de las diferentes especies metálicas en la cementación se estudia con mayor nivel de detalle en el Anexo III de esta Tesis Doctoral, observando los potenciales de reducción estándar del hierro y del zinc,  $-0,44\text{ V}$  y  $-0,76\text{ V}$  respectivamente, se puede comprobar cómo la reducción del hierro (II) a hierro metálico es posible. Esto se debe a que su potencial de reducción es mayor que el del zinc. Por lo tanto, el hecho de que experimentalmente no se haya conseguido eliminar una cantidad de hierro suficientemente elevada mediante cementación puede estar relacionado con la presencia de otras impurezas metálicas, cuya reducción se produce de manera preferente con respecto a la del hierro, tales como el cobre ( $+0,34$ ), el plomo ( $-0,13\text{ V}$ ) o el cadmio ( $-0,40\text{ V}$ ). Por lo tanto, añadiendo una cantidad de polvo de zinc suficientemente elevada, se podría eliminar el hierro presente en la lejía. Sin embargo, esa cantidad de polvo de zinc debería ser tan grande que resulta más rentable eliminar previamente el hierro mediante una etapa de oxidación.

## 3.2 ETAPA DE OXIDACIÓN

El principal objetivo de la etapa de oxidación es eliminar la máxima cantidad de hierro posible de la lejía. Para ello se estudió la adición de diversos agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno y bióxido de manganeso principalmente), que provocan la oxidación del hierro presente en la lejía, de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . El pH al cual se lleva a cabo la oxidación es un parámetro crítico de dicha etapa ya que, además de influir sobre la propia oxidación, se ve favorecida por valores bajos, tal y como se refleja en el estudio teórico recogido en el Anexo II de esta Tesis Doctoral, también controla la eliminación del hierro de la lejía. Dicha eliminación se produce mediante la precipitación del hidróxido férrico formado. También fueron optimizados otros parámetros como la cantidad de los agentes oxidantes adicionados y el tiempo de oxidación con el fin de maximizar el rendimiento de la eliminación de hierro.

A pesar de que la eliminación de hierro de la lejía se considera el principal objetivo de la oxidación, también se debe considerar que no interesa eliminar el zinc presente en la misma. Por lo tanto, se debe maximizar la eliminación de hierro, pero minimizando la de zinc.

### 3.2.1 Optimización del pH de oxidación

Con el objetivo de determinar el pH de oxidación óptimo, se realizaron diferentes ensayos experimentales que complementaron el estudio teórico recogido en el Anexo II de esta Tesis Doctoral. Parte de este estudio teórico se recoge en el apartado 3.2.1.1 de este documento con el fin de poder discutir la influencia del pH de oxidación sobre la eliminación de hierro y, así, poder respaldar los resultados obtenidos experimentalmente.

#### 3.2.1.1 Estudio teórico sobre la influencia del pH en la eliminación de hierro

La capacidad de un agente oxidante para oxidar una especie metálica depende de los potenciales estándares de oxidación de ambos. Cuanto mayor sea la diferencia entre el potencial estándar de oxidación de la especie metálica y el del agente oxidante, mayor será la tendencia de la especie metálica a oxidarse. En la tabla 18 se recogen los potenciales estándares de oxidación de las principales especies metálicas presentes en la

lejía, así como los de los agentes oxidantes utilizados: agua oxigenada y bióxido de manganeso. No aparecen en dicha tabla las especies metálicas iónicas que, por tener un único estado de oxidación (zinc, cadmio y níquel), no se pueden oxidar.

Especie	Potencial de oxidación estándar (V)
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	+0,41
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	-0,15
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	-0,15
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	-0,77
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$	-1,51
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$	-1,69
$\text{Mn}^{3+}/\text{MnO}_2$	-0,95
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	-1,51
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	-1,78

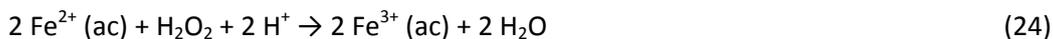
Tabla 18: Potenciales de reducción estándar de las especies metálicas presentes en la lejía  
[Burriel, 2003]

La eliminación de hierro, independientemente del agente oxidante utilizado, tiene lugar en dos pasos. En el primero de ellos se produce la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  presente en la lejía a  $\text{Fe}^{3+}$ . En el segundo, el hierro oxidado precipita en forma de hidróxido férrico, u otro compuesto, de manera que se elimina de la lejía.

La discusión sobre la conveniencia de llevar a cabo la etapa de oxidación a pH bajos o elevados se realiza de manera independiente para cada uno de los agentes oxidantes estudiados.

a) Eliminación de hierro provocada por la adición de peróxido de hidrógeno

El hierro presente en la lejía procedente de la etapa de lixiviación se encuentra como  $\text{Fe}^{2+}$ . Al entrar en contacto con el agua oxigenada se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  mediante las reacciones (22)-(24). Este proceso de oxidación se encuentra desarrollado en el Anexo II de esta Tesis Doctoral para cada una de las especies metálicas que intervienen en esta etapa.



Analizando la ecuación (25), resultante de modificar la ecuación obtenida al aplicar la ecuación de Nernst a la reacción (24), se puede observar cómo la oxidación del hierro se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, de manera que el ratio  $[\text{Fe}^{3+}]^2/[\text{Fe}^{2+}]^2$  aumenta.

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad (25)$$

Donde  $E^0$  es el potencial de reducción en condiciones estándar,  $E$  es el potencial de reducción en las condiciones de operación,  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday (96500 C/mol),  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura absoluta.

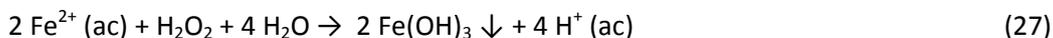
Pero a la hora de eliminar el hierro presente en la lejía no sólo hay que considerar la oxidación, sino que también se debe tener en cuenta la precipitación del hierro oxidado, por ejemplo en forma de hidróxido férrico, ver reacción (26). La precipitación de hidróxido férrico se ve claramente favorecida por pH de operación elevados, ya que la presencia de  $\text{OH}^-$  es indispensable para la formación de esta especie.



Teniendo en cuenta la oxidación del hierro y la precipitación del hidróxido férrico, se llega a la conclusión de que se ha de alcanzar un compromiso entre ambas etapas, ya que una se ve favorecida por pH bajos, mientras que la otra se ve potenciada por pH elevados. Por lo tanto, el pH que se debe seleccionar como pH de operación en la etapa de oxidación debe ser un pH intermedio que permita que se produzca tanto la oxidación del hierro como la precipitación del hidróxido férrico.

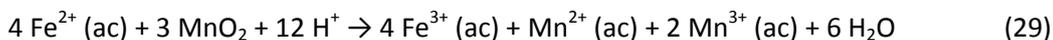
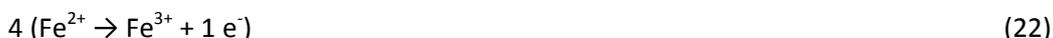
Además, si se tienen en cuenta al mismo tiempo la reacción de oxidación, reacción (24), y la de precipitación, reacción (26), resulta la reacción (27), en la que se puede comprobar claramente cómo se forman protones. De manera que, si no se controla el pH de la

oxidación mediante la adición de una disolución básica, el pH disminuye considerablemente. Experimentalmente se comprobó cómo partiendo de una lejía de pH 3,5 y añadiendo 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L lejía, el pH disminuye hasta valores próximos a 2.



b) Eliminación de hierro provocada por la adición de bióxido de manganeso

El proceso seguido en el estudio teórico de la oxidación-precipitación cuando se utiliza bióxido de manganeso como agente oxidante es similar al descrito en el apartado anterior. La oxidación del hierro en este caso transcurre a través de las reacciones (22), (28) y (29). El bióxido de manganeso se reduce a Mn<sup>2+</sup> y Mn<sup>3+</sup> que, posteriormente, dan lugar a la hemimorfita (MnO·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tal y como revela el análisis mediante difracción de rayos X de los residuos sólidos generados en esta oxidación. Este proceso de oxidación se encuentra desarrollado para cada una de las especies metálicas que intervienen en esta etapa en el Anexo II de esta Tesis Doctoral.

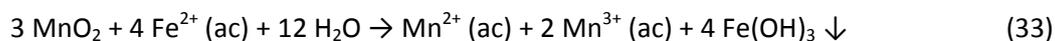
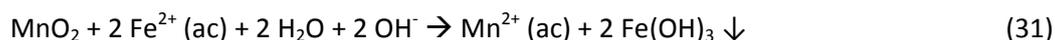


Analizando la ecuación (30), resultante de modificar la ecuación obtenida al aplicar la ecuación de Nernst a la reacción (29), se puede observar cómo la oxidación del hierro se ve favorecida por pH bajos, ya que al disminuir el pH aumenta la concentración de protones de manera que el ratio  $[\text{Fe}^{3+}]^4/[\text{Fe}^{2+}]^4$  aumenta.

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^4 [\text{Mn}^{2+}] [\text{Mn}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^4 [\text{MnO}_2]^3 [\text{H}^+]^{12}} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad (30)$$

Pero, de igual manera que cuando se utiliza agua oxigenada como agente oxidante, no sólo se debe tener en cuenta la oxidación de hierro, sino que también se debe considerar la precipitación del hidróxido férrico formado. Por ello hay que escoger un pH para la etapa de oxidación que permita el desarrollo tanto de la oxidación del Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> como la precipitación del hidróxido férrico.

Además, si se tienen en cuenta al mismo tiempo la reacción de oxidación, reacción (29), y la de precipitación, reacción (26), resultan las reacciones (31) y (32) y, teniéndolas en cuenta al mismo tiempo, la reacción (33), en la que se puede comprobar cómo la formación o consumo de protones depende de si el  $\text{MnO}_2$  se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$  o a  $\text{Mn}^{3+}$  y, en caso de que se reduzca hacia estas dos especies al mismo tiempo que, según resultados de XRD, es lo que ocurre, depende de la relación en la que lo haga. Si la relación de reducción  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  es mayor de 2, el pH aumenta durante la oxidación, si es menor de 2, el pH disminuye durante esta etapa y si es igual a 2, el pH se mantiene constante. Según la evolución del pH observada experimentalmente añadiendo 2 g  $\text{MnO}_2/\text{L}$  lejía, éste aumentaba desde un valor inicial de 3,5 hasta un pH próximo a 6. Por lo tanto, todo parece indicar que la relación de reducción  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  del  $\text{MnO}_2$  es superior a dos. De manera que, si no se controla el pH de la oxidación mediante la adición de una disolución ácida, el pH aumenta considerablemente.



### 3.2.1.2 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales realizados a temperatura ambiente para determinar el pH de oxidación óptimo se llevaron a cabo en erlenmeyers de 300 mL en los que se utilizó agua oxigenada. Dicho agente oxidante se adicionó a 100 mL de la lejía obtenida en la etapa de lixiviación. Con el fin de mantener el pH constante a lo largo de la etapa de oxidación se adicionó, de manera controlada, una disolución de NaOH al 2 % en peso. El tiempo de oxidación utilizado en esta serie de ensayos fue de 60 min.

Como en el estudio teórico recogido en el Anexo II de esta Tesis Doctoral se determina que el pH de oxidación debe ser un pH intermedio para que puedan tener lugar tanto la oxidación como la precipitación, se estudiaron pH contenidos en un rango de 3,5 a 7,0.

### 3.2.1.3 Estudio experimental de la influencia del pH sobre la eliminación de hierro

Al realizar la oxidación, tanto de las lejías obtenidas en las lixiviaciones clorhídricas como en las sulfúricas, se observa cómo a diferentes pH, la evolución del rendimiento de la eliminación de hierro es similar al predicho teóricamente. Es decir, a pH bajos la oxidación tiene lugar, pero el rendimiento de eliminación de hierro es menor que a pH más elevados. Esto se debe a que la presencia de una concentración lo suficientemente elevada de  $\text{OH}^-$  es indispensable para la formación, y posterior precipitación, del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . A medida que el pH aumenta, el rendimiento de eliminación de hierro mejora, pero para pH superiores a 4,5, se comienza a eliminar zinc, ver figura 60. Esta eliminación de zinc está provocada por la precipitación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ya que se trata de un compuesto muy insoluble en las condiciones de operación estudiadas ( $K_{\text{PS}} = 1 \cdot 10^{-15}$ ).

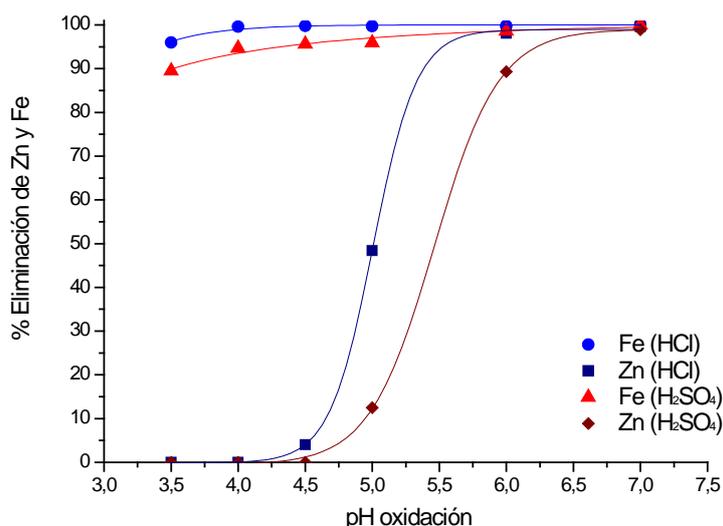


Figura 60: Optimización del pH de la etapa de oxidación

Por lo tanto, el pH seleccionado como pH de operación para la etapa de oxidación es 4,5, ya que para este valor se maximiza la eliminación del hierro presente en la lejía y la pérdida de zinc es prácticamente despreciable.

### 3.2.1.4 Análisis y discusión de resultados

Los resultados obtenidos en los ensayos experimentales realizados para determinar el pH de oxidación óptimo se ven respaldados por los resultados obtenidos en el estudio teórico

desarrollado en el Anexo II de esta Tesis Doctoral. Así, se observa cómo el pH para el cual se consigue maximizar la eliminación de hierro presente en la lejía es un pH intermedio (4,5).

Este comportamiento es común en los dos tipos de lejías estudiadas: las obtenidas en lixiviaciones clorhídricas y las obtenidas en lixiviaciones sulfúricas. Por lo tanto, este pH es el que se utiliza en los ensayos experimentales desarrollados para optimizar el resto de parámetros críticos de la oxidación. En ellos, cuando se utiliza  $MnO_2$  como agente oxidante, se supone que la influencia del pH es similar a la determinada en este apartado.

### 3.2.2 Estudio y selección del agente oxidante

Una vez determinado el pH para el cual se consigue una mayor eliminación de hierro, se llevaron a cabo diversos ensayos experimentales en los que se estudiaron varios agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno, bióxido de manganeso y, en este caso, también se estudió el comportamiento como agente oxidante de una mezcla de ambos.

#### 3.2.2.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos de oxidación para la selección del agente oxidante se llevaron a cabo a temperatura ambiente en erlenmeyers de 300 mL utilizando 100 mL de la lejía obtenida en la correspondiente etapa de lixiviación. El pH se mantuvo constante en su valor óptimo, 4,5, durante el tiempo que duró la etapa (20 min). En el caso de las oxidaciones en las que se utilizaba agua oxigenada como agente oxidante, para llevar a cabo este control del pH, se utilizó una disolución de NaOH al 2 % (en peso) y HCl al 17,5 % (en volumen) y  $H_2SO_4$  al 10 % (en volumen) en el caso de lejías clorhídricas y sulfúricas oxidadas con bióxido de manganeso respectivamente.

Inicialmente se estudiaron las oxidaciones utilizando ratios de 1 mL  $H_2O_2$  (30 % en volumen)/L lejía y de 2,0 g  $MnO_2$  (60 % en peso)/L lejía respectivamente. Las principales impurezas que contiene el bióxido de manganeso utilizado, resultados obtenidos al analizar este reactivo mediante ICP, son: el hierro, el estaño y el cromo, ver tabla 19.

Especie	Composición (% peso)
Cobre	0,25
Hierro	4,65
Manganeso	53,33
Estaño	6,61
Cromo	1,87
Otros	33,29

Tabla 19: Composición del bióxido de manganeso utilizado como agente oxidante

Tanto las cantidades adicionadas de los agentes oxidantes como el tiempo de la etapa de oxidación se optimizan en ulteriores apartados.

### 3.2.2.2 Estudio y selección del agente oxidante para lejías clorhídricas

En los casos en los que se utilizaron lejías procedentes de las lixiviaciones clorhídricas, el agente oxidante con el cual se obtienen mejores rendimientos de eliminación de hierro es el agua oxigenada, ver tabla 20.

Agente oxidante	% Fe eliminado
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99,5
MnO <sub>2</sub>	50,9

Tabla 20: Porcentajes de eliminación de hierro para distintos agentes oxidantes, lejías clorhídricas

### 3.2.2.3 Estudio y selección del agente oxidante para lejías sulfúricas

De igual manera que en el caso anterior, el rendimiento de la eliminación de hierro es apreciablemente superior cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante, ver tabla 21. En este caso, cuando la lejía obtenida se desea utilizar como alimentación a procesos electrolíticos, el control del pH mediante la adición de hidróxido sódico presenta un inconveniente. Este problema reside en las limitaciones existentes con respecto a la concentración de sodio que puede contener una lejía apta para su alimentación a electrólisis, aproximadamente 0,1 ppm [de Goicoechea y Gandiaga, 1996]. Por lo tanto,

como el rendimiento de eliminación de hierro mediante la adición de  $\text{MnO}_2$  no es lo suficientemente elevado, se decidió utilizar, aprovechando el efecto contrario que provocan estos dos agentes oxidantes sobre el pH de la lejía, una mezcla de ambos. Adicionándolos en una relación concreta, el pH de la lejía obtenida en la lixiviación se mantiene constante en un valor próximo a 4,5 durante toda la oxidación. Dicho ratio, determinado experimentalmente, es de 0,6 g de  $\text{MnO}_2$  por cada mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Realizando un ensayo en el que se utiliza 1 mL de agua oxigenada y, por lo tanto, 0,6 g de  $\text{MnO}_2$ , se observa cómo el rendimiento de la oxidación no es tan elevado como cuando se lleva a cabo la oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero mejora notablemente el rendimiento obtenido al utilizar únicamente  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ver tabla 21.

Agente oxidante	% Fe eliminado
$\text{H}_2\text{O}_2$	98,6
$\text{MnO}_2$	41,8
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MnO}_2$	82,9

Tabla 21: Porcentajes de eliminación de hierro para distintos agentes oxidantes, lejías sulfúricas

#### 3.2.2.4 Análisis y discusión de resultados

El agente oxidante con el que se obtienen mejores rendimientos en la eliminación de hierro es el agua oxigenada, por ello se utilizará a partir de este momento a la hora de llevar las oxidaciones de todas las lejías a excepción de las lejías sulfúricas cuyo fin sea ser utilizadas para posteriores procesos de electrólisis.

Las estrictas restricciones existentes en este tipo de procesos en lo que a concentración de sodio se refiere, hacen que su adición para controlar la disminución de pH provocada por el agua oxigenada limite la utilización de esta última como agente oxidante. Para obtener rendimientos de eliminación de hierro considerables, se decidió añadir una mezcla de  $\text{MnO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  que, en una relación determinada (0,6 g  $\text{MnO}_2$ /1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), mantiene el pH de la lejía en su valor óptimo durante toda la oxidación.

### 3.2.3 Optimización de la adición del agente oxidante

Una vez seleccionado el agente oxidante a utilizar en cada uno de los casos, se realizaron varios ensayos experimentales con el fin de determinar la cantidad óptima que se debe añadir.

Como en los estudios de optimización del pH se observa que a pH 4,5 la eliminación de zinc es prácticamente despreciable, el único parámetro que se tuvo en cuenta a la hora de estudiar la cantidad de agente oxidante a adicionar fue el rendimiento de la eliminación de hierro.

#### 3.2.3.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en el reactor de vidrio de 5 L de capacidad, manteniendo el pH constante en el valor determinado como óptimo, 4,5, durante toda la etapa de oxidación (20 minutos). En cada ensayo experimental se oxidaron 0,5 L de lejía obtenida en la etapa de lixiviación correspondiente.

#### 3.2.3.2 Optimización de la adición del agente oxidante para lejías clorhídricas

Al analizar las lejías obtenidas en las pruebas de oxidación realizadas adicionando diferentes cantidades de agua oxigenada, se observa cómo, para adiciones menores de 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L lejía, el rendimiento de la oxidación mejora notablemente al aumentar la cantidad de agente oxidante añadida, mientras que para adiciones superiores a ese valor, el rendimiento de la eliminación de hierro no mejora de manera apreciable, ver figura 61. Por ello, se considera que la cantidad de agua oxigenada mínima necesaria para llevar a cabo la oxidación de un litro de lejía clorhídrica es 1 mL, obteniéndose rendimientos de eliminación de hierro próximos al 99,5 %.

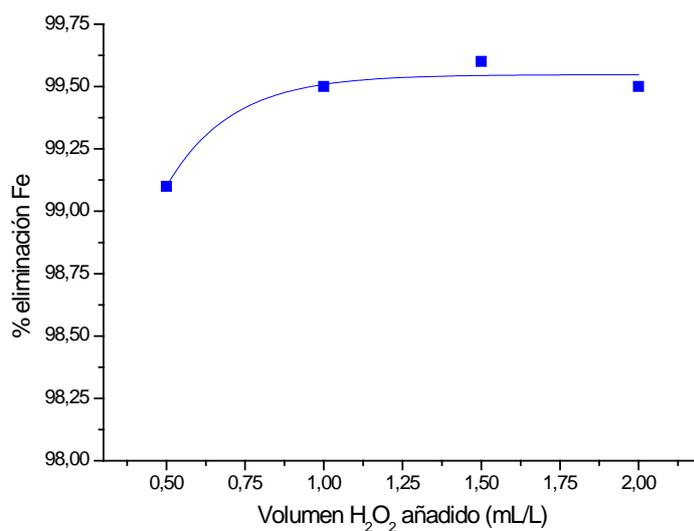


Figura 61: Optimización de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lejías clorhídricas

### 3.2.3.3 Optimización de la adición del agente oxidante para lejías sulfúricas

Como se comenta en apartados anteriores, dentro de las lejías sulfúricas se diferencian dos tipos: las que van a ser utilizadas para la obtención de cualquier compuesto de zinc diferente al zinc metálico, y las lejías sulfúricas que van a ser utilizadas como alimentación a procesos electrolíticos. En el primero de los casos, se utilizó, de igual manera que con lejías clorhídricas, peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En el segundo caso, se utilizó como agente oxidante una mezcla de peróxido de hidrógeno y bióxido de manganeso, en relación 0,6 g MnO<sub>2</sub> por cada mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En el caso en el que únicamente se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante se observa, para adiciones menores a 2 mL/L, cómo el rendimiento de eliminación de hierro mejora a medida que la cantidad de agua oxigenada aumenta. A partir de ese valor no se observa una mejora sustancial en la eliminación de hierro, ver figura 62. Por ese motivo se considera 2 mL/L de lejía como la adición óptima de agua oxigenada para este caso. El porcentaje de eliminación de hierro utilizando dicha adición óptima es superior al 98,5 %.

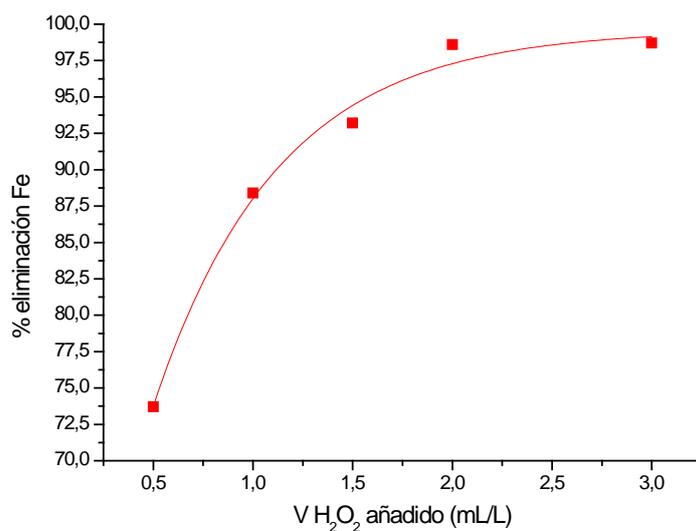


Figura 62: Optimización de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lejías sulfúricas

En los casos en los que se lleva a cabo la oxidación mediante la adición de la mezcla de agua oxigenada y bióxido de manganeso se aprecia cómo, para adiciones menores a 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1,2 g MnO<sub>2</sub> por cada litro de lejía, el rendimiento de eliminación de hierro mejora notablemente, mientras que para adiciones superiores se mantiene prácticamente estable, ver figura 63. Por lo tanto, el rendimiento máximo de eliminación de hierro es superior al 99,5 %.

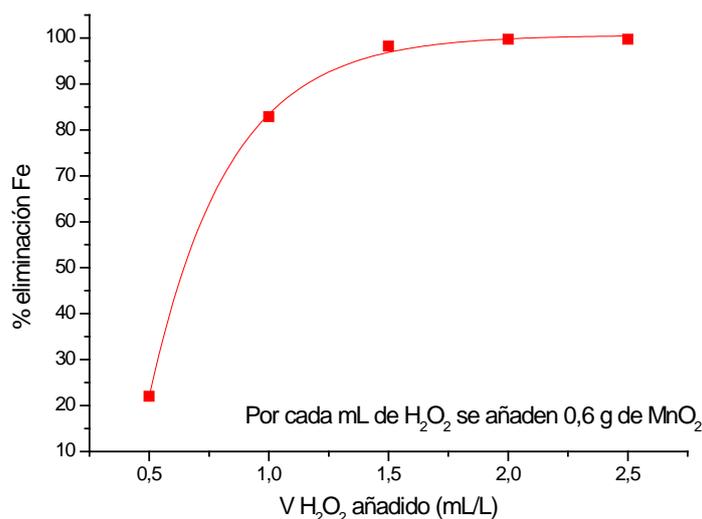


Figura 63: Optimización de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>, lejías sulfúricas

#### 3.2.3.4 Análisis y discusión de resultados

Después de estudiar la adición de los diferentes agentes oxidantes que es necesario realizar en cada uno de los casos de oxidación planteados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

La eliminación de hierro utilizando agua oxigenada como único agente oxidante se lleva a cabo con mayor facilidad en medio clorhídrico que en medio sulfúrico, ya que en este último es preciso utilizar el doble de cantidad de agente oxidante y, aún así, no se consiguen rendimientos de eliminación tan elevados como en medio clorhídrico. Los rendimientos de eliminación de hierro obtenidos mediante la utilización de la mezcla de agentes oxidantes en lejías sulfúricas son comparables a los obtenidos en lejías clorhídricas cuando únicamente se utiliza agua oxigenada. Eso sí, el consumo de reactivos es claramente superior. La utilización de esta mezcla de agentes oxidantes mejora el rendimiento de eliminación de hierro obtenido al utilizar únicamente peróxido de hidrógeno sobre lejías sulfúricas, pero supone un consumo extra de reactivos, ya que la cantidad de agua oxigenada utilizada es similar, pero es necesario adicionar también bióxido de manganeso.

#### 3.2.4 Optimización del tiempo de la etapa de oxidación

Una vez optimizados el resto de parámetros críticos de la oxidación, se llevó a cabo el estudio necesario para determinar el tiempo de oxidación óptimo.

##### 3.2.4.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales desarrollados se efectuaron en el reactor de vidrio de 5 L de capacidad utilizando 2 L de la lejía procedente de cada lixiviación. En cada caso se utilizaron los valores óptimos determinados en los apartados anteriores para cada uno de los parámetros anteriormente estudiados.

De los 2 L de lejía tratados en la oxidación se fueron extrayendo muestras cada cierto tiempo, los análisis de dichas muestras sirvieron para relacionar el rendimiento de la eliminación del hierro con respecto al tiempo de la etapa de oxidación.

### 3.2.4.2 Optimización del tiempo de la oxidación para lejías clorhídricas

Observando los rendimientos obtenidos en la eliminación de hierro para diferentes tiempos de oxidación se puede concluir que tras 20 min la oxidación de las lejías clorhídricas ha finalizado. Para tiempos superiores no se observa mejoría en dicha eliminación de hierro, ver figura 64.

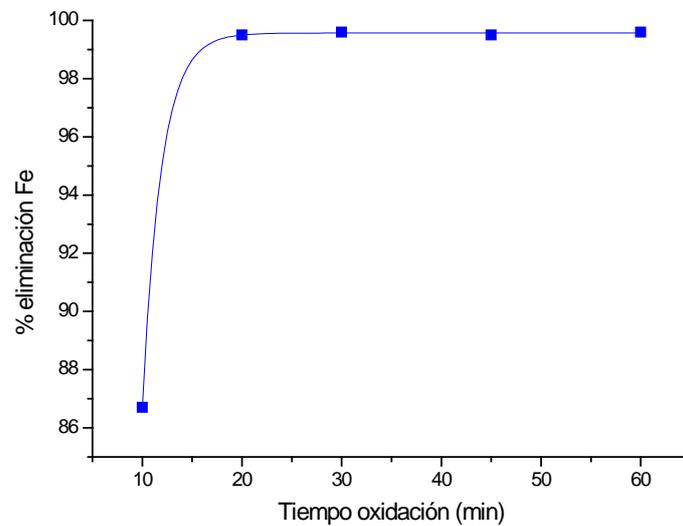


Figura 64: Optimización del tiempo de oxidación para lejías clorhídricas

### 3.2.4.3 Optimización del tiempo de la oxidación para lejías sulfúricas

De igual manera a lo observado en el caso de las lejías clorhídricas, en los dos casos en los que se oxidan lejías sulfúricas, la oxidación se puede dar por finalizada tras 20 min, ya que para tiempos superiores el rendimiento de eliminación de hierro no mejora apreciablemente, ver figuras 65 y 66.

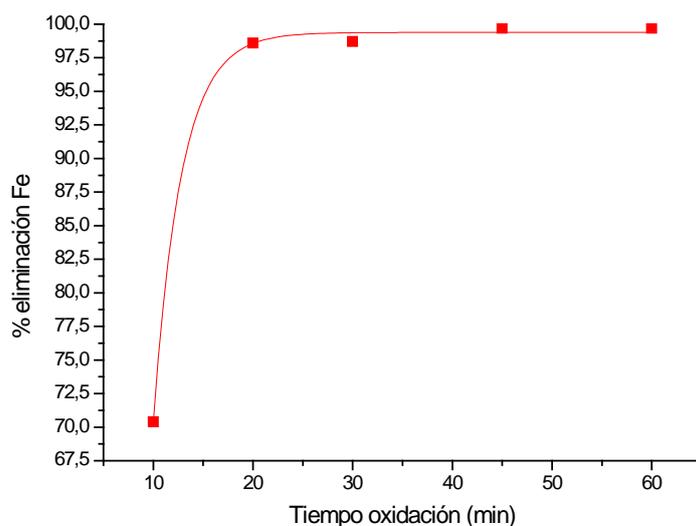


Figura 65: Optimización del tiempo de oxidación para lejías sulfúricas, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante

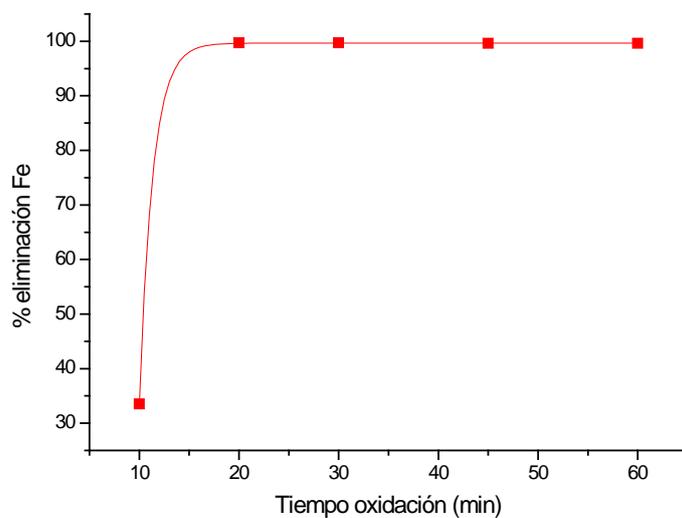


Figura 66: Optimización del tiempo de oxidación para lejías sulfúricas, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> como agente oxidante

#### 3.2.4.4 Análisis y discusión de resultados

Mediante el estudio del tiempo de la etapa de oxidación se observa cómo, para todos los casos, el tiempo óptimo de esta etapa es de 20 min operando a temperatura ambiente. Se selecciona éste como tiempo óptimo ya que para tiempos menores, el rendimiento de

eliminación de hierro es claramente inferior, y para tiempos superiores no se produce una mejora sustancial del citado rendimiento.

### 3.2.5 Caracterización de las lejías y de los residuos sólidos obtenidos en la etapa de oxidación

En este apartado se recoge la caracterización de las lejías y de los residuos sólidos obtenidos en la etapa de oxidación. Se muestran los valores medios de los obtenidos al utilizar los parámetros determinados como óptimos en los apartados anteriores.

#### 3.2.5.1 Caracterización de la lejía clorhídrica y del residuo sólido derivado de su obtención

En la etapa de oxidación se tratan los 6,66 m<sup>3</sup> de lejía clorhídrica, volumen resultante de tratar cada tonelada de OW en la lixiviación, con 6,66 L de agua oxigenada (30 % en volumen) para provocar la oxidación del Fe<sup>2+</sup> presente en la lejía a Fe<sup>3+</sup>. Para compensar la disminución del pH provocada por la adición de dicho agente oxidante es necesario adicionar 10 L de una disolución de NaOH (2 % en peso), ver figura 67. En esta etapa de oxidación precipitan unos 8 kg de residuo sólido por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

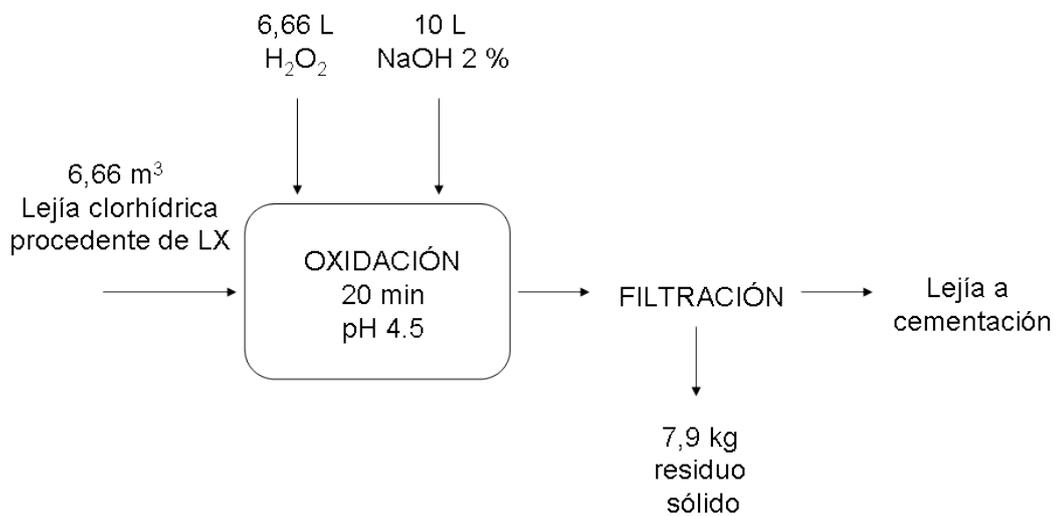


Figura 67: Diagrama de flujo para la etapa de oxidación, lejías clorhídricas

	Composición media de la lejía obtenida (g/L)	Composición media residuo sólido (g/L)
Cobre	0,001	0,001
Níquel	0,001	0,001
Cadmio	0,155	0,004
Hierro	0,000 (0,3 ppm)	0,035
Plomo	1,077	0,215
Zinc	58,040	0,906
Manganeso	0,042	0,002
Estaño	0,034	0,011
Cromo	0,001	0,001

Tabla 22: Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de oxidación, lejías clorhídricas

La composición de la lejía se determinó al analizar varias muestras mediante ICP. La concentración media de zinc obtenida es de  $58,040 \pm 0,678$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,599$ ). Como muestra la tabla 22, mediante esta etapa de oxidación se consigue reducir la concentración del hierro presente en la lejía hasta un valor de  $0,0003 \pm 0,0002$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,0001$ ), siendo la eliminación de dicha impureza superior al 99,5 % con respecto a la cantidad total de hierro presente en la lejía obtenida en la etapa de lixiviación. Las impurezas principales presentes en la lejía después de la oxidación son el plomo y el cadmio, con concentraciones de  $1,077 \pm 0,044$  g/L y  $0,155 \pm 0,006$  g/L respectivamente (con un intervalo de confianza del 95 % y siendo  $\sigma = 0,005$  y  $\sigma = 0,039$  para cada caso).

En la figura 68 se muestra una imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación de una lejía clorhídrica tras ser lavado y secado con el fin de llevar a cabo su análisis. Al igual que en el caso de los residuos sólidos de la etapa de lixiviación, se utilizaron dos técnicas analíticas para determinar la composición de dicho residuo: ICP, ver los resultados en la tabla 22, y DRX, ver figura 69 y tabla 23.



Figura 68: Imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación de una lejía clorhídrica

A través del análisis realizado mediante difracción de rayos X se observa cómo el sólido obtenido en la oxidación está principalmente formado por cloruro de plomo. El hecho de que el plomo sea uno de los componentes mayoritarios de dicho residuo sólido se refleja también en los resultados obtenidos mediante ICP. A través de dicha técnica también se determina que el zinc es el otro compuesto mayoritario en el residuo sólido. Sin embargo, mediante esta técnica no se detecta ninguna estructura cristalina que contenga zinc. Esto puede ser debido a que el tamaño de los cristales en los que está presente el zinc en este residuo sólido no sea detectable mediante difracción de rayos X. Según los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, el hierro que se elimina de la lejía precipita en forma de un óxido mixto de sodio y hierro, ver tabla 25.

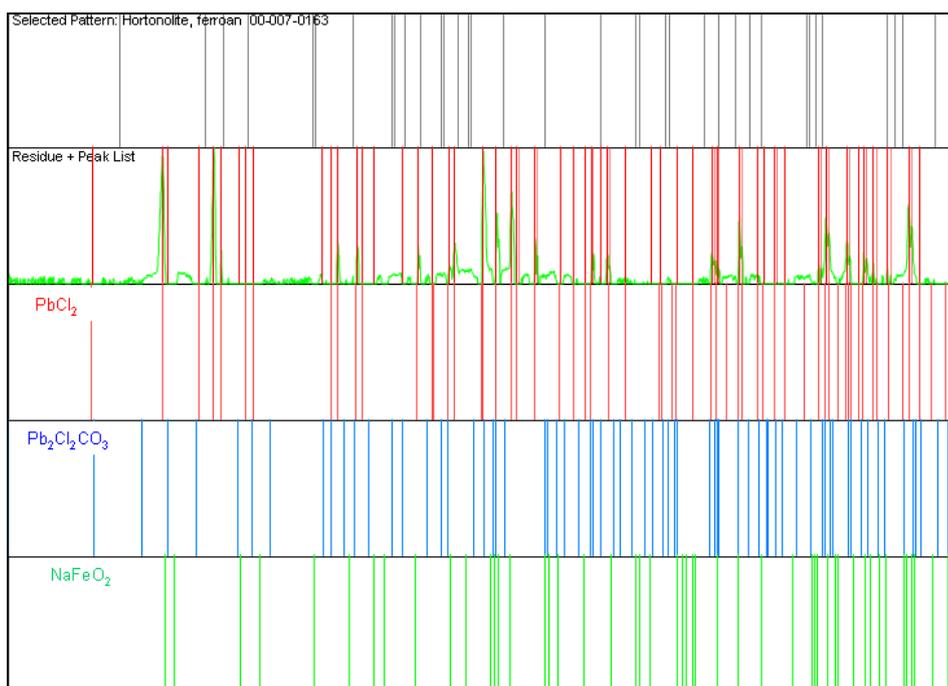


Figura 69: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de oxidación utilizando lejías clorhídricas

Nombre del compuesto	Fórmula química	Composición (%)
Cotunita	$\text{PbCl}_2$	86
Fosgenita	$\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$	5
Óxido de sodio y hierro	$\text{NaFeO}_2$	9

Tabla 23: Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la oxidación de lejías clorhídricas

### 3.2.5.2 Caracterización de la lejía sulfúrica y del residuo sólido derivado de su obtención, utilización de agua oxigenada como único agente oxidante

En la etapa de oxidación se tratan  $6,66 \text{ m}^3$  de lejía sulfúrica con  $13,32 \text{ L}$  de agua oxigenada (30 % en volumen) para provocar la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ . Para compensar la disminución del pH provocada por la adición de dicho agente oxidante es necesario adicionar  $10 \text{ L}$  de una disolución de  $\text{NaOH}$  (2 % en peso), ver figura 70. En esta etapa de oxidación precipitan unos  $3 \text{ kg}$  de residuo sólido por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

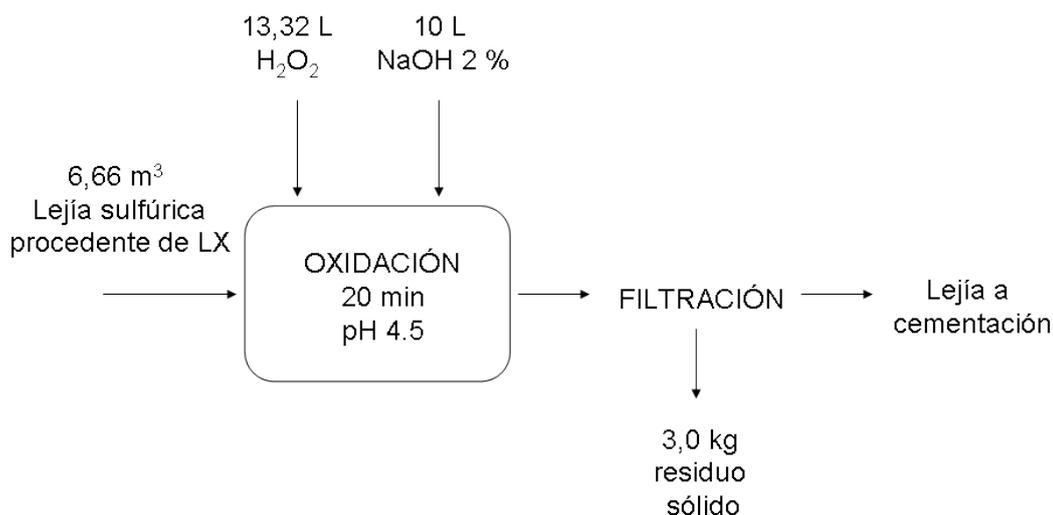


Figura 70: Diagrama de flujo para la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando únicamente  $H_2O_2$  como agente oxidante

	Composición media de la lejía obtenida (g/L)	Composición media residuo sólido (g/L)
Cobre	0,002	0,002
Níquel	0,008	0,001
Cadmio	0,140	0,001
Hierro	0,000 (0,7 ppm)	0,067
Plomo	0,011	0,003
Zinc	57,750	0,391
Manganeso	0,032	0,001
Estaño	0,018	0,008
Cromo	0,001	0,001

Tabla 24: Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando  $H_2O_2$  como único agente oxidante

La composición de la lejía se determinó al analizar varias muestras mediante ICP. La concentración media de zinc obtenida es de  $57,750 \pm 0,322$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,285$ ). Como muestra la tabla 24, mediante esta etapa de oxidación se consigue reducir la concentración del hierro presente en la lejía hasta un valor de  $0,0007 \pm 0,0001$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,0001$ ), siendo la eliminación de dicha impureza superior al 99,5 % con respecto a la cantidad total de hierro presente en la lejía obtenida en la lixiviación. La impureza principal presente en la lejía

después de la oxidación es el cadmio, con una concentración de  $0,139 \pm 0,005$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y siendo  $\sigma = 0,004$ ).

En la figura 71 se muestra una imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación con peróxido de hidrógeno de una lejía sulfúrica tras ser lavado y secado para llevar a cabo su análisis. Al igual que en casos anteriores se utilizaron dos técnicas analíticas: ICP, ver tabla 24, y difracción de rayos X, ver figura 72 y tabla 25.



Figura 71: Imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación de una lejía sulfúrica en la que se utiliza  $H_2O_2$  como único agente oxidante

A través del análisis realizado mediante difracción de rayos X se corroboran los resultados obtenidos mediante ICP. En los resultados obtenidos mediante ambas técnicas analíticas se observa cómo las especies metálicas con mayor presencia en el residuo sólido obtenido en la oxidación de la lejía sulfúrica son el hierro y el zinc, ver tablas 24 y 25. Mediante difracción de rayos X se determina que la mayor parte del zinc presente en el sólido se encuentra en forma de oxisulfato de zinc heptahidratado, mientras que el hierro se encuentra como hematita.

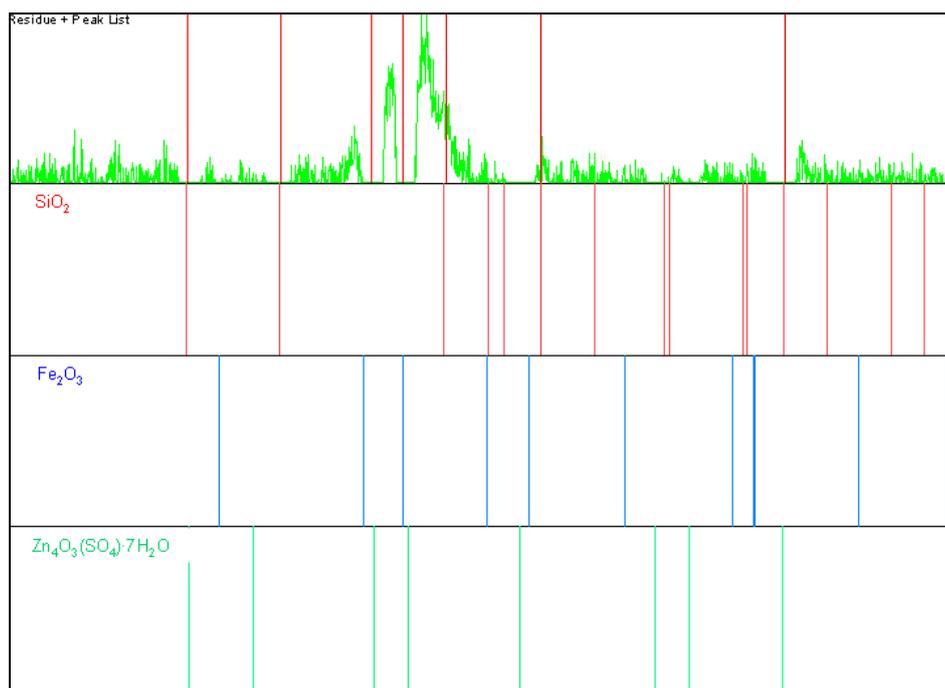


Figura 72: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de oxidación utilizando lejías sulfúricas y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como único agente oxidante

Nombre del compuesto	Fórmula química	Composición (%)
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	-
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-
Oxisulfato de zinc heptahidratado	$\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-

Tabla 25: Composición semicuantitativa del residuo sólido generado en la oxidación utilizando lejías sulfúricas y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como único agente oxidante

### 3.2.5.3 Caracterización de la lejía sulfúrica y del residuo sólido derivado de su obtención, utilización de agua oxigenada y bióxido de manganeso como agentes oxidantes

En la etapa de oxidación se tratan los  $6,66 \text{ m}^3$  de lejía sulfúrica, obtenidos en la etapa de lixiviación, con  $13,32 \text{ L}$  de agua oxigenada (30 % en volumen) y  $8 \text{ kg}$  de  $\text{MnO}_2$  (60 % en peso) para provocar la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ , ver figura 73. En esta etapa de oxidación precipitan unos  $9 \text{ kg}$  de residuo sólido por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

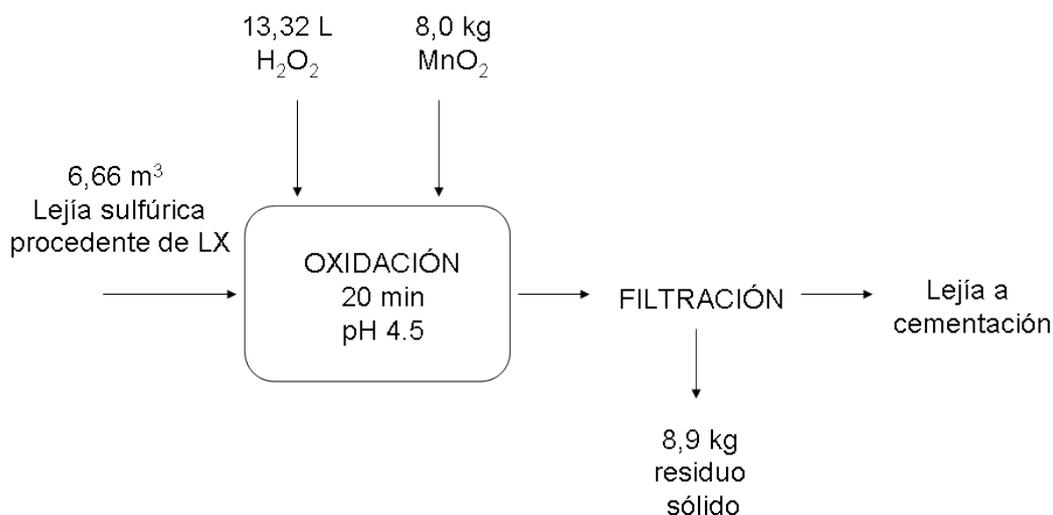


Figura 73: Diagrama de flujo para la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando  $\text{MnO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes

	Composición media de la lejía obtenida (g/L)	Composición media residuo sólido (g/L)
Cobre	0,002	0,002
Níquel	0,006	0,001
Cadmio	0,154	0,001
Hierro	0,000 (0,7 ppm)	0,059
Plomo	0,011	0,003
Zinc	58,053	0,492
Manganeso	0,178	0,029
Estaño	0,032	0,016
Cromo	0,001	0,001

Tabla 26: Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de oxidación, lejías sulfúricas utilizando  $\text{MnO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes

La composición de la lejía se determinó al analizar varias muestras mediante ICP. La concentración media de zinc obtenida es de  $58,053 \pm 0,389$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,344$ ). Como muestra la tabla 26, mediante esta etapa de oxidación se consigue reducir la concentración del hierro presente en la lejía hasta un valor de  $0,0007 \pm 0,0001$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,0001$ ), siendo la eliminación de dicha impureza superior al 99,5 % con respecto a la cantidad total de hierro presente en la lejía obtenida en la etapa de lixiviación. La impureza principal presente en la

lejía después de la oxidación es el cadmio, con una concentración de  $0,154 \pm 0,022$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y siendo  $\sigma = 0,020$ ).

En la figura 74 se muestra una imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación con agua oxigenada y bióxido de manganeso de una lejía sulfúrica tras ser lavado y secado con el fin de efectuar su análisis. Al igual que en casos anteriores, se utilizaron dos técnicas analíticas: ICP, ver tabla 26, y difracción de rayos X, ver figura 75 y tabla 27.



Figura 74: Imagen del residuo sólido obtenido en la oxidación de una lejía sulfúrica en la que se utilizan  $\text{MnO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes

Mediante el análisis por difracción de rayos X se detecta la presencia del hierro eliminado de la lejía en forma de hercynita y de un óxido mixto de sodio y hierro. La presencia de hidróxido férrico, especie en la que se espera que precipite, puede no ser detectada por esta técnica analítica. Lo mismo ocurre con el zinc que, mientras que mediante ICP aparece como uno de los componentes mayoritarios del sólido, a través de difracción de rayos X no se aprecia su presencia. Este sólido, a diferencia del obtenido en la oxidación con agua oxigenada, contiene una cantidad apreciable de manganeso, en forma de hemimorfita, ver tabla 27. Esta presencia de manganeso se debe a la parte del bióxido de manganeso que no se lixivia en las condiciones bajo las que se lleva a cabo la oxidación.

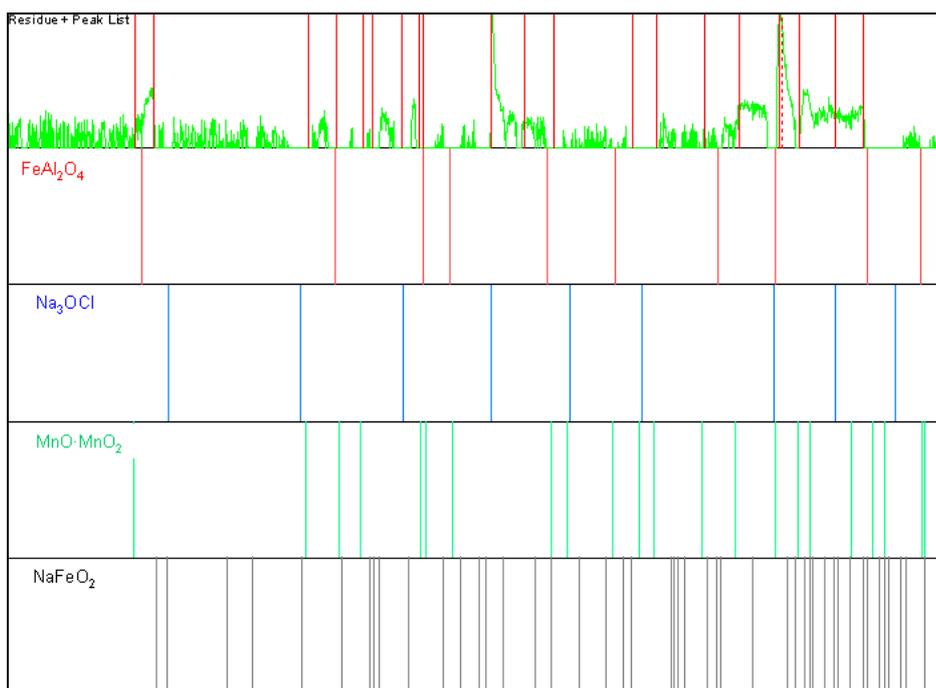


Figura 75: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de oxidación utilizando lejías sulfúricas y  $\text{MnO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes

Nombre del compuesto	Fórmula química	Composición (%)
Hercynita	$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	15
Oxocloruro sódico	$\text{Na}_3\text{OCl}$	61
Hausmanita	$\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$	14
Óxido de hierro y sodio	$\text{NaFeO}_2$	10

Tabla 27: Composición semicuantitativa del residuo sólido generado en la oxidación utilizando lejías sulfúricas y  $\text{MnO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes

### 3.3 ETAPA DE CEMENTACIÓN

El objetivo principal de la etapa de cementación es la eliminación de las impurezas metálicas que permanecen en la lejía después de la oxidación y son susceptibles de ser reducidas y, posteriormente, precipitar como consecuencia de la adición de un agente cementante como el polvo de zinc. En esta etapa, de manera contraria a lo que ocurre en la etapa de oxidación, la eliminación del zinc no es un problema, ya que es esa misma especie la que se utiliza para reducir las impurezas metálicas.

### 3.3.1 Estudio de la influencia del pH sobre la cementación

Antes de llevar a cabo la optimización de otros parámetros críticos, se realizaron diversas pruebas en las que se añadieron diversas cantidades de polvo de zinc a las lejías obtenidas en la oxidación, y se estudió la evolución del pH durante 120 min. Estos ensayos se realizaron con el fin de determinar si el pH varía durante la cementación o no. A la vista de los resultados obtenidos, se puede asegurar que el pH no varía significativamente durante dicha etapa de purificación, siendo el pH durante la misma de  $4,5 \pm 0,2$ . Este hecho se ve sustentado por las reacciones de reducción de las principales impurezas metálicas presentes en la lejía, ya que en ninguna de ellas tiene lugar un consumo o generación de protones que repercuta sobre el pH de dicha lejía, ver reacciones (34) y (35).



Las especies que intervienen en las reacciones anteriores son las más susceptibles de ser reducidas y, posteriormente, precipitar como consecuencia de la adición de polvo de zinc tal y como se puede observar en la tabla 28. En dicha tabla, se muestra el orden de reducción en función de los potenciales de reducción estándar de las principales impurezas metálicas presentes en la lejía al reaccionar con el polvo de zinc.

Especie OX/RD	$\Delta E^0 = E_i^0 - E_{Zn(II)/Zn(0)}^0$ (V)
Pb <sup>4+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	+2,45
Mn <sup>3+</sup> / Mn <sup>2+</sup>	+2,27
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	+1,53
Cu <sup>+</sup> / Cu <sup>0</sup>	+1,28
Cu <sup>2+</sup> / Cu <sup>0</sup>	+1,10
Sn <sup>4+</sup> / Sn <sup>2+</sup>	+0,91
Pb <sup>2+</sup> / Pb <sup>0</sup>	+0,63
Sn <sup>2+</sup> / Sn <sup>0</sup>	+0,62
Ni <sup>2+</sup> / Ni <sup>0</sup>	+0,51
Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>0</sup>	+0,32
Cd <sup>2+</sup> / Cd <sup>0</sup>	+0,26
Cr <sup>3+</sup> / Cr <sup>2+</sup>	+0,25
Cr <sup>2+</sup> / Cr <sup>0</sup>	-0,15
Mn <sup>2+</sup> / Mn <sup>0</sup>	-0,42

Tabla 28: Orden de reducción y precipitación de las principales impurezas metálicas

La discusión teórica sobre qué especies pueden ser eliminadas de la lejía en esta etapa se recoge en el Anexo III de esta Tesis Doctoral.

### 3.3.2 Selección del agente cementante

El agente cementante utilizado en estos ensayos experimentales es el recomendado en la gran mayoría de referencias bibliográficas: el polvo de zinc [Ballester, 2000]. En este caso su utilización presenta la gran ventaja de que la parte de este polvo de zinc que es lixiviado durante la cementación aumenta el valor añadido de la lejía. En el caso de utilizar otro tipo de agente cementante y este pasara a la lejía, sería necesaria su eliminación con el fin de no contaminar los productos finales que se obtendrían en las etapas de acabado.

La composición del polvo de zinc utilizado, determinada mediante ICP, se muestra en la tabla 29.

Especie	Composición (% peso)
Zinc	97,28
Cobre	0,25
Cromo	1,47
Otros	1,00

Tabla 29: Composición del polvo de zinc utilizado en la cementación

### 3.3.3 Optimización de la adición del agente cementante

Una vez determinado que el pH no varía de manera significativa a lo largo de la etapa de cementación, se procedió a realizar los ensayos experimentales precisos para optimizar los parámetros críticos de esta etapa: la cantidad de polvo de zinc a adicionar y el tiempo de la cementación.

#### 3.3.3.1 Descripción de los ensayos experimentales

En los ensayos experimentales realizados para determinar la cantidad óptima de polvo de zinc a adicionar durante la cementación se utilizaron 100 mL de la lejía, clorhídrica o sulfúrica, procedente de la etapa de oxidación. Dicho volumen de lejía, vertido en un erlenmeyer de 300 mL, fue puesto en contacto con una cantidad determinada de polvo de zinc (96 % de pureza en peso) durante un tiempo de 40 min. Las adiciones estudiadas se encuentran en un rango de 1 a 10 g de polvo de zinc por cada litro de lejía tratada.

#### 3.3.3.2 Optimización de la adición del agente cementante para lejías clorhídricas

Analizando la concentración total de impurezas metálicas presentes en la lejía clorhídrica obtenida en la etapa de cementación, se observa cómo la cantidad óptima de polvo de zinc que se debe adicionar es de 2,5 g/L. Se elige esta cantidad porque para adiciones menores se observa cómo la lejía se va purificando a medida que la cantidad de polvo de zinc añadida aumenta, mientras que para adiciones mayores a la seleccionada, la concentración total de impurezas presentes en la lejía no varía apreciablemente, ver figura 76.

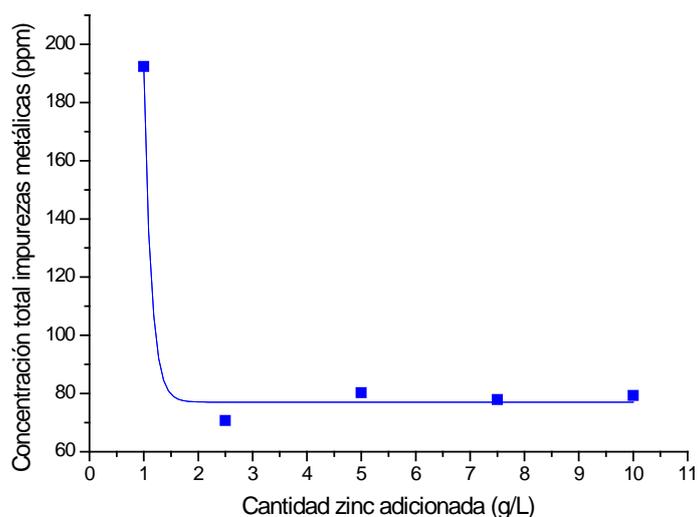


Figura 76: Optimización de la cantidad de polvo de zinc, lejas clorhídricas

### 3.3.3.3 Optimización de la adición del agente cementante para lejas sulfúricas

Realizando un análisis similar al llevado a cabo en el apartado anterior, se observa cómo cuando se realiza la cementación sobre lejas sulfúricas, tanto si previamente han sido oxidadas utilizando únicamente agua oxigenada como si se ha utilizado la mezcla de agua oxigenada y bióxido de manganeso, la cantidad de polvo de zinc que se debe adicionar para conseguir una purificación óptima de la leja es de 7,5 g/L, ver figura 77.

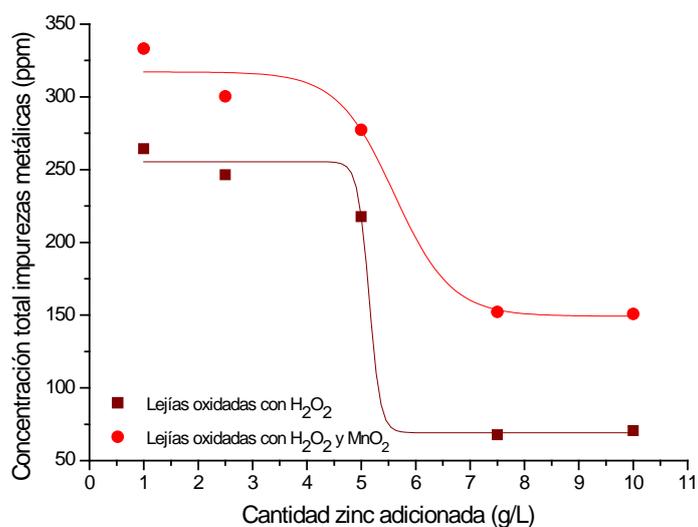


Figura 77: Optimización de la cantidad de polvo de zinc, lejas sulfúricas

#### 3.3.3.4 Análisis y discusión de resultados

En los ensayos experimentales se determinó que la cantidad óptima de polvo de zinc a adicionar sobre lejías clorhídricas es de 2,5 g/L. Después de esta etapa de cementación, la concentración total de impurezas metálicas presentes en la lejía se consigue rebajar por debajo de 80 ppm.

En cambio, la cantidad de polvo de zinc que es necesario adicionar sobre lejías sulfúricas es claramente superior a la determinada como óptima para lejías clorhídricas, 7,5 g/L. Una vez realizada esta cementación, se consigue rebajar la concentración total de impurezas metálicas por debajo de 175 ppm en el caso de lejías oxidadas con  $H_2O_2$  y  $MnO_2$  y por debajo de 75 ppm en el caso de lejías oxidadas únicamente con  $H_2O_2$ . El motivo de la diferencia entre estas dos concentraciones de impurezas totales reside en el manganeso adicionado en la etapa de oxidación. La eliminación del manganeso mediante cementación, tal y como se ve reflejado en el Anexo III de esta Tesis Doctoral, no es electroquímicamente viable.

#### 3.3.4 Optimización del tiempo de la etapa de cementación

Una vez determinada la cantidad óptima de polvo de zinc que es necesario adicionar a cada tipo de lejía, se procedió a efectuar los ensayos experimentales pertinentes para optimizar el tiempo de la etapa de cementación.

##### 3.3.4.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales desarrollados se efectuaron en el reactor de vidrio de 5 L, utilizando 2 L de la lejía procedente de la etapa de oxidación correspondiente. En cada caso se utilizó la cantidad óptima de polvo de zinc determinada en el apartado anterior.

De los 2 L de lejía tratados en la cementación se fueron extrayendo muestras cada cierto tiempo, los análisis de dichas muestras sirvieron para relacionar la concentración total de impurezas metálicas presentes en la lejía con respecto al tiempo de la cementación.

### 3.3.4.2 Optimización del tiempo de la cementación para lejías clorhídricas

Observando la evolución de la concentración total de impurezas metálicas presentes en las lejías clorhídricas en función del tiempo de cementación se puede concluir que el tiempo de cementación óptimo es de aproximadamente 40 min, operando a temperatura ambiente. Para tiempos menores al seleccionado, la concentración de impurezas metálicas disminuye notablemente al aumentar el tiempo. En cambio, a partir del tiempo seleccionado como óptimo, la concentración total de impurezas en la lejía permanece en un valor aproximadamente constante, ver figura 78.

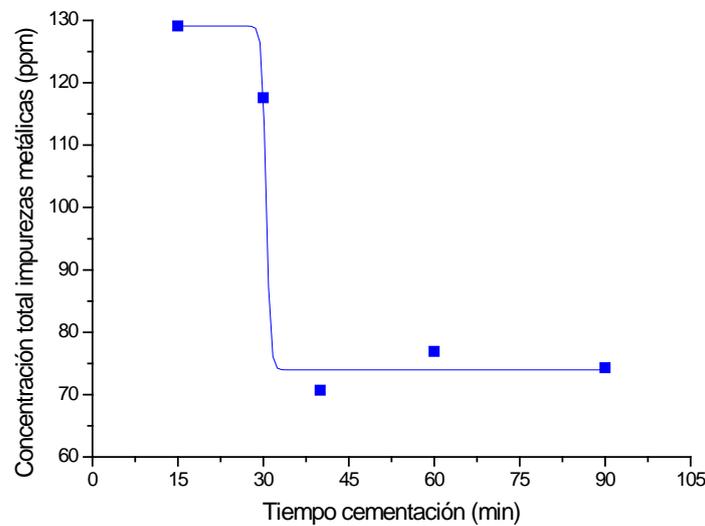


Figura 78: Optimización del tiempo de la cementación, lejías clorhídricas

### 3.3.4.3 Optimización del tiempo de la cementación para lejías sulfúricas

Realizando una discusión similar a la efectuada en el apartado anterior, se deduce que el tiempo de cementación óptimo cuando se utilizan lejías sulfúricas es de 90 min operando a temperatura ambiente, ver figura 79.

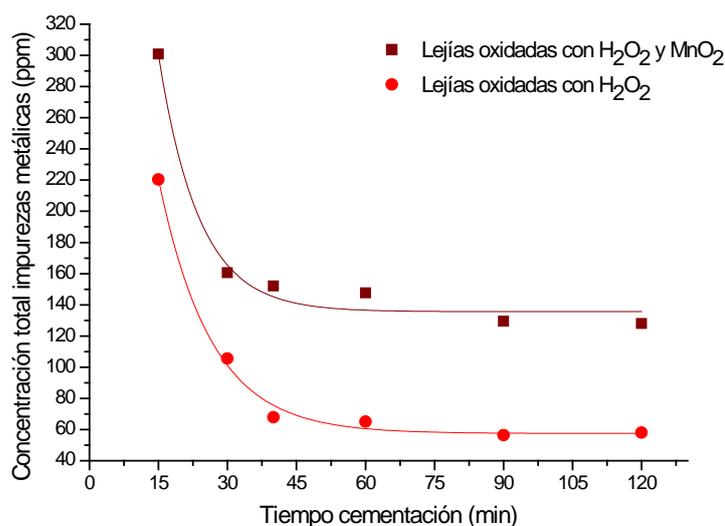


Figura 79: Optimización del tiempo de la cementación, lejías sulfúricas

#### 3.3.4.4 Análisis y discusión de resultados

El estudio de optimización del tiempo de la etapa de cementación respalda lo observado experimentalmente en la optimización de la adición de polvo de zinc. La eliminación de impurezas metálicas mediante cementación se ve claramente potenciada cuando se lleva a cabo en medio clorhídrico. Por ello, no sólo la cantidad de polvo de zinc necesaria es menor que cuando se efectúa sobre lejías sulfúricas, sino que además, el tiempo necesario para llevar a cabo dicha cementación es claramente inferior.

Es posible que esta diferencia en el consumo de polvo de zinc y de tiempo de cementación se deba a que las concentraciones de las impurezas metálicas en las lejías sulfúricas a cementar son muy superiores a las presentes en las lejías clorhídricas.

#### 3.3.5 Caracterización de las lejías y de los residuos sólidos obtenidos en la etapa de cementación

En este apartado se recoge la caracterización de las lejías y de los residuos sólidos obtenidos en la etapa de cementación. Se muestran los valores medios de los resultados obtenidos experimentalmente al utilizar los parámetros determinados como óptimos en los apartados anteriores.

### 3.3.5.1 Caracterización de la lejía clorhídrica generada en la cementación y del residuo sólido derivado de su obtención

En la etapa de cementación se tratan los 6,66 m<sup>3</sup> de lejía clorhídrica, procedentes de la etapa de oxidación, con 16,67 kg de polvo de zinc (96 % en peso) para provocar la cementación de especies metálicas tales como el plomo o el cadmio, ver figura 80. En esta etapa de cementación precipitan unos 23 kg de residuo sólido por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

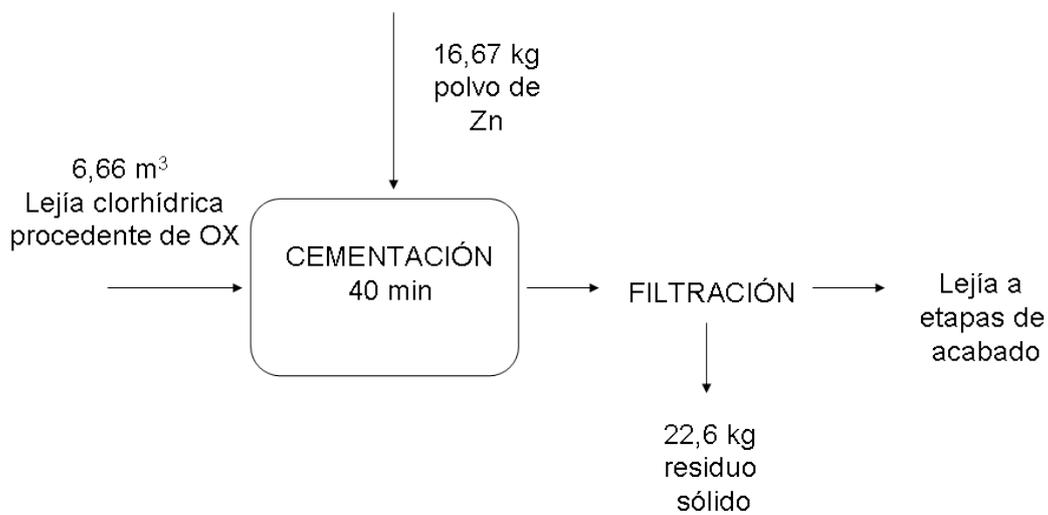


Figura 80: Diagrama de flujo para la etapa de cementación utilizando lejías clorhídricas

	Composición media de la lejía obtenida (g/L)	Composición media residuo sólido (g/L)
Cobre	0,000	0,000
Níquel	0,001	0,000
Cadmio	0,001	0,024
Hierro	0,000	0,000
Plomo	0,001	0,164
Zinc	58,968	0,246
Manganeso	0,036	0,001
Estaño	0,049	0,002
Cromo	0,001	0,000

Tabla 30: Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de cementación, lejías clorhídricas

La composición de la lejía se determinó al analizar varias muestras mediante ICP. La concentración media de zinc obtenida es de  $58,968 \pm 0,761$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,672$ ). Como muestra la tabla 30, en la etapa de cementación se consiguen eliminar prácticamente todas las impurezas metálicas de la lejía a excepción del manganeso y del estaño. La concentración total de impurezas metálicas presente en la lejía clorhídrica después de la cementación es de aproximadamente  $0,089 \pm 0,010$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,008$ ).

En la figura 81 se muestra una imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de una lejía clorhídrica tras ser lavado y secado con el fin de llevar a cabo su análisis. Al igual que en el caso de los residuos sólidos de las etapas anteriores, lixiviación y oxidación, se utilizaron dos técnicas analíticas para determinar la composición de dicho sólido: ICP, ver los resultados en la tabla 30, y DRX, ver figura 82 y tabla 31.



Figura 81: Imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de una lejía clorhídrica

A través del análisis realizado mediante difracción de rayos X se observa cómo el sólido obtenido en la cementación está principalmente formado por compuestos de zinc y plomo. Esto queda a su vez refrendado por los resultados obtenidos al analizar el sólido mediante ICP, demostrando que el plomo es una de las especies más fácilmente cementables. El plomo se encuentra principalmente en tres estructuras cristalinas: fluoruro de plomo, cloruro de plomo e hidroxiclорuro de plomo. El zinc, en cambio, se encuentra principalmente como hidroxiclорuro de zinc hidratado, ver tabla 31.

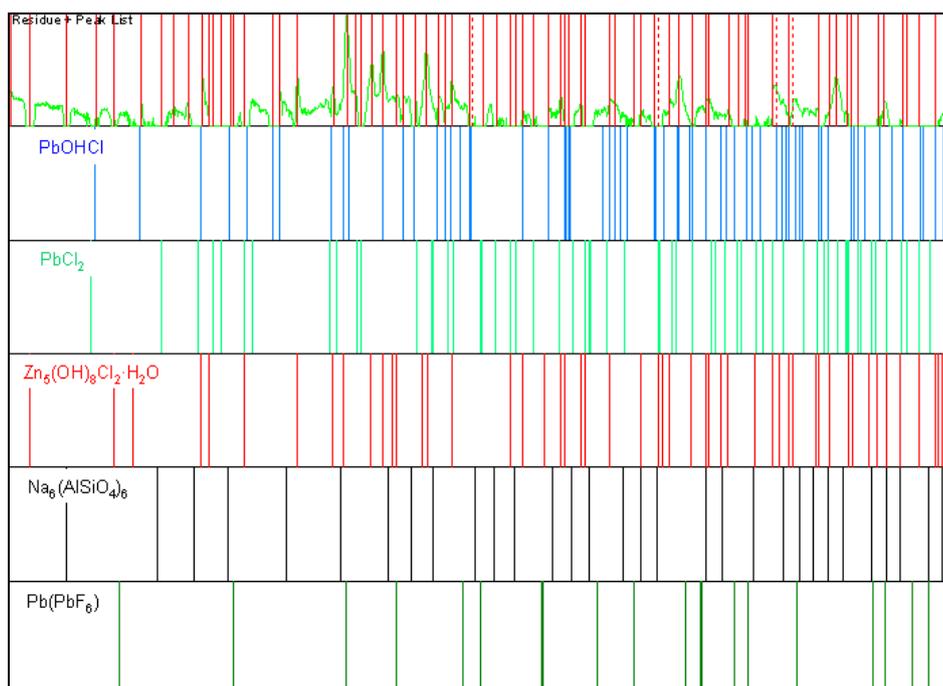


Figura 82: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de cementación utilizando lejías clorhídricas

Nombre del compuesto	Fórmula química	Composición (%)
Laurionita	PbOHCl	25
Cotunita	PbCl <sub>2</sub>	15
Hidroxicloruro de zinc hidratado	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	51
Aluminosilicato sódico	Na <sub>6</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	3
Fluoruro de plomo	Pb(PbF <sub>6</sub> )	6

Tabla 31: Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la cementación de lejías clorhídricas

### 3.3.5.2 Caracterización de la lejía sulfúrica, oxidada únicamente con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, generada en la cementación y del residuo sólido derivado de su obtención

En la etapa de cementación se tratan los 6,66 m<sup>3</sup> de lejía sulfúrica, procedentes de la oxidación con agua oxigenada, con casi 50 kg de polvo de zinc (96 % en peso) para provocar la cementación de especies metálicas como el cadmio, ver figura 83. En esta

etapa de cementación precipitan unos 88 kg de residuo sólido por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

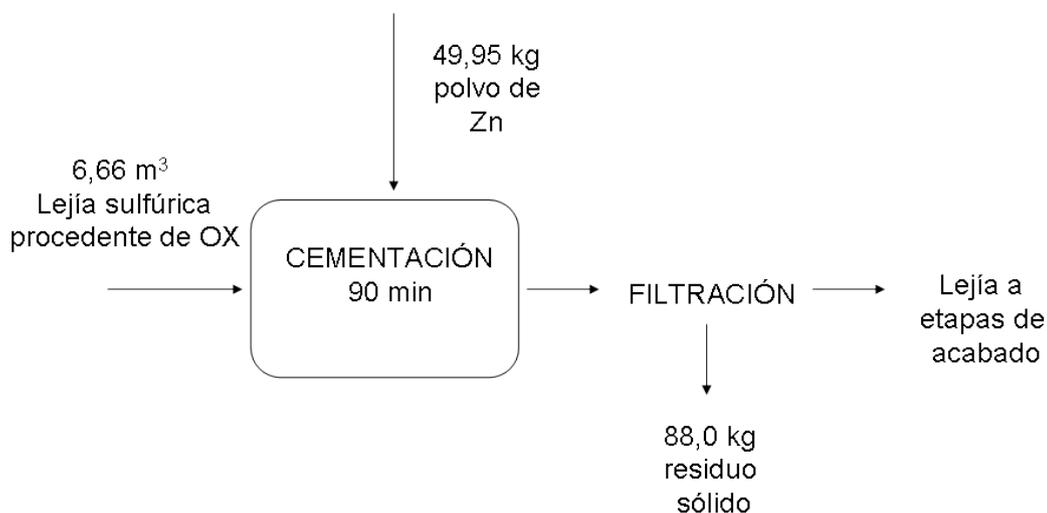


Figura 83: Diagrama de flujo para la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada

	Composición media de la lejía obtenida (g/L)	Composición media residuo sólido (g/L)
Cobre	0,001	0,000
Níquel	0,001	0,000
Cadmio	0,001	0,005
Hierro	0,001	0,000
Plomo	0,001	0,001
Zinc	57,794	0,482
Manganeso	0,031	0,001
Estaño	0,005	0,001
Cromo	0,001	0,000

Tabla 32: Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada

La composición de la lejía se determinó al analizar varias muestras mediante ICP. La concentración media de zinc obtenida es de  $57,794 \pm 0,483$  g/L (con un intervalo de

confianza del 95 % y  $\sigma = 0,430$ ). Como muestra la tabla 32, en la etapa de cementación se consiguen eliminar prácticamente todas las impurezas metálicas de la lejía a excepción del manganeso. La concentración total de impurezas metálicas presente en esta lejía sulfúrica después de la cementación es de aproximadamente  $0,041 \pm 0,001$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,001$ ).

En la figura 84 se muestra una imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de esta lejía sulfúrica tras ser lavado y secado con el fin de ser analizado. Al igual que en los casos anteriores, se utilizaron dos técnicas analíticas para determinar la composición de dicho residuo sólido: ICP, ver los resultados en la tabla 32, y DRX, ver figura 85 y tabla 33.



Figura 84: Imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de una lejía sulfúrica oxidada con agua oxigenada

A través del análisis realizado mediante difracción de rayos X se observa cómo el sólido obtenido en la cementación está principalmente formado por compuestos de zinc. Esto se puede corroborar con los resultados obtenidos al analizar el sólido mediante ICP. El zinc se encuentra principalmente en dos estructuras cristalinas: gordaita y óxido de zinc, ver tabla 33.

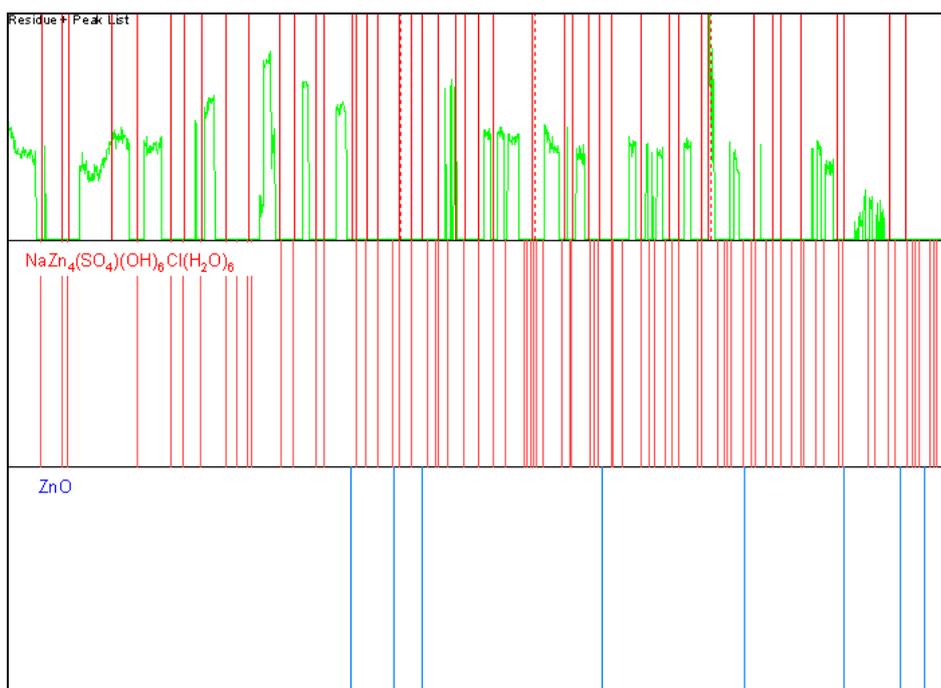


Figura 85: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de cementación utilizando lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada

Nombre del compuesto	Fórmula Química	Composición (%)
Gordaita	$\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$	90
Óxido de zinc	ZnO	10

Tabla 33: Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la cementación de lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada

### 3.3.5.3 Caracterización de la lejía sulfúrica, oxidada con $\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{MnO}_2$ , generada en la cementación y del residuo sólido derivado de su obtención

En la etapa de cementación se tratan los  $6,66 \text{ m}^3$  de lejía sulfúrica, procedentes de la oxidación con agua oxigenada y bióxido de manganeso, con casi 50 kg de polvo de zinc (96 % en peso) para provocar la cementación de especies metálicas como el cadmio, ver figura 86. En esta etapa de cementación precipitan unos 70,5 kg de residuo sólido por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

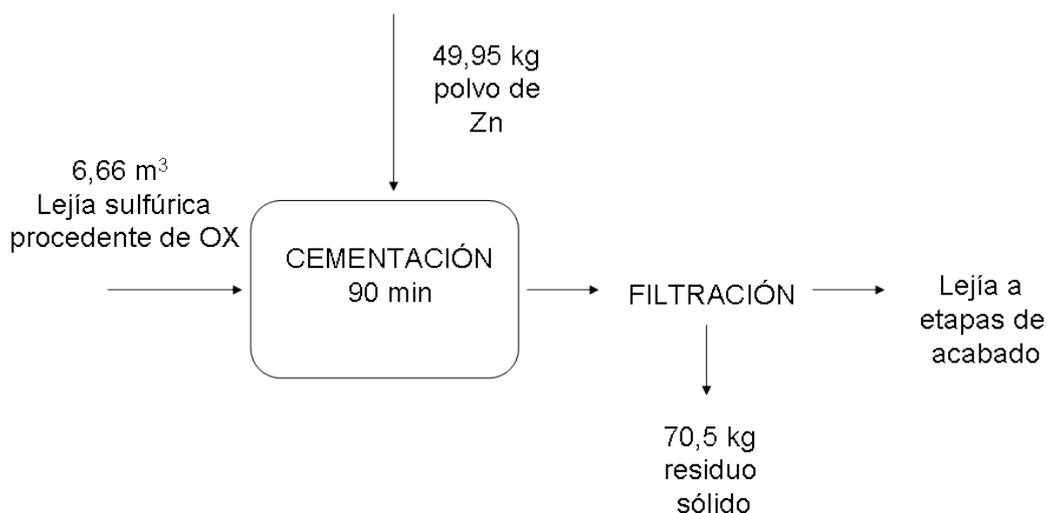


Figura 86: Diagrama de flujo para la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada y bióxido de manganeso

	Composición media de la lejía obtenida (g/L)	Composición media residuo sólido (g/L)
Cobre	0,001	0,000
Níquel	0,001	0,000
Cadmio	0,000	0,006
Hierro	0,001	0,000
Plomo	0,000	0,001
Zinc	58,019	0,236
Manganeso	0,173	0,001
Estaño	0,012	0,001
Cromo	0,001	0,000

Tabla 34: Composición de la lejía y del residuo sólido obtenidos en la etapa de cementación, lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada y bióxido de manganeso

La composición de la lejía se determinó al analizar varias muestras mediante ICP. La concentración media de zinc obtenida es de  $58,019 \pm 0,551$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,487$ ). Como muestra la tabla 34, en la etapa de cementación se consiguen eliminar prácticamente todas las impurezas metálicas de la lejía a excepción del manganeso. La concentración total de impurezas metálicas presentes en esta lejía sulfúrica después de la cementación es de aproximadamente  $0,190 \pm 0,014$  g/L (con un intervalo de confianza del 95 % y  $\sigma = 0,012$ ). La mayor presencia de manganeso que en el caso en el

que la lejía sulfúrica se oxida con agua oxigenada se debe a la propia adición de manganeso en forma de  $MnO_2$  a la hora de llevar a cabo la oxidación.

En la figura 87 se muestra una imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de esta lejía sulfúrica tras ser lavado y secado para ser analizado. Al igual que en los casos anteriores, se utilizaron dos técnicas analíticas para determinar la composición de dicho residuo sólido: ICP, ver los resultados en la tabla 34, y DRX, ver figura 88 y tabla 35.



Figura 87: Imagen del residuo sólido obtenido en la cementación de una lejía sulfúrica oxidada con agua oxigenada y bióxido de manganeso

A través del análisis realizado mediante difracción de rayos X se observa cómo el sólido obtenido en la cementación está principalmente formado por compuestos de zinc. Esto se puede comprobar con los resultados obtenidos al analizar el sólido mediante ICP. El zinc se encuentra principalmente en dos estructuras cristalinas: gordaita y óxido de zinc, ver tabla 35.

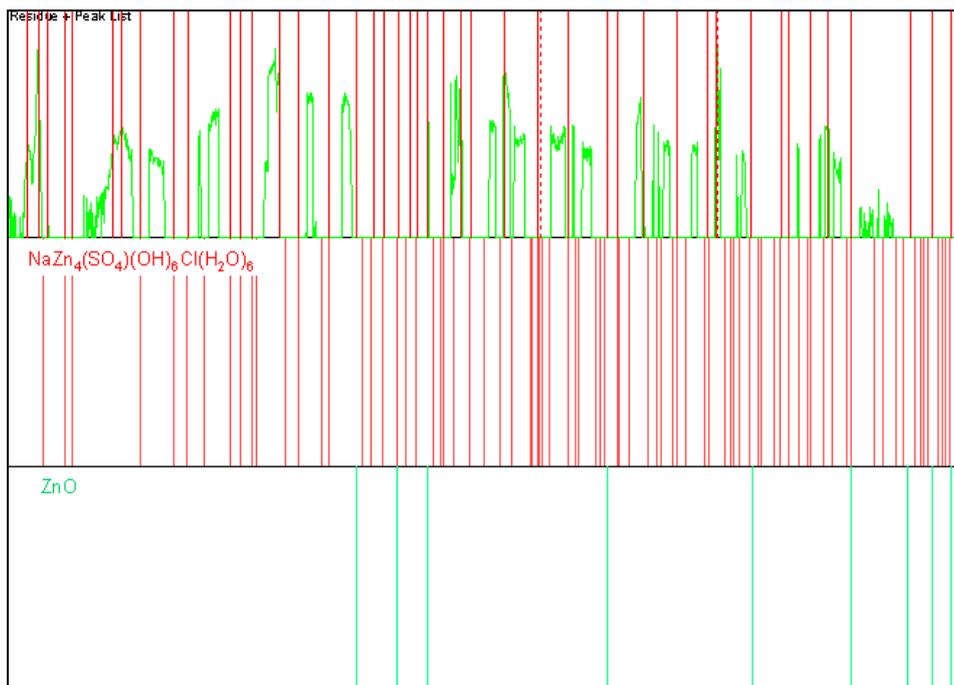


Figura 88: Difractograma del residuo sólido generado en la etapa de cementación utilizando lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada y bióxido de manganeso

Nombre del compuesto	Fórmula Química	Composición (%)
Gordaita	$\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$	80
Óxido de zinc	ZnO	20

Tabla 35: Composición semicuantitativa, determinada mediante XRD, del residuo sólido generado en la cementación de lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada y bióxido de manganeso

### 3.4 CONCLUSIONES GENERALES DE LAS ETAPAS DE PURIFICACIÓN

Una vez estudiadas en profundidad las etapas de purificación y determinados los valores óptimos de los parámetros críticos de las mismas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Al realizar una serie de ensayos experimentales en los que se pretende eliminar el hierro presente en la lejía mediante una única etapa de purificación consistente en una cementación, se observa cómo el rendimiento de dicha eliminación de hierro no es lo suficientemente elevada. Por ello, se decide llevar a cabo una etapa de

oxidación previa a la cementación, con el fin de eliminar la mayor cantidad posible del hierro presente en la lejía.

- En los ensayos correspondientes a la etapa de oxidación se observa la necesidad de llevar a cabo un control del pH. Cuando se utiliza agua oxigenada como agente oxidante el pH disminuye notablemente, mientras que cuando se utiliza bióxido de manganeso el pH aumenta. Por lo que se decide utilizar una disolución de hidróxido sódico o del ácido correspondiente para mantener el pH en un valor constante. Los rendimientos de eliminación de hierro en las oxidaciones utilizando agua oxigenada son superiores a los obtenidos mediante la adición de bióxido de manganeso. Por ello, se decide emplear este agente oxidante en todos los casos excepto en las lejías sulfúricas que van a ser utilizadas como electrolitos. En ese caso, dadas las limitaciones existentes en cuanto a la concentración de sodio se refiere, se decide llevar a cabo la oxidación utilizando una mezcla de agua oxigenada y bióxido de manganeso que, adicionados en una relación concreta (0,6 g  $\text{MnO}_2$ /mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) logra mantener el pH de oxidación constante en el valor determinado como óptimo, 4,5.
- En todas las oxidaciones se consiguen rendimientos de eliminación de hierro por encima del 99,5 % después de optimizar los parámetros críticos de la etapa. Pero se observa cómo la oxidación en medio clorhídrico tiene lugar más fácilmente que en medio sulfúrico, ya que para lograr rendimientos de eliminación de hierro similares, se necesita una menor cantidad de agente oxidante. Esto puede deberse a que la concentración de hierro en las lejías clorhídricas utilizadas en la oxidación es menor que la presente en las lejías sulfúricas. Las adiciones óptimas a realizar son de 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L lejía para lejías clorhídricas y 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L y 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 1,2 g  $\text{MnO}_2$ /L para lejías sulfúricas. En todos los casos el tiempo óptimo de oxidación, bajo las condiciones estudiadas, es de 20 min.
- Una vez eliminada la mayor parte del hierro, es preciso eliminar el resto de impurezas metálicas mayoritarias, básicamente plomo y cadmio. Para ello se realiza una etapa de cementación utilizando polvo de zinc como agente cementante. Como el pH no varía de manera apreciable a lo largo de la etapa, se trabaja con el pH al cual se encuentra la lejía tras la etapa de oxidación, aproximadamente 4,5.

- La concentración total de impurezas metálicas se consigue disminuir por debajo de los 200 ppm en todos los casos, siempre utilizando los valores óptimos de los diferentes parámetros de operación. Para lograr estos resultados es preciso utilizar 2,5 g polvo de Zn/L lejía clorhídrica y 7,5 g polvo Zn/L lejía sulfúrica. Se observa cómo además de precisar menor cantidad de agente cementante, en medio clorhídrico el tiempo necesario para que finalice la cementación es también menor, 40 min frente a los 90 min necesarios en medio sulfúrico. Esto, al igual que en la oxidación, puede estar provocado por la menor concentración de impurezas presentes en la lejía clorhídrica que se pretende cementar. Además, la mayor parte de esas impurezas metálicas es plomo, una especie que se cementa con mucha facilidad.
- Después de las etapas de purificación se obtienen unas lejías cuya concentración de zinc con respecto a la concentración total de especies metálicas es superior al 99,8 % para lejías clorhídricas, 99,9 % para lejías sulfúricas oxidadas únicamente con agua oxigenada, y 99,6 % para lejías sulfúricas oxidadas con agua oxigenada y bióxido de manganeso.
- Las lejías obtenidas en estas etapas de purificación serán utilizadas en las ulteriores etapas de acabado con el fin de obtener el producto final deseado en cada caso.

#### 4. ETAPAS DE ACABADO

El objetivo principal de las etapas de acabado es la obtención de un producto final cuya naturaleza depende del proceso que se ha seguido para obtener la lejía a tratar en esta serie de etapas.

En función del producto final se precisan una o varias etapas de acabado. Durante la operación en dichas etapas de acabado se debe maximizar la cantidad generada del producto final, así como la pureza del mismo.

#### 4.1 ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE ZINC METÁLICO

Para la obtención de zinc metálico únicamente se precisa llevar a cabo una etapa de electrólisis. En esta etapa se utiliza una lejía sulfúrica como electrolito, más concretamente aquella que es oxidada utilizando la mezcla de agua oxigenada y bióxido de manganeso. Se usa esta lejía para minimizar la concentración de sodio en el electrolito. Se provoca la precipitación del zinc contenido en dicha lejía al hacer circular una corriente eléctrica a través de la misma. Esa corriente eléctrica se genera como consecuencia de la aplicación de un voltaje sobre los electrodos.

Para maximizar la cantidad de zinc metálico depositado, así como la pureza del mismo, es necesario optimizar una serie de parámetros de operación tales como el voltaje aplicado, el tipo de cátodo utilizado, el tiempo durante el cual se mantiene la electrólisis o el tipo de lejía utilizada (obtenida a partir de óxido Waelz o de óxido Waelz doblemente lixiviado). La optimización de todos estos parámetros de operación se recoge en los siguientes apartados.

Todos los ensayos experimentales realizados en el estudio de las etapas de acabado para producir zinc electrolítico se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica.

##### 4.1.1 Estudio de la influencia del voltaje sobre la electrólisis

En este apartado se estudia la influencia que tiene el voltaje aplicado con respecto a la cantidad y pureza del zinc metálico que se deposita sobre el cátodo.

##### 4.1.1.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales para optimizar el voltaje de la etapa de electrólisis se efectuaron utilizando, para cada voltaje, 50 mL de lejía sulfúrica. Se utilizaron un cátodo de platino y un ánodo de aluminio. El tiempo durante el cual se mantuvo la electrólisis fue de 60 min. El valor del voltaje se estudió en un rango de valores de 2,0 a 5,0 V.

Una vez concluido cada uno de los ensayos, se determinó, a través del correspondiente análisis mediante ICP, la composición en especies metálicas de la lejía y del sólido depositado sobre el cátodo.

#### 4.1.1.2 Optimización del voltaje

En cada una de las pruebas realizadas se determina la cantidad y la pureza del zinc depositado en el cátodo.

En la figura 89 se observa cómo el voltaje óptimo de la etapa de electrólisis es de 4,5 V. Para voltajes inferiores, la cantidad de zinc depositada es claramente inferior. Además, a partir de un voltaje de 4,0 V, no se aprecia aumento alguno en la pureza del zinc obtenido. Para voltajes superiores al valor seleccionado no sólo no se consigue aumentar la pureza del zinc, sino que además, la cantidad de zinc depositado sobre el cátodo disminuye apreciablemente.

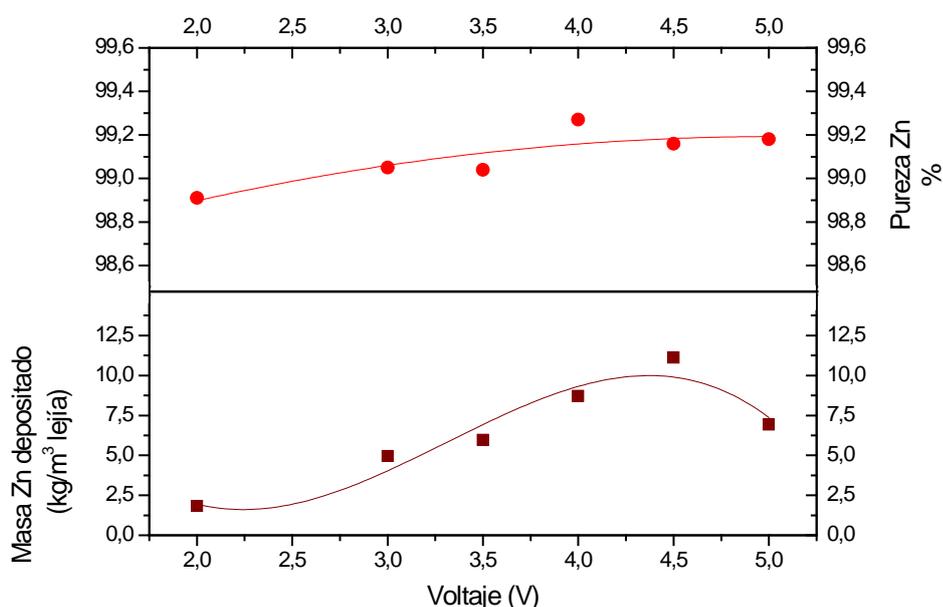


Figura 89: Optimización del voltaje de la etapa de electrólisis

#### 4.1.1.3 Análisis y discusión de resultados

Comparando el valor del voltaje determinado experimentalmente como óptimo con los valores recogidos en la bibliografía se observa cómo el valor optimizado es ligeramente superior al más comúnmente utilizado en los procesos electrolíticos para la obtención de

zinc metálico a partir de lejías obtenidas mediante el tratamiento de minerales de zinc. Dicho valor se encuentra entre 3,25 y 3,50 V [Gill, 1989]. Sin embargo, en [Dvorak, 2004] se recoge que, para optimizar la electrólisis de una lejía obtenida al tratar residuos sólidos generados en la galvanización, es necesario operar con un voltaje que se encuentre entre 3,33 y 4,95 V. Teniendo en cuenta los valores de este último estudio, realizado también a escala de laboratorio, el valor del voltaje óptimo determinado experimentalmente se encuentra dentro del rango de voltajes recomendados.

#### 4.1.2 Selección del tipo de cátodo

Una vez optimizado el voltaje con el cual se realiza la electrólisis, se efectuaron algunos ensayos experimentales en los que se utilizaron cátodos de diferentes materiales: de plomo y de platino. En los siguientes apartados se recogen los resultados obtenidos para los diferentes casos.

##### 4.1.2.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales correspondientes a la sección del cátodo se desarrollaron de manera similar a los descritos en el apartado de optimización del voltaje. El voltaje utilizado fue el determinado como óptimo en el apartado anterior, 4,5 V, manteniendo la deposición electrolítica durante 60 min.

Se realizó un ensayo utilizando un cátodo de plomo y otro ensayo en el que el cátodo utilizado era de platino. En ambos casos, el ánodo utilizado estaba fabricado en aluminio.

##### 4.1.2.2 Estudio de diferentes tipos de cátodos

Al utilizar cátodos de platino, tanto la cantidad de sólido que se deposita sobre dichos cátodos como la pureza del zinc depositado son claramente superiores a los valores obtenidos cuando la deposición electrolítica se realiza sobre cátodos de plomo, ver tabla 36.

Tipo de cátodo	Masa sólido depositado (kg/m <sup>3</sup> lejía)	Pureza Zn depositado (%)
Platino	13,68	99,16
Plomo	12,15	98,86

Tabla 36: Resultados obtenidos en la electrólisis al utilizar diferentes cátodos

#### 4.1.2.3 Análisis y discusión de resultados

A pesar de haber demostrado que utilizando cátodos de platino se obtiene un zinc electrolítico más puro y en mayor cantidad que el zinc depositado sobre cátodos de plomo, a escala industrial el material más utilizado en la confección de cátodos electrolíticos es el plomo, al que se le pueden añadir pequeñas cantidades de plata [Habashi, 1997]. La utilización de un cátodo de platino a escala industrial es impensable dado el elevado coste económico que supondría su fabricación.

Por ello, a partir de este momento, se tendrán en cuenta los dos tipos de cátodos: los de platino, con los que se obtienen los mejores resultados en cuanto a pureza de zinc se refiere, y los de plomo, aquellos cuya aplicación industrial es más factible desde un punto de vista económico.

#### 4.1.3 Optimización del tiempo de electrólisis

Además del tipo de cátodo y del voltaje a utilizar, el tiempo es otro parámetro crítico en la etapa de electrólisis. Por ello, se realizaron una serie de ensayos en los que se determinó el tiempo de electrólisis óptimo.

##### 4.1.3.1 Descripción de los ensayos experimentales

Se realizaron dos ensayos diferentes: en el primero de ellos se usó un cátodo de platino y en el segundo se utilizó un cátodo de plomo. Ambas electrólisis se llevaron a cabo utilizando el voltaje óptimo. Se prolongaron las etapas durante 3 h cuando se utilizó un cátodo de platino y durante 4 h cuando se empleó un cátodo de plomo, tomándose muestras de la lejía y del sólido cada cierto tiempo. Además, el sólido depositado sobre el cátodo se pesó en cada una de las tomas de muestras efectuadas.

#### 4.1.3.2 Optimización del tiempo de electrólisis utilizando cátodos de platino

Tras analizar las muestras obtenidas, se puede concluir que el tiempo óptimo de la etapa de electrólisis cuando se utiliza un cátodo de platino es de 120 min. Para tiempos inferiores al seleccionado, tanto la pureza del zinc como la cantidad de sólido depositado sobre el cátodo aumentan notablemente con el paso del tiempo. Para tiempos superiores a 2 h, en cambio, los dos parámetros estudiados se mantienen prácticamente inalterables con el paso del tiempo, figura 90.

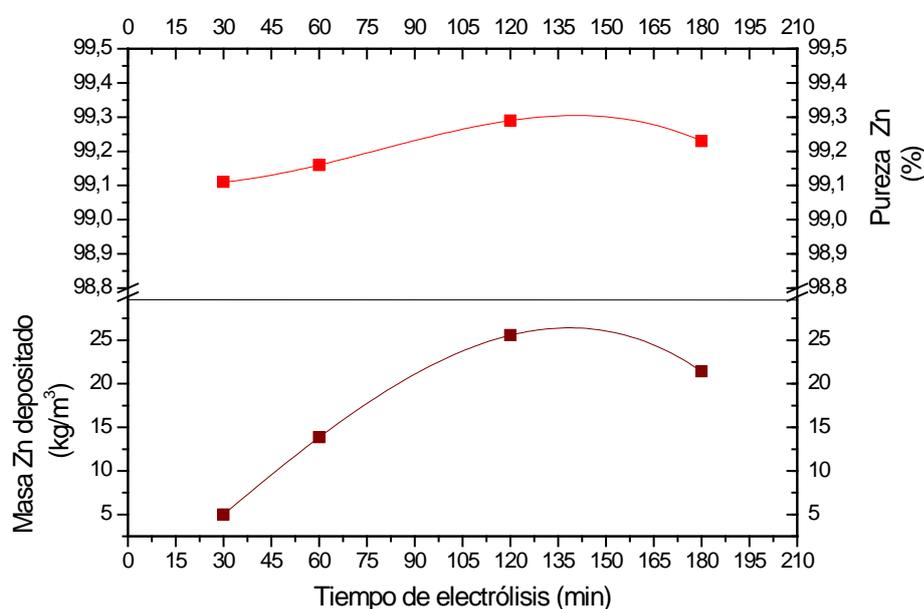


Figura 90: Optimización del tiempo de la electrólisis, cátodos de platino

#### 4.1.3.3 Optimización del tiempo de electrólisis utilizando cátodos de plomo

El comportamiento de la electrólisis con respecto al tiempo cuando se utilizan cátodos de plomo es similar al descrito en el apartado anterior, pero la deposición electrolítica es algo más lenta. En este caso se precisan 3 h para que se pueda suponer que esta deposición del zinc sobre el cátodo ha finalizado, ya que a partir de ese tiempo tanto la pureza del zinc obtenido como la cantidad de sólido depositado no sufren una alteración significativa, ver figura 91. Por lo tanto, el tiempo óptimo para los casos en los que se utilizan cátodos de plomo es de 3 h.

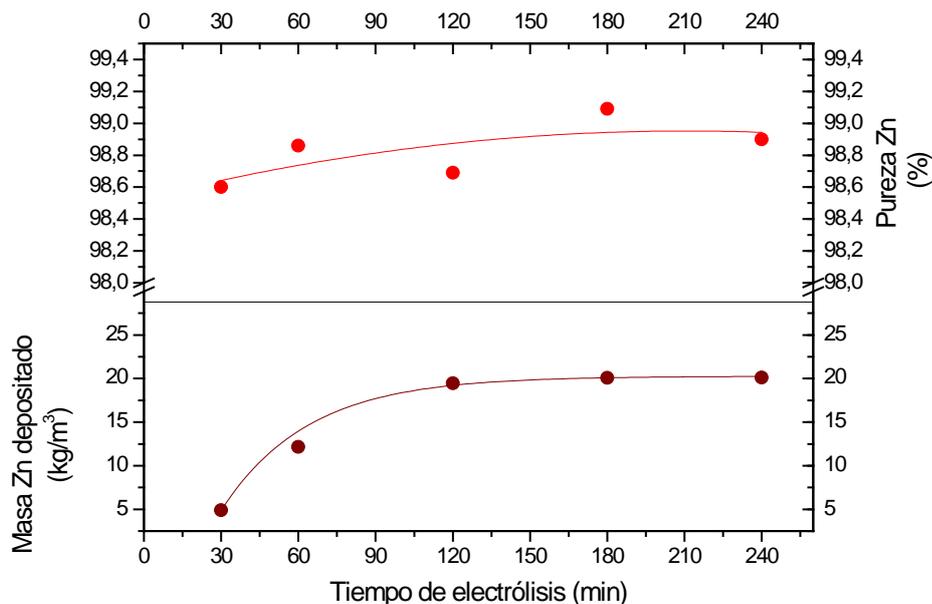


Figura 91: Optimización del tiempo de la electrólisis, cátodos de plomo

#### 4.1.3.4 Análisis y discusión de resultados

En los resultados obtenidos mediante los ensayos descritos en los apartados anteriores se puede observar cómo la deposición electrolítica de zinc sobre cátodos de plomo es más lenta que sobre cátodos de platino. Esto puede ser debido a que el platino favorece la deposición electrolítica porque se trata de un metal noble. Su conductividad eléctrica es muy superior, más del doble, que la del plomo,  $9,66 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$  frente a  $4,81 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$ .

Es muy posible que los tiempos determinados como óptimos para ambas etapas se pudieran reducir considerablemente si se realizara dicha etapa de electrólisis a una temperatura similar a la que se suele utilizar en procesos industriales, siendo dicha temperatura de entre 35 y 45 °C [Gill, 1989].

#### 4.1.4 Comparación entre la utilización de lejías obtenidas a partir de óxido Waelz y las obtenidas al tratar óxido Waelz doblemente lixiviado

Una vez determinados los parámetros críticos de la etapa de electrólisis, ante la alta concentración de cloruros existente en la lejía obtenida en la etapa de cementación, se decide realizar el mismo proceso seguido para la obtención del electrolito, pero lixiviando

óxido Waelz doblemente lixiviado en vez de óxido Waelz. De esta manera se consigue reducir esa concentración de cloruros, además de la de fluoruros, de forma que la lejía obtenida a partir del óxido Waelz doblemente lixiviado posee unas concentraciones de cloruros y fluoruros muy similares a las exigidas para poder ser utilizada como electrolito en el proceso de electrólisis, 400 ppm y 12-15 ppm respectivamente [Ballester, 2000], [Asturiana de Zinc S. A., 2010], ver tabla 37. En cambio, la lejía obtenida a partir de óxido Waelz se queda muy lejos de cumplir dichos requisitos.

	Concentración cloruros (ppm)	Concentración fluoruros (ppm)
Lejía sulfúrica con OW	16430	58,9
Lejía sulfúrica con OWDL	422,9	22,1

Tabla 37: Concentración cloruros y fluoruros en las lejías sulfúricas utilizadas para obtener zinc metálico a partir de OW y OWDL

#### 4.1.4.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales realizados utilizando óxido Waelz doblemente lixiviado son similares a los desarrollados hasta este momento utilizando óxido Waelz. Los valores de los parámetros críticos utilizados, una vez se comprueba que siguen siendo los óptimos, son los determinados en los apartados anteriores. Es decir, el voltaje utilizado fue de 4,5 V y el tiempo de la electrólisis de 120 min utilizando cátodos de platino y 180 min utilizando cátodos de plomo.

#### 4.1.4.2 Comparación de los resultados obtenidos utilizando una lejía generada a partir de óxido Waelz y una obtenida a partir de óxido Waelz doblemente lixiviado

Al realizar la electrólisis utilizando lejías obtenidas a partir de óxido Waelz doblemente lixiviado en vez de las que se obtienen a partir de óxido Waelz se consigue aumentar de manera considerable la pureza de zinc en el sólido depositado, pero la cantidad de sólido que se deposita es claramente inferior, ver tabla 38.

Con respecto a los cátodos utilizados, se observa cómo la cantidad de sólido que se consigue depositar sobre cátodos de platino utilizando lejías obtenidas a partir de óxido

Waelz doblemente lixiviado es superior a la depositada cuando se usan cátodos de plomo. Sin embargo, en lo que a la pureza de zinc se refiere, apenas existe diferencia entre la utilización de un tipo de cátodo u otro, ver tabla 38. Esto beneficia la posible aplicación industrial de cátodos de plomo dado su menor coste económico.

	Lejía obtenida a partir de OW		Lejía obtenida a partir de OWDL	
	Cátodo Pb	Cátodo Pt	Cátodo Pb	Cátodo Pt
Masa sólido depositado (kg/m <sup>3</sup> )	20,0	25,5	13,1	16,2
Pureza Zn (%)	99,08	99,23	99,57	99,53

Tabla 38: Comparación de la electrólisis utilizando una lejía obtenida a partir de OW y otra obtenida a partir de OWDL

#### 4.1.4.3 Análisis y discusión de resultados

Ante los resultados obtenidos en los anteriores ensayos experimentales, se decide trabajar con las lejías obtenidas al lixiviar óxido Waelz doblemente lixiviado ya que, al tener una concentración de cloruros y fluoruros notablemente inferior a la de la lejía que se obtiene a partir de óxido Waelz, el tiempo de vida útil de los electrodos es mayor. Este hecho provoca que la utilización de este tipo de lejías permita que el proceso sea más rentable desde un punto de vista económico.

#### 4.1.5 Optimización de la ingeniería del proceso completo

Una vez optimizados todos los parámetros críticos que intervienen en la deposición electrolítica de zinc, se observa cómo únicamente una cantidad de zinc próxima al 15 % del zinc inicialmente contenido en la lejía se deposita sobre el cátodo. Para mejorar ese rendimiento de deposición es necesario realizar un estudio relacionado con la ingeniería del proceso. Es decir, hay que determinar si es necesario introducir corrientes de purga, corrientes de recirculación, etc, que permitan aumentar tanto la pureza como la cantidad del sólido depositado sobre el cátodo.

#### 4.1.5.1 Descripción del estudio efectuado

El estudio referente a la ingeniería del proceso se realizó únicamente para el caso en el que se utilizan cátodos de plomo, ya que este estudio está orientado a una aplicación industrial del proceso y, a pesar de que con cátodos de platino se obtienen mejores resultados, sólo es económicamente viable la utilización de cátodos de plomo. En dicho proceso se utilizó óxido Waelz doblemente lixiviado como materia prima.

El estudio que se recoge en este apartado es un estudio teórico. En él se estudian diferentes configuraciones con el fin de optimizar la cantidad y la pureza del zinc depositado sobre el cátodo.

Para poder realizar este estudio es necesario fijar una serie de parámetros:

- La concentración mínima de zinc que debe contener una lejía utilizada como electrolito es de 50 g/L [Saba, 2000]. Este valor es el que se toma como base para establecer el valor de la recirculación.
- En la etapa de lixiviación, el flujo de lejía total que se utiliza es de 6,67 m<sup>3</sup> por cada tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado tratada. De esta manera, el ratio sólido-líquido se mantiene constante en el valor determinado como óptimo, 150 kg OWDL/m<sup>3</sup> lejía total.
- Como consecuencia del punto anterior, el caudal de lejía fresca introducida en la etapa de lixiviación depende directamente del caudal de la corriente de recirculación que se introduzca en dicha lixiviación.
- El rendimiento de lixiviación de zinc es del 60 %. Este rendimiento, determinado experimentalmente, corresponde al caso en el que la lejía está prácticamente saturada. Es aplicable al caso planteado ya que, si se utiliza en la lixiviación una lejía semisaturada, cabe esperar que durante la etapa de lixiviación se sature completamente por contener las especies metálicas que no se depositan electrolíticamente.

- Se considera que los rendimientos y las selectividades de las etapas de purificación y los de la etapa de deposición electrolítica se mantienen constantes para las diferentes configuraciones de operación planteadas.

#### 4.1.5.2 Optimización de la ingeniería del proceso completo utilizando cátodos de plomo

En el estudio de la configuración del proceso completo se tuvieron en cuenta tres esquemas diferentes, además del utilizado hasta este momento en el que no se utiliza ninguna corriente de recirculación ni de purga. En la primera de las configuraciones planteadas se introduce una corriente de recirculación a la etapa de lixiviación, previa purga para evitar la acumulación de metales en la lejía. En la segunda configuración la corriente de recirculación, también purgada, se introduce directamente en la etapa de electrólisis, mientras que en la tercera configuración se utiliza una combinación de las dos anteriores, recirculando una parte de la lejía semiagotada a la etapa de lixiviación y el resto a la de deposición electrolítica.

Cuando el proceso se lleva a cabo sin corrientes de recirculación ni purgas, se precisan 6,67 m<sup>3</sup> de lejía fresca para tratar cada tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado. Después de las etapas de purificación descritas en apartados anteriores, se obtienen, tras la deposición electrolítica, casi 88 kg de zinc metálico por cada tonelada de OWDL tratado. Dicho zinc metálico tiene una pureza de en torno al 99,6 %, ver figura 92.

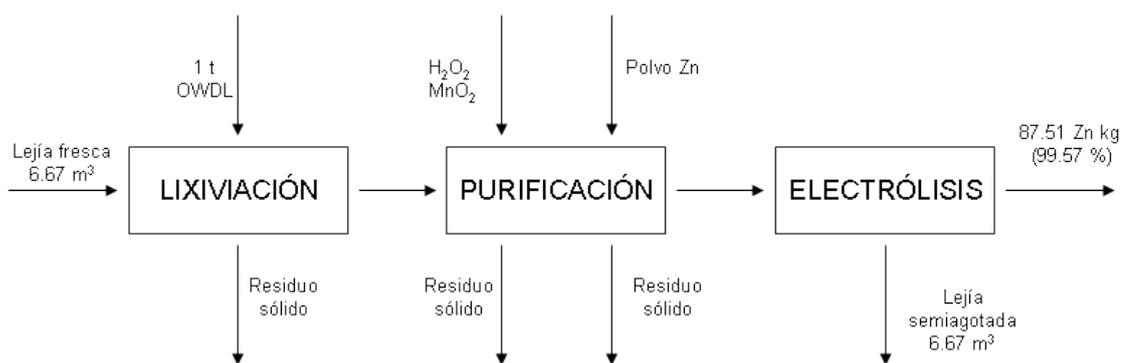


Figura 92: Diagrama del proceso sin recirculación

Si, partiendo de la configuración recogida en la figura 92, el caudal de lejía semiagotada procedente de la etapa de electrólisis se divide en dos corrientes, una de recirculación a la lixiviación y otra de purga, se consigue aumentar sustancialmente tanto la cantidad de zinc depositado por tonelada de OWDL tratado, pasando de casi 88 kg a casi 137 kg, como la

pureza de dicho zinc, alcanzando un valor de en torno al 99,75 %, ver figura 93. Además, mediante este proceso, el consumo de lejía fresca en la etapa de lixiviación se reduce en casi  $2 \text{ m}^3$  por cada tonelada de OWDL tratado.

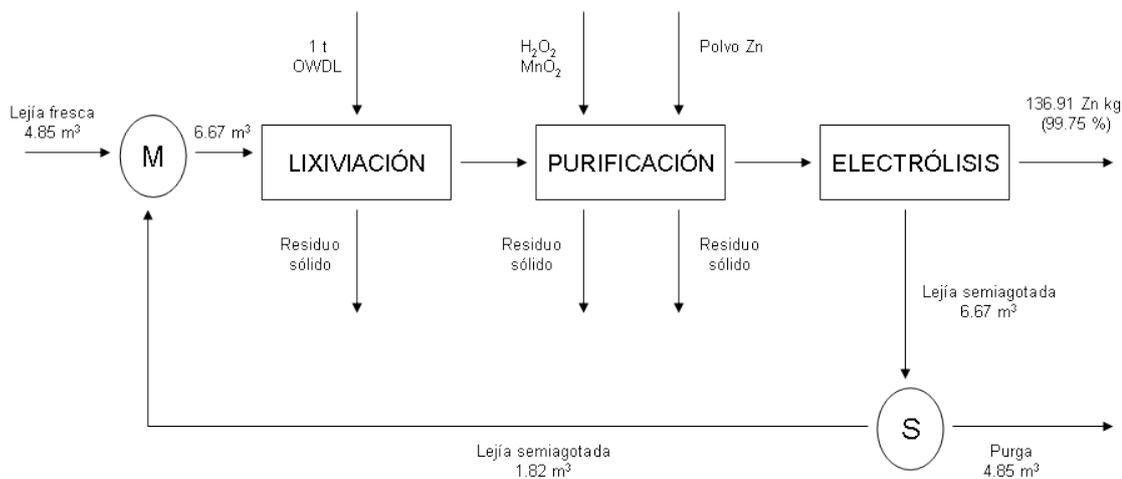


Figura 93: Diagrama del proceso con una recirculación a la etapa de lixiviación

En la configuración en la que la lejía semiagotada se recircula a la etapa de electrólisis directamente se consigue depositar una cantidad de zinc algo superior a la obtenida en el caso anterior, casi  $148 \text{ kg/t}$  OWDL frente a casi  $137 \text{ kg/t}$  OWDL, siendo la pureza del zinc en ambos casos similar, ver figura 94. Cabe destacar que, como toda la lejía utilizada en la lixiviación es lejía fresca, el consumo de lejía en la lixiviación del zinc es mucho mayor que en la configuración en la que se recircula la lejía semiagotada a dicha etapa.

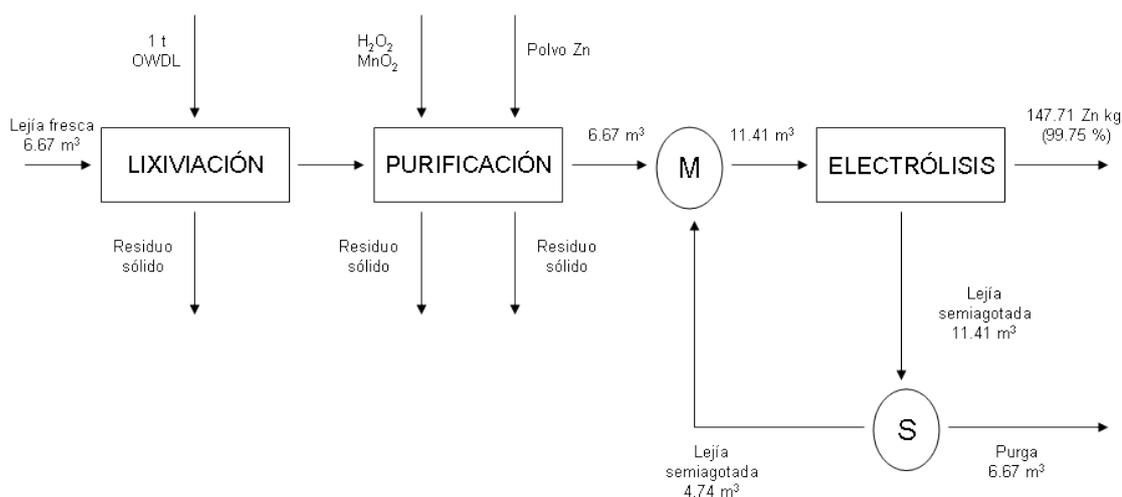


Figura 94: Diagrama del proceso con una recirculación a la etapa de electrólisis

Por último, al estudiar un proceso con doble recirculación, con la correspondiente purga, se observa cómo tanto la cantidad de sólido depositado como la pureza del zinc contenido en dicho sólido son claramente superiores a los valores de esos parámetros obtenidos en las configuraciones propuestas con anterioridad, depositándose más de 210 kg/t OWDL con una pureza de zinc superior al 99,99 %, ver figura 95. Además, al introducir una corriente de recirculación a la etapa de lixiviación, el consumo de lejía fresca no es tan elevado como cuando no se realiza dicha recirculación, reduciendo el coste económico del consumo de materias primas.

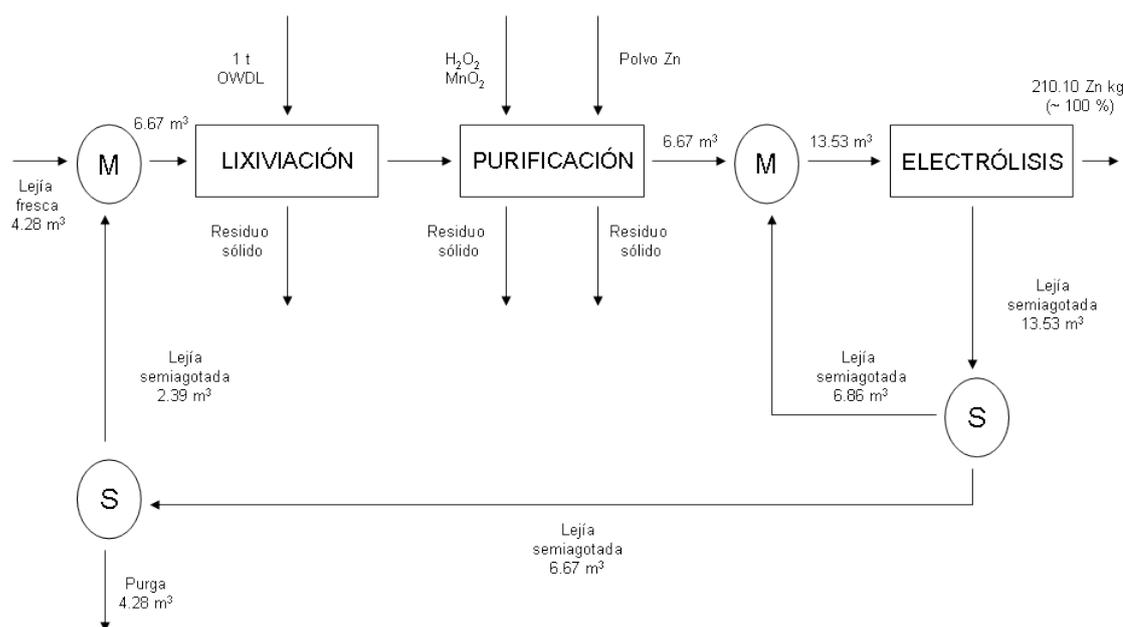


Figura 95: Diagrama del proceso con dos recirculaciones

#### 4.1.5.3 Análisis y discusión de resultados

Después de analizar las configuraciones propuestas, se observa cómo la más adecuada, mediante la cual se consigue depositar la mayor cantidad de sólido y, además, con la mayor pureza de zinc, es aquella en la que parte de la lejía semiagotada procedente de la etapa de electrólisis es recirculada, previa purga, a la lixiviación, mientras que el resto se recircula a la propia electrólisis.

Por lo tanto, a la hora de plantearse una posible aplicación industrial del proceso desarrollado para la obtención de zinc metálico a partir de lejías sulfúricas y óxido Waelz doblemente lixiviado, lo más aconsejable es utilizar la citada configuración.

#### 4.1.6 Diagrama de flujo del proceso completo. Caracterización de las lejías y de los sólidos que se generan en el proceso

En este apartado se recogen los consumos de reactivos y las cantidades de residuos sólidos generados en todas las etapas del proceso de obtención de zinc electrolítico, así como una caracterización exhaustiva del producto final y de las lejías que intervienen en todas las etapas del proceso.

Con el fin de tratar 1 t de óxido Waelz doblemente lixiviado, el utilizado por contener menor cantidad de impurezas, se alimentan a la etapa de lixiviación 6,67 m<sup>3</sup> de lejía. De dicha alimentación, 4,28 m<sup>3</sup> son de lejía fresca y los 2,39 m<sup>3</sup> restantes proceden, en forma de recirculación tras la purga necesaria, de la etapa de deposición electrolítica. El residuo sólido generado en esta etapa es de aproximadamente 128 kg, ver figura 96.

Una vez finalizada la lixiviación, los 6,67 m<sup>3</sup> de lejía se envían a la etapa de oxidación, en la que, mediante la adición de 13,2 L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 8,0 kg de MnO<sub>2</sub>, se oxida y se precipita el hierro presente en dicha lejía. En esta etapa de purificación precipitan unos 9 kg de sólido. Una vez eliminado el hierro, se añaden unos 50 kg de polvo de zinc. Así, se provoca la cementación de otras impurezas metálicas tales como el cadmio o el cobre. El residuo total de esta etapa es de aproximadamente 71 kg, ver figura 96.

Por último, la lejía procedente de la cementación se envía, junto con la recirculación procedente de la propia etapa de precipitación electrolítica, a la etapa de electrólisis. En esa etapa electrolítica se alimentan 13,53 m<sup>3</sup> de lejía, obteniéndose unos 210 kg de zinc metálico de una pureza superior al 99,9 %, ver tabla 39. Tal y como se ha indicado con anterioridad, parte de la lejía semiagotada, unos 6,86 m<sup>3</sup>, se recircula a la propia electrólisis, mientras que el resto, unos 6,67 m<sup>3</sup>, se recircula a la etapa de lixiviación. Antes de efectuarse esta recirculación es preciso purgar dicha lejía semiagotada para evitar la acumulación de impurezas, ver tabla 43. En la corriente de purga se extraen 4,28 m<sup>3</sup>, por lo tanto, tan sólo se realimentan a la etapa de lixiviación 2,39 m<sup>3</sup> de la lejía semiagotada, ver figura 96.

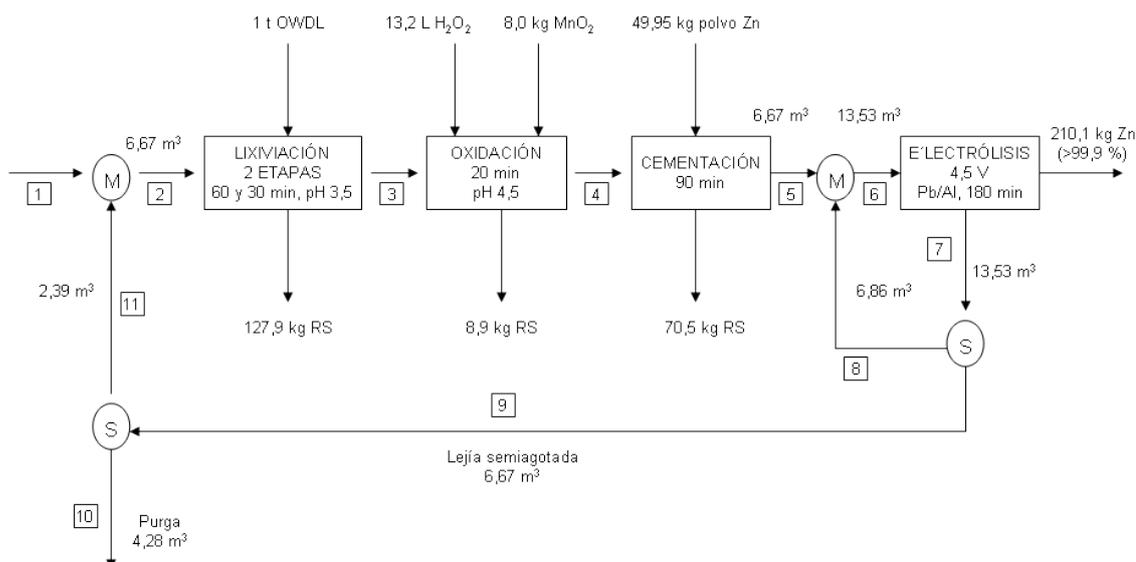


Figura 96: Diagrama de flujo del proceso final para la obtención de zinc electrolítico

La composición del sólido obtenido en la precipitación electrolítica viene recogida en la tabla 39. Las concentraciones de especies metálicas (determinadas a través de un análisis elemental mediante ICP las de unas corrientes y estimadas teóricamente las de otras) presentes en cada una de las corrientes que intervienen en el proceso, y que están numeradas en la figura 96, se muestran en la tabla 40.

	Concentración (% masa)
Cobre	< 0,001
Níquel	< 0,001
Cadmio	< 0,001
Hierro	< 0,001
Plomo	< 0,001
Zinc	≈ 99,99
Manganeso	< 0,001
Estaño	< 0,001
Cromo	< 0,001

Tabla 39: Composición del zinc electrolítico depositado

Nº Corriente	1 (g/L)	2 (g/L)	3 (g/L)	4 (g/L)	5 (g/L)	6 (g/L)	7-11 (g/L)
Cu	0,00	0,40	0,02	0,02	0,00	0,57	1,11
Ni	0,00	0,21	0,02	0,02	0,01	0,30	0,58
Cd	0,00	0,21	0,22	0,22	0,00	0,29	0,57
Fe	0,00	1,88	0,20	0,00	0,00	2,65	5,23
Pb	0,00	6,70	0,08	0,08	0,01	9,49	18,70
Zn	0,00	12,38	65,00	65,00	65,98	50,00	34,55
Mn	0,00	0,72	0,07	0,29	0,29	1,16	2,01
Sn	0,00	0,27	0,02	0,02	0,02	0,38	0,74
Cr	0,00	0,12	0,02	0,02	0,02	0,18	0,33

Tabla 40: Concentraciones de especies metálicas en las diferentes corrientes

#### 4.1.7 Conclusiones generales del proceso de obtención de zinc electrolítico

Utilizando los parámetros que intervienen en la etapa de deposición electrolítica optimizados y recirculando, mediante dos corrientes, la lejía semiagotada obtenida en dicha etapa, se obtienen resultados prometedores en lo que a la producción de zinc metálico se refiere.

Los valores óptimos para los diferentes parámetros de operación utilizados son: un voltaje de 4,5 V, la utilización de cátodos de plomo y ánodos de aluminio, el uso de óxido Waelz doblemente lixiviado como materia prima y un tiempo de electrólisis de 3 horas.

Utilizando una tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado como materia prima para obtener la lejía electrolítica, se consiguen producir unos 210 kg de zinc metálico. La pureza de este zinc es elevada, siendo superior al 99,99 % en peso (valor obtenido tras los análisis mediante ICP).

Los resultados recogidos en el párrafo anterior podrían ser mejorados utilizando electrodos fabricados con otros materiales. Por ejemplo, los cátodos utilizados en los procesos industriales ya implantados no contienen únicamente plomo, sino que además contienen plata [Gill, 1989], lo cual aumenta el rendimiento de la deposición electrolítica. Otros factores como el llevar a cabo la electrólisis a temperaturas superiores a la

ambiental, en procesos industriales se realiza a temperaturas de entre 35 y 45 ° C **[Habashi, 1997]**, también podrían mejorar el rendimiento de esta etapa.

## 4.2 ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC

La obtención de óxido de zinc se lleva a cabo a partir de las lejías clorhídricas procedentes de las etapas de purificación descritas en este mismo documento.

La obtención de óxido de zinc a partir de una lejía con alto contenido en zinc normalmente se realiza a través de dos etapas: una precipitación y una calcinación **[Núñez, 2005]**, **[Li, 2008]**.

### 4.2.1 Etapa de precipitación

La precipitación del zinc contenido en la lejía se lleva a cabo bien borbotando CO<sub>2</sub> en la lejía para provocar la precipitación del zinc en forma de ZnCO<sub>3</sub>, o bien adicionando una disolución de carácter básico para provocar la precipitación del zinc como Zn(OH)<sub>2</sub> o un compuesto similar. La primera de estas alternativas se utiliza cuando la lejía con alto contenido en zinc es de carácter básico. Así, al borbotear el CO<sub>2</sub> se incrementa el pH provocando la precipitación del zinc en forma de carbonato **[Núñez, 2005]**. La segunda alternativa es la utilizada cuando la lejía con alto contenido en zinc es de carácter ácido, el caso descrito en esta Tesis Doctoral. Al adicionar una disolución de carácter básico se provoca la precipitación del zinc en forma de hidróxido o un compuesto similar **[Li, 2008]**.

En este caso, como la lejía de partida es de carácter ácido, se utiliza la segunda de las alternativas descritas.

#### 4.2.1.1 Optimización del pH de precipitación

El pH de precipitación es, junto al tiempo de esta etapa, uno de los parámetros críticos. Por lo tanto, es de vital importancia determinar el valor óptimo del mismo con el fin de maximizar la cantidad de zinc precipitado. Además de maximizar dicha precipitación de zinc, hay que procurar minimizar la precipitación de las impurezas metálicas presentes en la lejía.

## a) Descripción de los ensayos experimentales

El estudio de optimización del pH de precipitación se llevó a cabo en el reactor de vidrio de 5 L de volumen. Se utilizaron 2 L de la lejía clorhídrica obtenida en las etapas de purificación. Para conseguir la precipitación a los diferentes pH estudiados se adicionaron diferentes cantidades de una disolución de NaOH al 30 % en peso. Se estudiaron valores del pH en un rango de entre 5,0 y 8,0. El tiempo de precipitación utilizado para comparar los resultados obtenidos para los diferentes pH fue de 30 min.

## b) Optimización del pH de precipitación

Una vez realizados los ensayos experimentales para la optimización del pH de precipitación se observa cómo para valores menores de 6,5 el porcentaje de zinc precipitado (determinado al analizar el sólido mediante ICP) aumenta notablemente al incrementar el valor del pH. En cambio, para valores superiores a 6,5, la cantidad de zinc precipitado se mantiene en un valor prácticamente constante y superior al 97 % con respecto al zinc presente en la lejía inicial, ver figura 97. Por lo tanto, se considera que el pH con el que se logra precipitar mayor cantidad de zinc es 6,5.

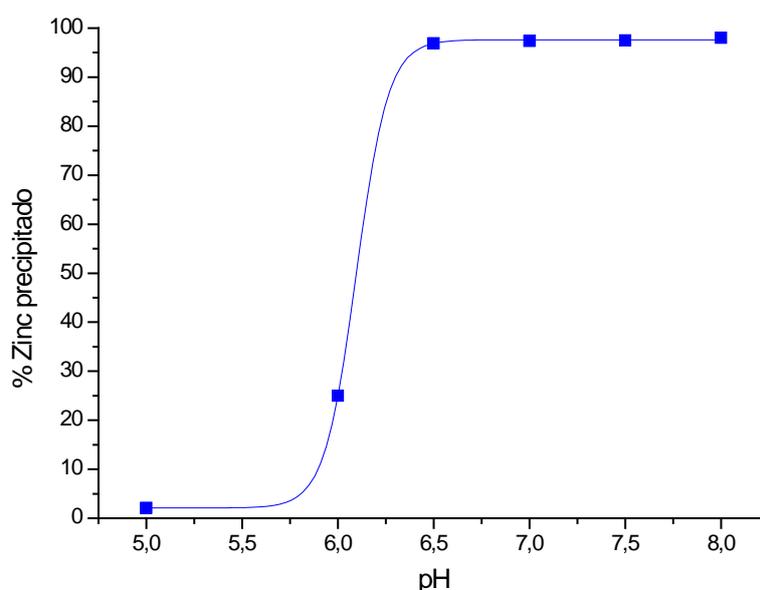


Figura 97: Optimización del pH de precipitación (1)

A pesar de que a un pH de 6,5 se consigue precipitar la cantidad máxima de zinc, es necesario estudiar la pureza del zinc precipitado en función del pH. Para ello se estudiaron pH próximos a dicho valor de 6,5. Los resultados muestran cómo a medida que el pH aumenta de valor, la pureza de zinc, en el precipitado disminuye. Por lo tanto, para maximizar la pureza de zinc hay que operar a pH menores de 6,5, ver figura 98. Esto provoca un conflicto entre los dos objetivos que se persiguen: maximizar tanto la cantidad de zinc precipitado como su pureza. Por lo tanto, hay que alcanzar un compromiso entre ambos. Se decide operar a un pH de precipitación de 6,5 ya que la pureza del zinc precipitado se ve menos perjudicada por un aumento del pH de lo que una disminución del mismo afecta a la cantidad de sólido precipitado.

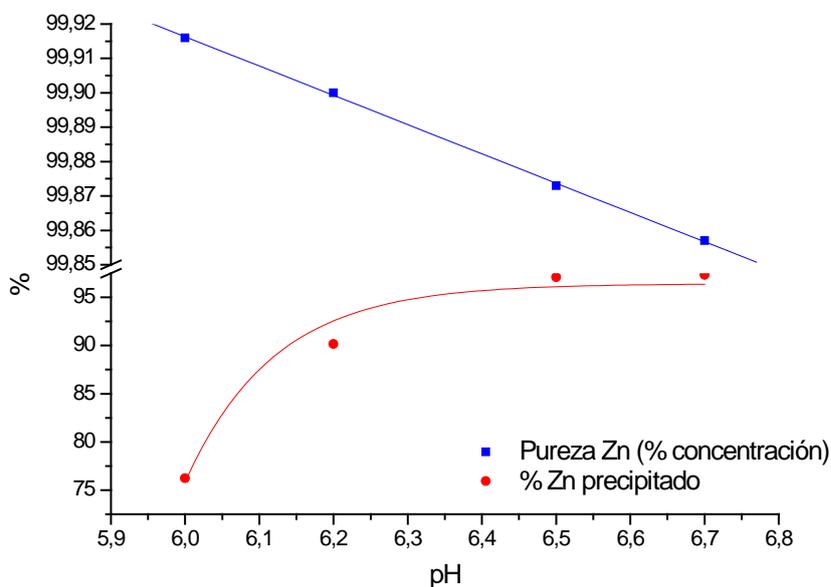


Figura 98: Optimización del pH de precipitación (2)

El valor óptimo del pH determinado experimentalmente coincide con el valor del pH de precipitación recogido en la bibliografía [Ballester, 2000].

#### 4.2.1.2 Optimización del tiempo de precipitación

Una vez optimizado el pH de precipitación, fue necesario determinar el tiempo mínimo necesario que permite la precipitación de la máxima cantidad de hidróxido de zinc.

## a) Descripción de los ensayos experimentales

Con el fin de optimizar el tiempo de precipitación se utilizaron 2 L de la lejía purificada. Una vez se vertió la lejía al reactor de vidrio, se añadió la disolución al 30 % en peso de NaOH necesaria para que el pH, durante la etapa de precipitación, se mantuviera constante en el valor determinado como óptimo, 6,5. Se extrajeron diferentes muestras a distintos intervalos de tiempo de manera que, analizando mediante ICP el contenido de zinc en las mismas, se determinó el tiempo necesario para provocar la máxima precipitación de zinc. Los tiempos estudiados se corresponden a un rango de 1 a 60 min.

## b) Optimización del tiempo de precipitación

Una vez analizadas las muestras obtenidas en el estudio del tiempo de precipitación, se observa cómo para tiempos inferiores a 30 min, la precipitación de zinc aumenta notablemente al aumentar el tiempo. Para tiempos superiores a dichos 30 min, el porcentaje de zinc precipitado apenas varía, ver figura 99. Por lo tanto, se considera que el tiempo de precipitación óptimo es de 30 min.

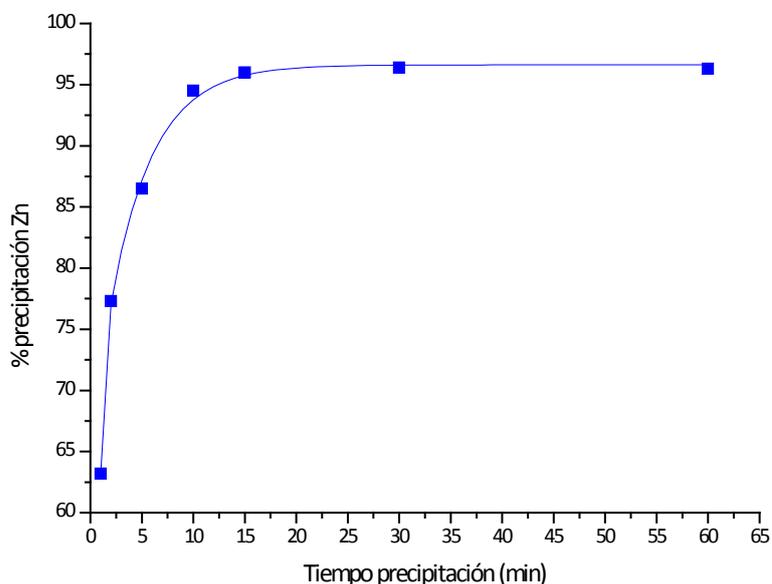


Figura 99: Optimización del tiempo de precipitación

#### 4.2.1.3 Conclusiones de la etapa de precipitación

Una vez optimizados los dos parámetros críticos de la etapa de precipitación: el pH y el tiempo, se determina que sus valores óptimos son 6,5 y 30 min respectivamente. Una vez llevada a cabo la precipitación del zinc, en forma de hidróxido de zinc o un compuesto similar, es preciso calcinar el sólido precipitado con el fin de obtener el producto deseado, óxido de zinc.

#### 4.2.2 Etapa de calcinación

Una vez finalizada la etapa de precipitación, el sólido obtenido se somete a una etapa de calcinación con el fin de obtener un óxido de zinc de la mayor pureza posible. Al igual que en la etapa de precipitación, es necesario optimizar los parámetros críticos de esta etapa, en este caso son la temperatura y el tiempo de calcinación.

##### 4.2.2.1 Optimización de la temperatura de calcinación

La temperatura a la cual comienza a descomponerse el hidróxido de zinc en óxido de zinc es 125 °C [Li, 2008]. Por lo tanto, todas las temperaturas estudiadas deben ser mayores que ésta.

##### a) Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos para la optimización de la temperatura de calcinación se llevaron a cabo en una mufla con ventilación que alcanza una temperatura máxima de 1200 °C.

Se estudiaron tres temperaturas diferentes: 150, 300 y 600 °C. Para cada uno de los casos el tiempo durante el cual se mantuvieron las muestras en la mufla fue de 5 h. Para determinar que la calcinación se había completado se analizaron las muestras resultantes mediante difracción de rayos X, de manera que fue posible comparar las diferentes composiciones, determinando aquella temperatura para la que se obtuvo una concentración de óxido de zinc mayor.

## b) Optimización de la temperatura de calcinación

En los resultados obtenidos en el análisis mediante XRD de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se puede observar cómo la calcinación de la muestra únicamente se completa cuando se opera a 600 ° C. Para temperaturas inferiores, la pureza de óxido de zinc en el sólido calcinado es claramente inferior que la obtenida a dicha temperatura, detectándose estructuras complejas en las que se encuentra presente el zinc. A 600 ° C, en cambio, únicamente se detecta una estructura cristalina en la que está presente el zinc, esta es la correspondiente a la del producto deseado, el óxido de zinc, ver tabla 41. Por lo tanto, se considera que la temperatura de calcinación óptima es de 600 ° C.

	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (%)	ZnO (%)	NaZn <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub> Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (%)
150 ° C	38	4	58
300 ° C	30	22	49
600 ° C	0	100	0

Tabla 41: Optimización de la temperatura de calcinación

## 4.2.2.2 Optimización del tiempo de calcinación

Una vez optimizada la temperatura a la cual se calcina el sólido obtenido en la etapa de precipitación, es preciso determinar cuál es el tiempo mínimo necesario para completar la calcinación.

## a) Descripción de los ensayos experimentales

La optimización del tiempo de la etapa de calcinación se realizó introduciendo diferentes muestras en la mufla a la temperatura seleccionada como óptima (600 ° C) y manteniéndolas durante diferentes intervalos de tiempo. En este caso, se determinó que la calcinación había finalizado por diferencia de peso entre las diferentes muestras. Es decir, se introdujeron 6 g de muestra en la mufla y, transcurrido un tiempo concreto, se sacaron, pesándose nuevamente. Una vez que la diferencia de pesada entre dos muestras consecutivas en el tiempo fue despreciable, se consideró que ese tiempo era el óptimo para la etapa de calcinación.

## b) Optimización del tiempo de calcinación

Al analizar la evolución del peso de la muestra calcinada a 600 ° C, se observa cómo éste va disminuyendo hasta que transcurren 300 min. Una vez transcurridas dichas 5 h, el peso de la muestra se mantiene prácticamente constante, ver figura 100. Por lo tanto, se determina que el tiempo de calcinación óptimo a una temperatura de 600 ° C es de 300 min.

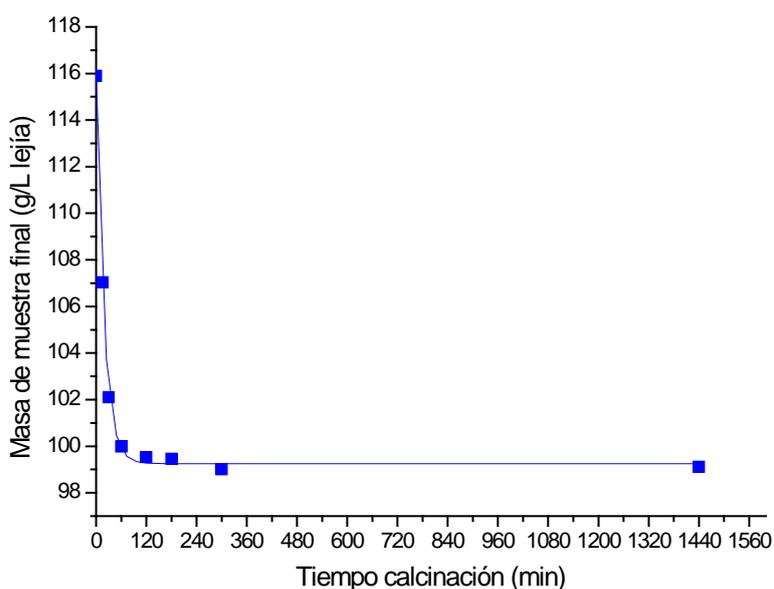


Figura 100: Optimización del tiempo de calcinación

## 4.2.2.3 Conclusiones de la etapa de calcinación

Utilizando los parámetros determinados como óptimos, 600 ° C y 300 min, para llevar a cabo la calcinación, se obtienen aproximadamente 100 kg de ZnO por cada litro de lejía clorhídrica tratada o, lo que es lo mismo, algo más de 0,65 kg de ZnO por cada kg de óxido Waelz tratado, siendo la pureza del óxido de zinc obtenido superior al 99,99 %.

#### 4.2.3 Diagrama de flujo del proceso completo. Caracterización de las lejías y de los sólidos que se generan en el proceso

En este apartado se recogen los consumos de reactivos y las cantidades de residuos sólidos generados en todas las etapas del proceso de obtención de óxido de zinc, así como una caracterización exhaustiva del producto final y de las lejías que intervienen en este proceso.

Con el fin de tratar 1 t de óxido Waelz se alimentan a la etapa de lixiviación 6,67 m<sup>3</sup> de lejía fresca. El residuo sólido generado en esta etapa es de aproximadamente 36 kg, ver figura 101.

Una vez finalizada la lixiviación, los 6,67 m<sup>3</sup> de lejía son enviados a la etapa de oxidación en la que, mediante la adición de 6,7 L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 10 L de una disolución de NaOH al 2 % en volumen, se oxida y precipita el hierro presente en dicha lejía. En esta etapa de purificación precipitan unos 8 kg de residuo sólido. Una vez eliminado el hierro, se añaden unos 17 kg de polvo de zinc a la lejía. Así, se provoca la cementación de otras impurezas metálicas tales como el plomo, el cadmio o el cobre. El residuo total de esta etapa es de aproximadamente 22,6 kg, ver figura 101.

Por último, la lejía procedente de la cementación se envía a las etapas de acabado. En la primera de ellas se consiguen precipitar unos 754 kg de sólido al aumentar el pH de la lejía hasta un valor de 6,5, este aumento se logra al adicionar unos 1,7 L de una disolución de NaOH al 30 %. Por último, el sólido obtenido se calcina a 600 °C durante 300 min, obteniéndose unos 650 kg de ZnO de pureza superior al 99,99 %, ver figura 101.

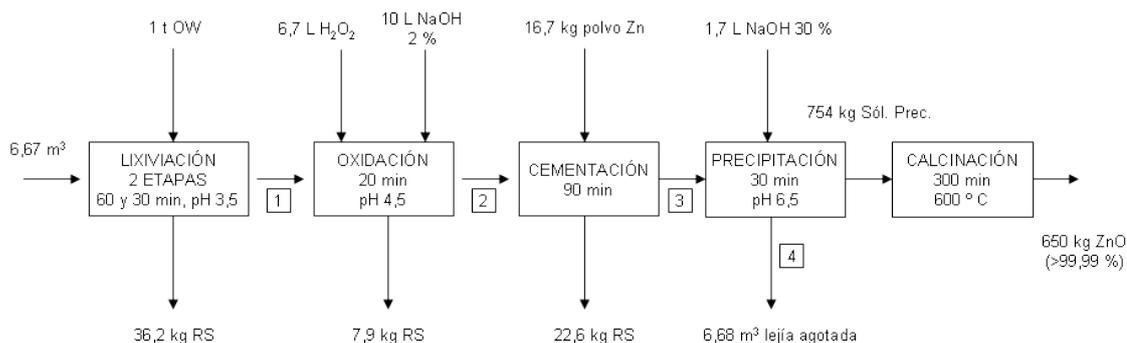


Figura 101: Diagrama de flujo del proceso completo para la obtención de ZnO

En la etapa de precipitación no se obtiene hidróxido de zinc, sino que precipita un compuesto más complejo, tal y como se recoge en los resultados obtenidos al analizar dicha muestra mediante XRD, ver tabla 42 y figura 102. En las figuras 103 y 104 se muestran imágenes de los sólidos obtenidos en la precipitación y en la calcinación respectivamente. La composición del producto final, obtenido en la etapa de calcinación, es superior al 99,99 % en óxido de zinc tal y como se puede observar en los datos semicuantitativos obtenidos mediante difracción de rayos X, ver tabla 42. La composición en especies metálicas de las diferentes corrientes líquidas que intervienen en el proceso se muestra en la tabla 43.

Concentraciones % peso	Sólido precipitado	Sólido calcinado
ZnO	0	100
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	76	0
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	24	0

Tabla 42: Composición semicuantitativa del sólido precipitado y del sólido calcinado

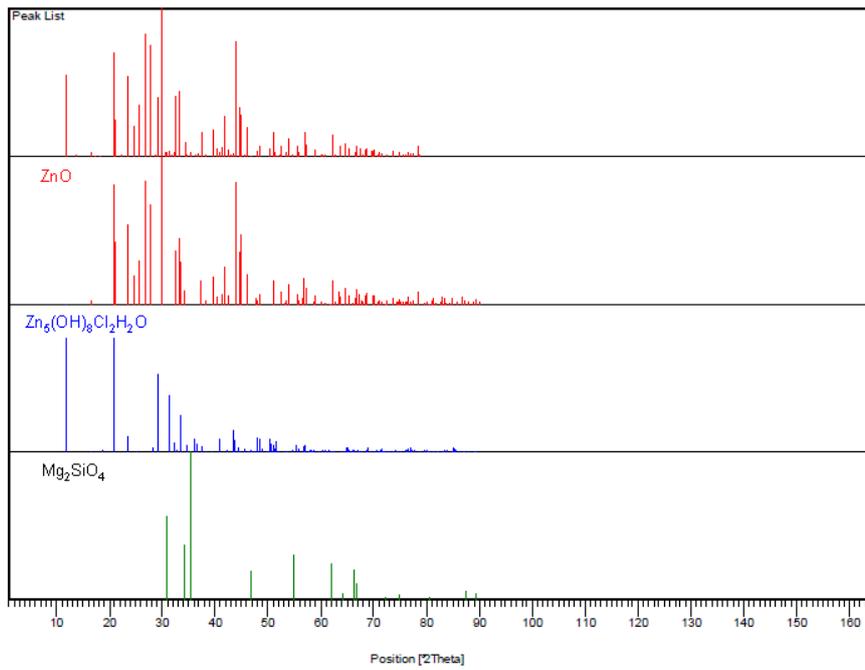


Figura 102: Difractograma del sólido precipitado



Figura 103: Imagen del sólido obtenido en la precipitación



Figura 104: Imagen del sólido obtenido en la calcinación

Nº corr.	Corr. 1 (g/L)	Corr. 2 (g/L)	Corr. 3 (g/L)	Corr. 4 (g/L)
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,19	0,15	0,00	0,00
Fe	0,09	0,00	0,00	0,00
Pb	1,57	1,08	0,00	0,00
Zn	58,24	58,04	58,97	0,50
Mn	0,04	0,04	0,04	0,01
Sn	0,04	0,03	0,05	0,03
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 43: Composición de las diferentes corrientes del proceso

#### 4.2.4 Conclusiones generales del proceso de obtención de óxido de zinc

Las etapas de acabado necesarias para obtener óxido de zinc a partir de lejías clorhídricas son dos: una precipitación y una calcinación. En la precipitación se utiliza una disolución de NaOH al 30 % para alcanzar un pH de 6,5. Manteniendo este pH durante 30 min se consigue precipitar más del 97 % del zinc presente en la lejía. Este sólido se introduce en

una mufla durante 300 min. Manteniendo la temperatura de dicho horno a 600 ° C se consiguen producir unos 650 kg de óxido de zinc por cada tonelada de óxido Waelz tratado, la pureza en óxido de zinc del producto obtenido es superior al 99,99 %.

Una vez estudiados y optimizados los diferentes parámetros críticos que intervienen en las etapas de acabado necesarias para obtener óxido de zinc a partir de lejías clorhídricas se obtienen resultados prometedores en cuanto a la generación de dicho producto se refiere. A pesar de ello, para que la aplicación industrial del proceso resulte viable desde un punto de vista económico, es indispensable llevar a cabo la recirculación de la lejía residual generada en la etapa de precipitación. Para efectuar dicha recirculación es preciso hallar la manera de acidificar dicha lejía, sin que el coste económico derivado de la utilización de reactivos ácidos sea excesivo, con el fin de reutilizarla en la etapa de lixiviación. Hasta que no se desarrolle una etapa que permita tratar dicha lejía, el coste económico derivado del consumo de reactivos es muy elevado. Esto limita una posible aplicación industrial del proceso.

#### 4.3 ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE SULFATOS DE ZINC

Aunque el sulfato de zinc se puede encontrar en tres formas de hidratación diferentes, hepta, hexa y monohidrato, las más comúnmente utilizadas son la hepta y la monohidrato. Esto se debe a que el sulfato de zinc hexahidratado es muy poco estable, hidratándose con gran facilidad para dar lugar a sulfato de zinc heptahidratado [Habashi, 1997].

##### 4.3.1 Elaboración de un diagrama de fases sulfato de zinc-agua

El proceso más común en la obtención de sulfato de zinc, en cualquiera de sus estados de hidratación, a partir de una lejía sulfúrica es mediante la evaporación de ésta. Para poder determinar las condiciones de evaporación para la obtención de cada uno de estos sulfatos es necesario examinar el diagrama de fases del sistema sulfato de zinc-agua. Ante la falta de datos bibliográficos al respecto, se decide elaborar uno determinando experimentalmente los puntos de la curva de equilibrio.

#### 4.3.1.1 Descripción de los ensayos experimentales

Los ensayos experimentales realizados para poder representar un diagrama de fases para el sistema sulfato de zinc-agua se llevaron a cabo utilizando un rotavapor en el cual se controló la temperatura por medio de un baño termostático y que operaba en condiciones de vacío.

En el balón del rotavapor se introdujeron inicialmente 100 mL de la lejía sulfúrica. Previamente a la puesta en marcha del equipo se pesó el balón con los 100 mL de lejía en su interior. Trabajando en cada ensayo a una temperatura concreta se determinó visualmente el momento en el que precipitó la primera partícula de sólido en el interior del balón. En ese mismo momento se paró la evaporación, calculándose, por diferencia de peso, la composición del sulfato de zinc en la lejía. De esta manera se fueron relacionando las temperaturas con las composiciones de sulfato de zinc a las cuales el sistema líquido-sólido se encontraba en equilibrio.

Los valores de las temperaturas estudiadas se corresponden a un rango de 20-80 ° C. Los tramos de la curva de equilibrio que no se pudieron calcular siguiendo este método se representaron de manera cualitativa tomando como referencia el diagrama de fases del sistema sulfato de magnesio-agua, ya que el sulfato de magnesio es una sal cuyo comportamiento se puede asemejar, en algunas zonas del diagrama, al del sulfato de zinc.

#### 4.3.1.2 Diagrama de fases sulfato de zinc-agua

En el diagrama de fases representado, ver figura 100, se puede observar cómo para obtener sulfato de zinc heptahidratado es preciso trabajar a temperaturas no superiores a 30 ° C y con una concentración molar de sulfato de zinc nunca superior al 12,5 %. En el caso en el que se desea obtener sulfato de zinc hexahidratado, la temperatura de operación debe encontrarse entre 30 y 70 ° C y la concentración molar entre el 12,5 y el 14,3 %. Por último, si se desea producir sulfato de zinc monohidratado se debe trabajar con una temperatura entre 70 y 280 ° C y una concentración molar de sulfato de zinc entre el 14,3 y el 50 %. A temperaturas superiores a 280 ° C se obtiene sulfato de zinc anhidro. Todas estas temperaturas de transición entre fases se obtuvieron a partir de datos bibliográficos [RW25].

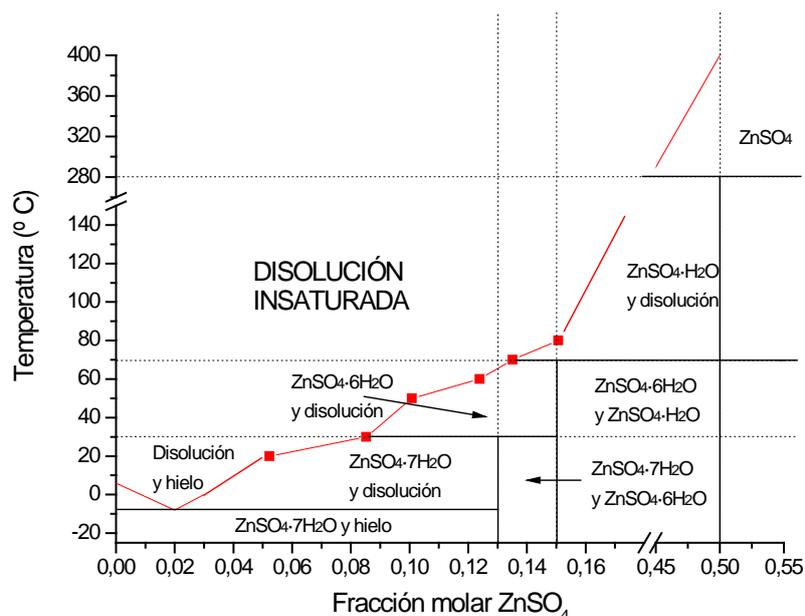


Figura 105: Diagrama de fases del sistema sulfato de zinc-agua

En la figura 105 se identifican claramente las diferentes condiciones de operación, temperatura y composición de sulfato de zinc, bajo las que se consiguen producir las diferentes fases que se pueden encontrar en el sistema sulfato de zinc-agua.

#### 4.3.2 Obtención de sulfato de zinc heptahidratado

En el diagrama de fases, ver figura 105, se puede observar cómo para obtener únicamente sulfato de zinc heptahidratado es preciso trabajar a temperaturas no superiores a 30 ° C y con una concentración molar de sulfato de zinc nunca superior al 12,5 %.

##### 4.3.2.1 Descripción de los ensayos experimentales

Para cumplir las especificaciones necesarias a la hora de obtener sulfato de zinc heptahidratado, la evaporación de la lejía se llevó a cabo en un rotavapor que operaba a 100 mbar y 27 ° C. Dado que la concentración inicial de la lejía era muy baja, aproximadamente del 1 %, el primer paso que se dio fue la concentración de la misma, para lo cual se evaporó inicialmente parte del agua contenida en la lejía hasta llegar a una concentración próxima al 11 %. Esta evaporación se realizó a una temperatura elevada, 65 ° C, para acelerar el proceso. Una vez alcanzada dicha concentración se bajó la

temperatura a los 27 ° C necesarios para asegurar que el sólido formado era sulfato de zinc heptahidratado.

Se partió de un 1 L de volumen de lejía inicial. Este volumen inicial fue pesado junto con el balón que lo contenía con el fin de, estudiando la evolución del peso del balón y la lejía contenida en él con el tiempo, poder determinar el momento exacto en el que la muestra únicamente contenía sulfato de zinc heptahidratado. Posteriormente, la muestra fue analizada mediante difracción de rayos X para determinar su composición, los resultados de estos análisis se recogen en el apartado correspondiente a la caracterización de lejías y sólidos obtenidos en el proceso, apartado 4.3.5 de este mismo documento.

#### 4.3.2.2 Obtención de sulfato de zinc heptahidratado

Para obtener sulfato de zinc heptahidratado a partir de la lejía inicial es necesario que ésta pierda 860 g por cada litro de lejía tratado.

Analizando los resultados obtenidos, se puede considerar que una vez transcurridos 420 min, tiempo para el que se alcanza una concentración superior al 12,5 %, es decir, una masa de sólido inferior a 292,55 g, la evaporación para la obtención de sulfato de zinc heptahidratado se ha completado, ver figura 106.

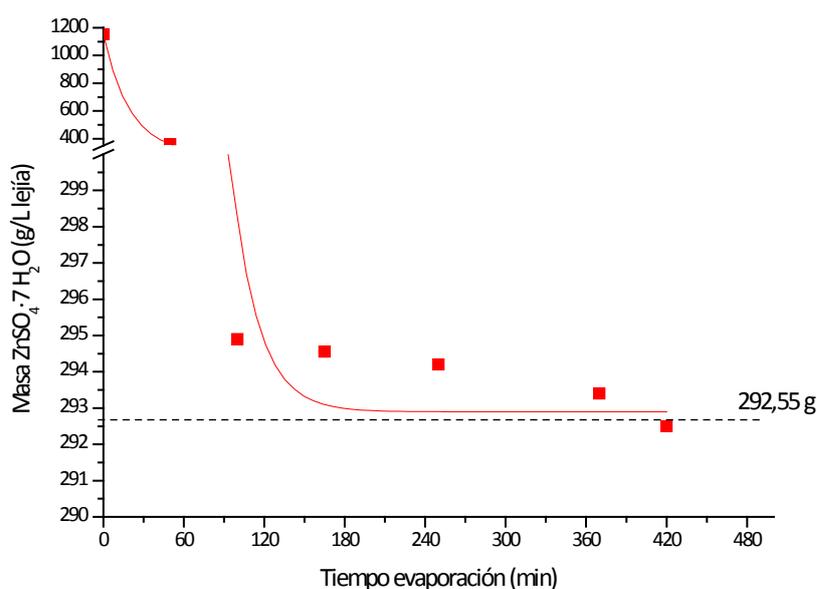


Figura 106: Obtención de sulfato de zinc heptahidratado

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, por cada litro de lejía tratado se producen algo más de 292 g de sulfato de zinc heptahidratado. La pureza de zinc con respecto a especies metálicas de este sulfato de zinc heptahidratado es del 97,7 % (según análisis realizados mediante ICP).

#### 4.3.3 Obtención de sulfato de zinc hexahidratado

Para conseguir producir sulfato de zinc hexahidratado se continuó con la evaporización del agua contenida en el sulfato de zinc heptahidratado, cuya obtención se describe en el apartado anterior.

##### 4.3.3.1 Descripción de los ensayos experimentales

La obtención de sulfato de zinc hexahidratado se llevó a cabo a 100 mbar y 65 ° C. De los 292,25 g de sulfato de zinc heptahidratado obtenidos, 0,3 g se retiraron para su análisis. Según la figura 100, se debían evaporar 18,28 g para que todo el sólido producido fuera sulfato de zinc hexahidratado. Por lo tanto, el peso de muestra que se tuvo que obtener era de 271,97 gramos.

##### 4.3.3.2 Obtención de sulfato de zinc hexahidratado

A la vista de los resultados recogidos en la figura 107 se puede determinar que el tiempo necesario para que la obtención de sulfato de zinc hexahidratado sea completa es de 45 min.

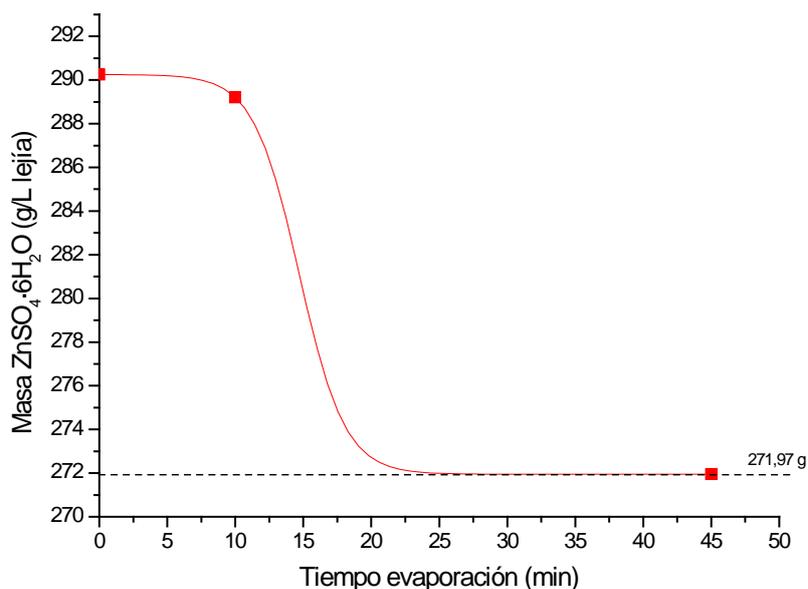


Figura 107: Obtención de sulfato de zinc hexahidratado

Por lo tanto, por cada litro de lejía de sulfato de zinc tratado se consiguen obtener casi 272 g de sulfato de zinc hexahidratado, cuya pureza en zinc (determinada mediante ICP con respecto al resto de especies metálicas) es superior al 99,7 %.

#### 4.3.4 Obtención de sulfato de zinc monohidratado

Para lograr producir sulfato de zinc monohidratado se prosiguió con la evaporización del agua contenida en el sulfato de zinc hexahidratado, cuya generación se describe en el apartado anterior.

##### 4.3.4.1 Descripción de los ensayos experimentales

La producción de sulfato de zinc monohidratado se llevó a cabo a 0,1 bar y 90 ° C. Partiendo de 269,75 g de sulfato de zinc hexahidratado fue necesario reducir su peso hasta 179,38 g.

## 4.3.4.2 Obtención de sulfato de zinc monohidratado

En los resultados obtenidos en esta etapa se puede observar cómo, para los tiempos estudiados, no se consigue rebajar la masa de sulfato de zinc por debajo de la cantidad teórica para obtener únicamente sulfato de zinc monohidratado, ver figura 108. Esto puede estar provocado porque, teóricamente, se considera que el sulfato de zinc es puro, mientras que en la práctica es muy posible que dicho sulfato de zinc cuente con impurezas varias. La caracterización del sólido obtenido y, por lo tanto, la identificación de las impurezas en él contenidas se recoge en el apartado 4.3.5 de este mismo documento.

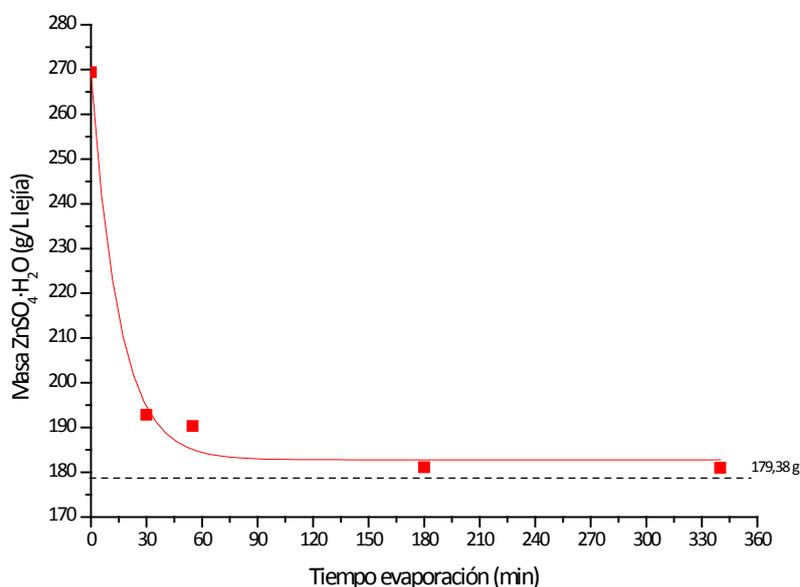


Figura 108: Obtención de sulfato de zinc monohidratado

A la vista de los resultados mostrados en la figura 108, por cada litro de lejía sulfúrica tratado se consiguen obtener casi 180 g de sulfato de zinc monohidratado, cuya pureza en zinc (determinada mediante ICP con respecto al resto de especies metálicas presentes en el sólido) es superior al 99,7 %.

#### 4.3.5 Diagrama de flujo del proceso completo. Caracterización de las lejías y de los sólidos que intervienen en dicho proceso

En este apartado se recogen los consumos de reactivos y las cantidades de residuos sólidos generados en todas las etapas del proceso de obtención de sulfatos de zinc, así como una caracterización exhaustiva de los productos finales y de las lejías que intervienen en el proceso.

Con el fin de tratar 1 t de óxido Waelz se alimentan a la etapa de lixiviación 6,67 m<sup>3</sup> de lejía fresca. El residuo sólido generado en esta etapa es de aproximadamente 128 kg, ver figura 109.

Una vez finalizada la lixiviación, los 6,67 m<sup>3</sup> de lejía se envían a la etapa de oxidación en la que, mediante la adición de 13,3 L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 10 L de una disolución de NaOH al 2 % en volumen, se oxida y se precipita el hierro presente en dicha lejía. En esta etapa de purificación precipitan unos 3 kg de residuo sólido. Una vez eliminado el hierro, se añaden unos 50 kg de polvo de zinc a la lejía. Así, se provoca la cementación de otras impurezas metálicas tales como el cadmio o el cobre. El residuo total de esta etapa es de aproximadamente 88 kg, ver figura 109.

Por último, la lejía procedente de la cementación se envía a las etapas de acabado, las tres etapas de acabado utilizadas son evaporaciones. En la primera de ellas se consiguen generar, al operar a 27 ° C y 100 mbar, unos 1948 kg de sulfato de zinc heptahidratado (con una pureza de zinc con respecto al resto de especies metálicas superior al 97,7 %). Continuando con la evaporación del agua se logran precipitar unos 1814 kg de sulfato de zinc hexahidratado de una pureza de zinc con respecto al resto de especies metálicas superior al 99,7 % (operando a 100 mbar y 65 ° C). Finalmente, aumentando la temperatura a 90 ° C y manteniendo la presión en 100 mbar se obtienen unos 1200 kg de sulfato de zinc monohidratado, la pureza de zinc con respecto al resto de especies metálicas de este sólido es superior al 99,7 %, ver figura 109.

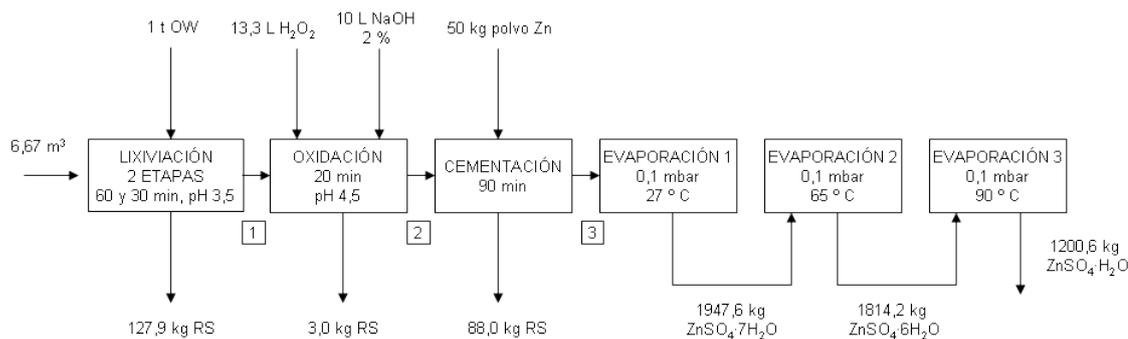


Figura 109: Diagrama de flujo del proceso completo para la obtención de sulfatos de zinc

Analizando los tres sólidos obtenidos en la evaporación mediante difracción de rayos X, se observa cómo, además del sulfato de zinc correspondiente, el sólido precipitado está formado por una serie de estructuras cristalinas más o menos complejas. La aparición de éstas puede deberse a la presencia de impurezas en la leja utilizada en la evaporación. Tal y como se observa en los resultados mostrados en la tabla 44, la complejidad del producto precipitado disminuye notablemente al realizarse la evaporación a temperaturas más elevadas. A través del análisis mediante difracción de rayos X no es posible determinar la composición cuantitativa de los productos obtenidos. Los difractogramas obtenidos en el análisis de sulfato de zinc heptahidratado, hexahidratado y monohidratado se muestran en las figuras 110, 111 y 112 respectivamente.

Sulfato de zinc heptahidratado	Sulfato de zinc hexahidratado	Sulfato de zinc monohidratado
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	$\text{MgSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$(\text{Zn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})$	$\text{SiO}_2$
$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{O}_{12} \cdot \text{CaSO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$		

Tabla 44: Composición cualitativa de los productos precipitados en las evaporaciones

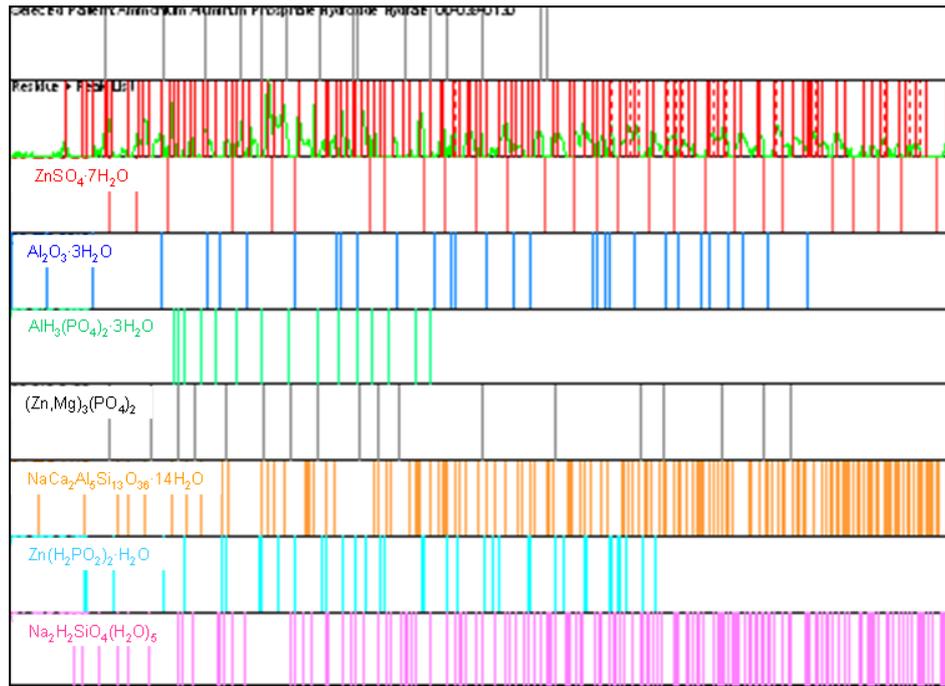


Figura 110: Difractograma del sulfato de zinc heptahidratado

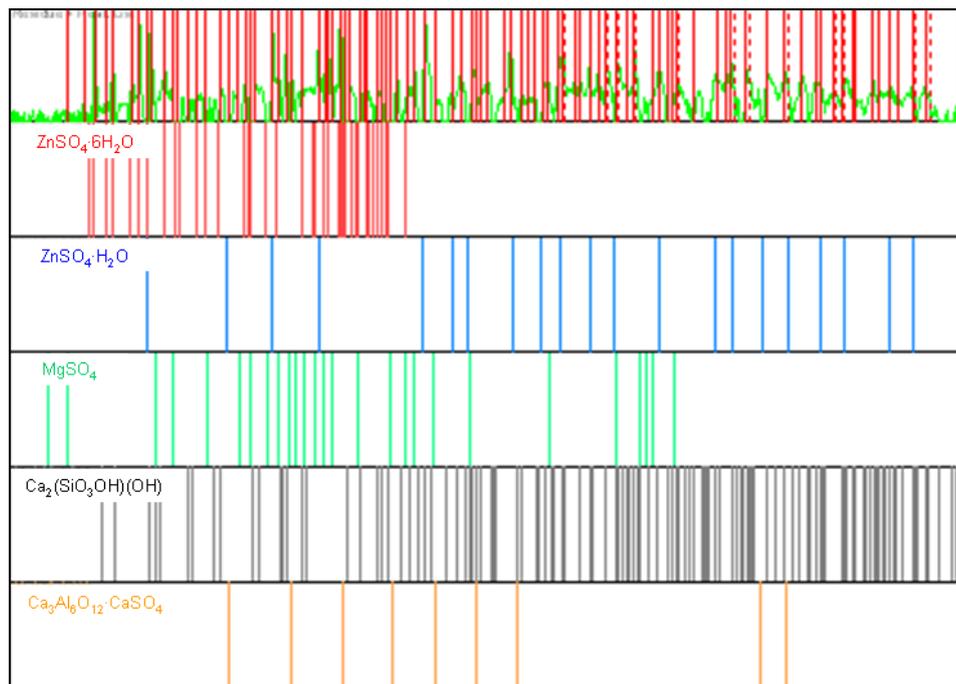


Figura 111: Difractograma del sulfato de zinc hexahidratado

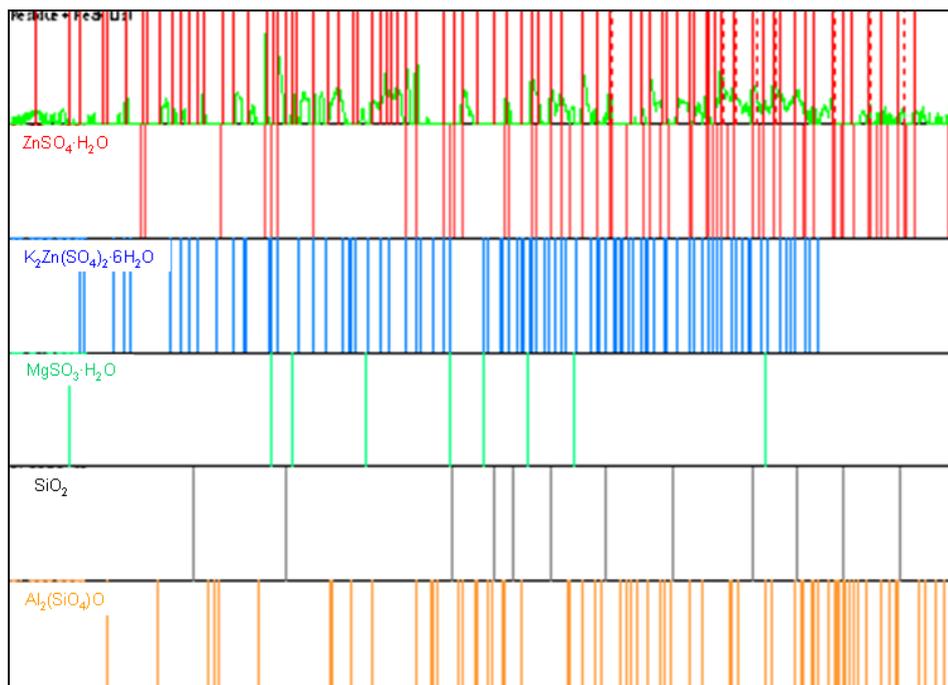


Figura 112: Difractograma del sulfato de zinc monohidratado

En la tabla 45 se muestran las composiciones, determinadas mediante ICP, de las corrientes correspondientes a las leñas que participan en el proceso completo de obtención de sulfato de zinc. La numeración de las corrientes se corresponde con la utilizada en la figura 109.

	Corr. 1 (g/L)	Corr. 2 (g/L)	Corr. 3 (g/L)
Cu	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,01	0,00
Cd	0,17	0,14	0,00
Fe	0,13	0,00	0,00
Pb	0,01	0,01	0,00
Zn	58,71	57,75	57,80
Mn	0,04	0,03	0,03
Sn	0,03	0,02	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00

Tabla 45: Composición de las corrientes del proceso de obtención de sulfatos de zinc

En la figura 113 se muestra una imagen del sulfato de zinc contenido en el balón del rotavapor una vez finalizada la evaporación



Figura 113: Imagen del sulfato de zinc monohidratado obtenido en la evaporación

#### 4.3.6 Conclusiones generales de las etapas de acabado para la obtención de sulfatos de zinc

La obtención de los diferentes sulfatos de zinc hidratados se consigue a través de tres etapas consecutivas de evaporación. En la primera etapa, la lejía sulfúrica se evapora operando a 27 ° C y una presión de 100 mbar. En ella se consiguen generar unos 1948 kg de sulfato de zinc heptahidratado por cada tonelada de óxido Waelz tratado. En la segunda etapa se continúa con la evaporación pero, en este caso, a una temperatura más elevada (65 ° C), de manera que se logran generar unos 1814 kg de sulfato de zinc hexahidratado por cada tonelada de óxido Waelz tratado. Por último, si se desea producir sulfato de zinc monohidratado, se trata el producto obtenido en la segunda evaporación en una tercera etapa. En ella, a 90 ° C, se producen unos 1200 kg de sulfato de zinc monohidratado por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

La determinación de la pureza exacta de los productos obtenidos en estas tres etapas de evaporación no se puede realizar a través de un análisis mediante XRD. Lo que sí se

observa, mediante un estudio cualitativo utilizando esa misma técnica analítica, es la presencia de diversas estructuras cristalinas que contaminan los sulfatos de zinc en sus diferentes estados de hidratación.

Otro inconveniente, mayor incluso que los problemas a la hora de determinar la pureza de los productos, es el hecho de que al evaporizarse, la lejía no puede ser reutilizada en las etapas iniciales del proceso. Por lo tanto, el coste derivado del consumo de materias primas podría llegar a ser tan elevado como para poner en entredicho una posible implantación industrial del proceso.

#### 4.4 ETAPAS DE ACABADO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORURO DE ZINC

El cloruro de zinc se puede obtener a partir de una lejía clorhídrica mediante evaporación de la misma [Habashi, 1997]. La gran higroscopicidad que presenta este compuesto hace que su obtención y posterior análisis no sea tan sencilla como cabría esperar.

##### 4.4.1 Obtención de cloruro de zinc

Con el fin de evaporar el agua contenida en la lejía clorhídrica de manera controlada se decidió realizar los ensayos de evaporación en dos etapas: en la primera se utilizó un rotavapor para evaporar la mayor cantidad de agua posible de manera controlada y en la segunda se completó el proceso de secado introduciendo la muestra resultante en una mufla. En los ulteriores apartados se describen ambas etapas de evaporación, así como los resultados obtenidos en cada una de ellas.

##### 4.4.1.1 Descripción de los ensayos experimentales

La primera etapa de evaporación se llevó a cabo en un rotavapor, bajo unas condiciones de operación de 100 mbar y 80 ° C. Inicialmente, se introdujeron en el balón del rotavapor 800 mL de lejía clorhídrica con el fin de evaporar el agua contenida en ella. A lo largo del tiempo se tomaron medidas del peso de la muestra hasta observar que para tiempos superiores a 6 h el peso de la muestra se mantenía prácticamente constante.

De la primera etapa de evaporación se obtuvo un gel. Para asegurar que la evaporación del agua contenida en el cloruro de zinc se había completado, se decidió someter a una segunda etapa de evaporación al gel obtenido previamente. Dicha segunda evaporación se realizó en una mufla a 250 ° C, temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del cloruro de zinc (290 ° C) [Milne, 2000].

Una vez finalizada la evaporación, se decidió, ante las dificultades para llevar a cabo el análisis del producto dada su gran higroscopicidad, comprobar su característica principal, que no es otra que la citada facilidad para absorber la humedad del medio. Para ello se dejó el producto obtenido expuesto al medio ambiente y se fueron tomando diferentes medidas de su peso. Así, se pudo analizar la velocidad de absorción de agua que presentaba.

#### 4.4.1.2 Obtención de cloruro de zinc a través de una doble evaporización

En la primera etapa de evaporación, llevada a cabo bajo las condiciones recogidas en el apartado anterior, se consiguen reducir los 800 mL de lejía alimentados hasta unos 143 mL de gel, lo que supone una generación de gel de en torno a 179 L/m<sup>3</sup> lejía.

Una vez dada por finalizada esa primera etapa, para asegurar una evaporación completa del agua presente en el producto, es necesario realizar una segunda etapa de secado, esta vez en una mufla a 250 ° C y presión atmosférica. Operando bajo estas condiciones, son necesarios unos 90 min para que la evaporación se complete, ya que, tal y como se observa en los resultados obtenidos a partir de ese tiempo, el peso de la muestra permanece prácticamente estable, ver figura 114.

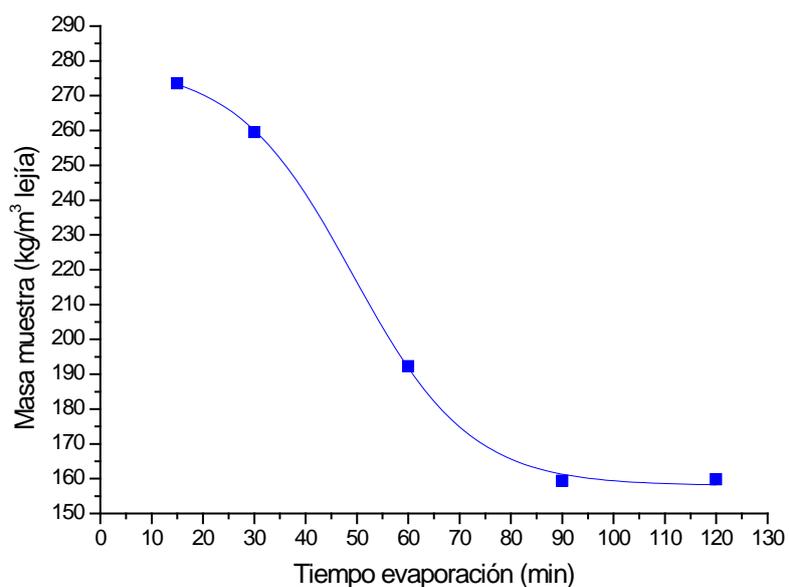


Figura 114: Optimización del tiempo de evaporación para la obtención de cloruro de zinc

Una vez finalizada esta etapa de evaporación, puesto que el peso de la muestra permanece constante con el tiempo, se considera que la muestra no contiene agua. Como su análisis mediante XRD es muy complicado dada la gran higroscopicidad de la muestra, se decide comprobar que se trata, al menos en gran medida, de cloruro de zinc mediante dicha propiedad. Por lo tanto, se estudia la evolución del peso de la muestra al dejarla expuesta al medio ambiente. Al realizar este estudio se observa cómo el peso de la muestra aumenta notablemente, ver figura 110. Por lo tanto, parece claro que la muestra se hidrata a gran velocidad. Esto indica que la muestra está formada principalmente por el producto que se desea generar, cloruro de zinc.

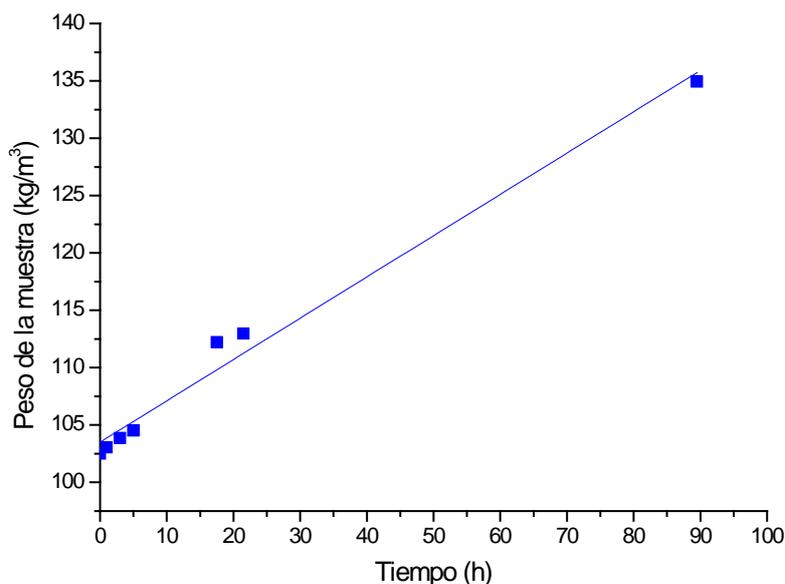


Figura 115: Estudio de la hidratación del sólido obtenido mediante evaporación

#### 4.4.2 Diagrama de flujo del proceso global. Caracterización de las lejías y sólidos que intervienen en el proceso

En este apartado se recogen los consumos de reactivos y las cantidades de residuos sólidos generados en todas las etapas del proceso de obtención de cloruro de zinc.

Con el fin de tratar 1 t de óxido Waelz se alimentan a la etapa de lixiviación 6,67 m<sup>3</sup> de lejía fresca. El residuo sólido generado en esta etapa es de aproximadamente 36 kg, ver figura 116.

Una vez finalizada la lixiviación, los 6,67 m<sup>3</sup> de lejía se envían a la etapa de oxidación en la que, mediante la adición de 6,7 L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 10 L de una disolución de NaOH al 2 % en volumen, se oxida y se precipita el hierro presente en dicha lejía. En esta etapa de purificación precipitan unos 8 kg de residuo sólido. Una vez eliminado el hierro, se añaden unos 17 kg de polvo de zinc a la lejía. Así, se provoca la cementación de otras impurezas metálicas tales como el plomo, el cadmio o el cobre. El residuo total de esta etapa es de aproximadamente 22,6 kg, ver figura 116.

Por último, la lejía procedente de la cementación se envía a las etapas de acabado. En la primera de las etapas de evaporación se consigue reducir el volumen de la lejía hasta obtener 1,19 m<sup>3</sup> de gel, mientras que en la segunda etapa, se obtienen unos 1063 kg del producto final que, tras haber estudiado su higroscopicidad, parece ser en gran medida cloruro de zinc.

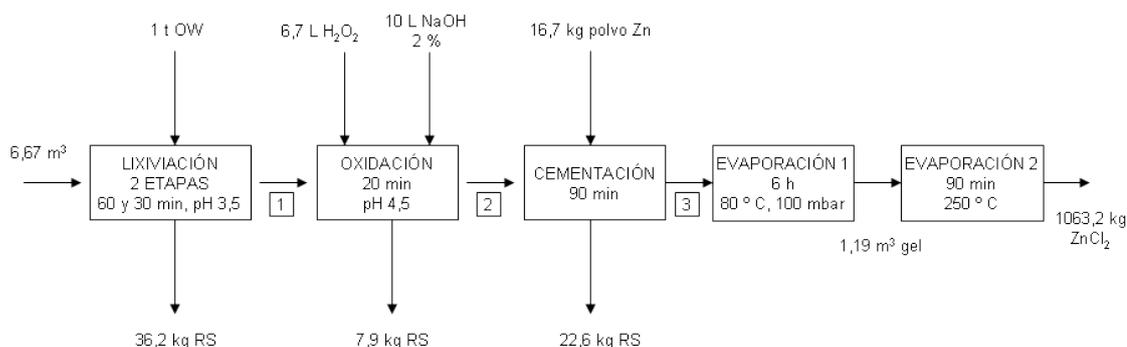


Figura 116: Diagrama de flujo del proceso global para la obtención de cloruro de zinc

En la tabla 46 se muestran las composiciones de las principales corrientes que intervienen en el proceso.

Nº corr.	Corr. 1 (g/L)	Corr. 2 (g/L)	Corr. 3 (g/L)
Cu	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00
Cd	0,19	0,15	0,00
Fe	0,09	0,00	0,00
Pb	1,57	1,08	0,00
Zn	58,24	58,04	58,97
Mn	0,04	0,04	0,04
Sn	0,04	0,03	0,05
Cr	0,00	0,00	0,00

Tabla 46: Composición de las diferentes corrientes del proceso

En las figuras 117 y 118 se muestran imágenes del gel obtenido en la primera evaporación y del producto obtenido en la segunda etapa de secado respectivamente.



Figura 117: Imagen del gel obtenido en la primera etapa de evaporación



Figura 118: Imagen del sólido obtenido en la segunda etapa de evaporación

#### 4.4.3 Conclusiones de las etapas de acabado para la obtención de cloruro de zinc

La obtención de cloruro de zinc a partir de lejías clorhídricas se realiza a través de una etapa de evaporación que, para llevarla a cabo de la manera más controlada posible, se divide en dos. En la primera de ellas se evapora el agua contenida en la lejía al tratar la muestra en un rotavapor que opera a 80 ° C y 100 mbar. Una vez finalizada esta primera etapa, se consigue reducir el volumen de la muestra a 1,19 m<sup>3</sup> de gel por cada tonelada de óxido Waelz tratado. Ese gel se introduce en una mufla que opera a 250 ° C y presión atmosférica para finalizar el proceso de secado. Al final de esa segunda etapa se obtienen unos 1063 kg de producto final por cada tonelada de óxido Waelz tratado.

La determinación de la composición del producto final y, por lo tanto, de su pureza no es fácil, ya que la muestra obtenida es muy higroscópica. Gracias a esta propiedad, observando la elevada capacidad para hidratarse que presenta la muestra, se consigue determinar cualitativamente que el producto final está formado en gran parte por cloruro de zinc.

El principal problema que presenta este proceso, además de las dificultades relacionadas con su alta higroscopicidad: análisis complicado, dificultad para comercializar el producto anhidro..., es que en las etapas de evaporación, al igual que ocurre en el proceso de obtención de sulfato de zinc, se elimina la lejía. Esto provoca que el coste derivado del consumo de materias primas sea tan elevado que puede llegar a poner en peligro la aplicación industrial del proceso propuesto.

#### 4.5 CONCLUSIONES GENERALES DE LAS ETAPAS DE ACABADO

Una vez desarrolladas las diferentes alternativas que existen a la hora de producir compuestos de zinc a partir de lejías clorhídricas y sulfúricas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Es viable la generación de los cuatro compuestos de zinc con mayor demanda comercial: zinc metálico, óxido de zinc, sulfatos de zinc en sus diversos estados de hidratación y cloruro de zinc.
- A la hora de obtener zinc metálico, la lejía obtenida a partir de óxido Waelz doblemente lixiviado y ácido sulfúrico debe ser sometida a un proceso de electrólisis en el que, tras las correspondientes recirculaciones y purgas, se consiguen depositar sobre el cátodo unos 210 kg de zinc metálico por cada tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado tratada. La pureza de este zinc es superior al 99,99 %. Esta cantidad de zinc representa una recuperación, con respecto al zinc contenido en el óxido Waelz doblemente lixiviado (ver composición en la tabla 11) que se alimenta al proceso, superior al 32,4 %.

- La producción de óxido de zinc tiene lugar a través de dos etapas. En la primera se precipita el zinc contenido en la lejía al incrementar el pH de ésta y en la segunda se introduce este sólido en una mufla para llevar a cabo su calcinación. Mediante este proceso se consiguen generar unos 650 kg de óxido de zinc por cada tonelada de óxido Waelz tratada. La pureza de este producto es superior al 99,99 %. Esta cantidad de óxido de zinc contiene unos 522 kg de zinc, por lo que la recuperación de zinc equivalente con respecto al alimentado al proceso en el óxido Waelz (teniendo en cuenta la composición de la tabla 9) es superior al 95 %.
- La generación de sulfato de zinc en sus diferentes formas de hidratación se produce a través de una serie de evaporaciones consecutivas realizadas a partir de la lejía sulfúrica. Por cada tonelada de óxido Waelz alimentada al proceso se obtienen unos 1948 kg de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 1814 kg de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  y 1200 kg de  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La pureza de estos productos no se pudo determinar a través del análisis mediante XRD, sí se pudieron identificar diversas estructuras que indican que el sólido formado contiene impurezas. Ante las dificultades para determinar con exactitud la pureza de los productos, si se consideran que son prácticamente puros, en las cantidades producidas de los tres sulfatos de zinc hay contenidos 443, 440 y 438 kg de zinc respectivamente. Estas cantidades de zinc equivalen a recuperaciones de zinc, con respecto a la cantidad alimentada en el óxido Waelz, superiores al 80 % en los tres casos.
- Por último, la obtención de cloruro de zinc se realiza a través de una etapa de evaporación. Al final de esta evaporación se obtienen unos 1063 kg de cloruro. La pureza de este producto es difícilmente calculable dada la gran higroscopicidad del mismo. Por lo tanto, si se considera que el producto es prácticamente puro, en dicha cantidad de cloruro de zinc habría contenidos unos 513 kg de zinc, lo que correspondería a una recuperación de zinc, con respecto al alimentado al proceso en el óxido Waelz, superior al 93,5 %.
- La producción de los dos primeros productos, zinc metálico y óxido de zinc, presenta como gran ventaja con respecto a la producción de sulfato y cloruro de zinc la gran pureza de los productos obtenidos. En el caso del sulfato y del cloruro de zinc la determinación de la pureza exacta del producto no fue posible, siendo

más que probable en ambos casos la presencia de diversas impurezas en el producto final.

- Además de la gran pureza que se consigue para el zinc metálico producido, la principal ventaja que presenta su producción es que la lejía semiagotada procedente de la etapa de electrólisis se puede reutilizar, después de la purga necesaria para evitar la acumulación de impurezas en el sistema, en las etapas de preparación de la lejía electrolítica, ya que mediante la electrólisis se regeneran los protones consumidos en la etapa de lixiviación. En el resto de los procesos, la recirculación de la lejía no es posible sin que repercuta en el consumo de materias primas. Dicha recirculación de la lejía supone un gran ahorro económico, lo que facilitaría enormemente una posible aplicación industrial del proceso.
- La ventaja adicional que aporta la producción de óxido de zinc es la gran recuperación del zinc aportado en el óxido Waelz que presenta.

Si a las conclusiones recogidas en los puntos anteriores se les suma el que los productos de zinc con mayor demanda en el mercado actual son el zinc metálico y el óxido de zinc, parece claro que los procesos más interesantes ante una posible implantación industrial son aquellos en los que se consiguen generar estos dos productos, uno a partir de óxido Waelz doblemente lixiviado y mediante una lixiviación sulfúrica, y el otro, a partir de óxido Waelz utilizando una lixiviación clorhídrica.



## **CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES**



## 1. CONCLUSIONES FINALES

En los resultados recogidos en este documento, obtenidos a partir de los ensayos experimentales realizados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se ha probado cómo es posible producir los cuatro compuestos de zinc con mayor demanda comercial a partir de óxido Waelz u óxido Waelz doblemente lixiviado.

El proceso hidrometalúrgico mediante el cual se pueden generar estos cuatro productos (zinc electrolítico, óxido de zinc, sulfato de zinc y cloruro de zinc) consta de una etapa de lixiviación, dos etapas de purificación, una oxidación y una cementación, para eliminar las impurezas de la lejía obtenida en la lixiviación, y de las etapas de acabado necesarias para poder producir el compuesto deseado.

El producto de zinc con mayor demanda comercial es el zinc metálico. Por ello, se desarrolló un proceso cuyos parámetros de operación, a escala de laboratorio, fueron los siguientes:

- En la lixiviación se trata cada tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado con  $6,67 \text{ m}^3$  de una disolución de ácido sulfúrico (ratio de  $150 \text{ kg/m}^3$ ). Esta lixiviación consta de dos etapas en serie en las que se mantiene el pH constante en un valor próximo a 3,5 durante 60 y 30 min en cada una de ellas. En esta lixiviación se consigue lixiviar el 84 % del zinc que se aporta en el óxido Waelz doblemente lixiviado.
- En la etapa de oxidación se trata la lejía obtenida en la lixiviación con una mezcla de  $\text{MnO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , añadiendo 8 kg y 13,34 L por cada tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado tratado. El pH en esta etapa permanece constante en un valor próximo a 4,5, siendo el tiempo de oxidación de 20 min. Bajo estas condiciones, se consigue eliminar más del 99,5 % del hierro presente en la lejía procedente de la lixiviación.
- En la etapa de cementación se añaden 50 kg de polvo de zinc por cada tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado a tratar. Se mantiene la cementación durante 90

min. Bajo estas condiciones, la concentración total de impurezas en la lejía obtenida en la cementación es aproximadamente igual a 190 ppm.

- En la etapa de acabado se incorporan dos corrientes de recirculación: una a la etapa de electrólisis y otra a la etapa de lixiviación. En esta etapa de electrólisis se utiliza un voltaje de 4,5 V, utilizando un cátodo de plomo y un ánodo de aluminio y manteniendo dicha etapa durante 90 min.

Mediante el proceso propuesto, una vez aplicado industrialmente, se podrían producir unos 210 kg de zinc electrolítico por cada tonelada de óxido Waelz doblemente lixiviado que se introdujeran en el proceso. Esa cantidad de zinc representa una recuperación del 32,4 % con respecto al zinc aportado a la etapa de lixiviación. Este porcentaje de recuperación de zinc es ligeramente inferior al que se consigue a través de los procesos de electrólisis tradicionales en los que se utiliza blenda de zinc como principal materia prima. En esos casos la recuperación de zinc se encuentra en torno al 50 % [Gill, 1989]. La pureza de este zinc metálico sería superior al 99,99 %.

El producto de zinc con mayor demanda comercial después del zinc metálico es el óxido de zinc. Por lo tanto, se desarrolló un proceso a escala de laboratorio para generar este producto, los parámetros de operación utilizados fueron los siguientes:

- En la lixiviación se trata cada tonelada de óxido Waelz con 6,67 m<sup>3</sup> de una disolución de ácido clorhídrico (ratio de 150 kg/m<sup>3</sup>). Esta lixiviación consta de dos etapas en serie en las que se mantiene el pH constante en un valor próximo a 3,5 durante 60 y 30 min en cada una de ellas. En esta lixiviación se consigue lixiviar el 88 % del zinc que se aporta en el óxido Waelz.
- En la etapa de oxidación se trata la lejía obtenida en la lixiviación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, añadiendo 13,34 L por cada tonelada de óxido Waelz tratado. El pH en esta etapa permanece constante en un valor próximo a 4,5, siendo el tiempo de oxidación de 20 min. Bajo estas condiciones, se consigue eliminar más del 99,5 % del hierro presente en la lejía procedente de la lixiviación.

- En la etapa de cementación se añaden 16,7 kg de polvo de zinc por cada tonelada de óxido Waelz a tratar. Se mantiene la cementación durante 45 min. Bajo estas condiciones, la concentración total de impurezas en la lejía obtenida en la cementación es aproximadamente igual a 90 ppm.
- Las etapas de acabado son una precipitación mediante la adición de una disolución de NaOH y una calcinación. La precipitación se efectúa a pH 6,5 durante unos 30 min. La calcinación, llevada a cabo en una mufla, se realiza a unos 600 ° C y dura aproximadamente 5 h.

Si el proceso propuesto se aplicara industrialmente, se podrían producir unos 650 kg de óxido de zinc por cada tonelada de óxido Waelz que se introdujera en el proceso. Esa cantidad de óxido de zinc representa una recuperación mayor del 95 % con respecto al zinc aportado a la etapa de lixiviación. La pureza de este producto sería superior al 99,99 %.

El tercer producto de zinc con mayor demanda es el sulfato de zinc. En este caso se ha estudiado la obtención de dicho sulfato de zinc en tres estados de hidratación diferentes: mono, hexa y heptahidratado. En el proceso propuesto, estudiado a escala de laboratorio, se utilizaron los siguientes parámetros de operación:

- En la lixiviación se trata cada tonelada de óxido Waelz con 6,67 m<sup>3</sup> de una disolución de ácido sulfúrico (ratio de 150 kg/m<sup>3</sup>). Esta lixiviación consta de dos etapas en serie en las que se mantiene el pH constante en un valor próximo a 3,5 durante 60 y 30 min en cada una de ellas. En esta lixiviación se consigue lixiviar el 84 % del zinc que se aporta en el óxido Waelz doblemente lixiviado.
- En la etapa de oxidación se trata la lejía obtenida en la lixiviación con 13,34 L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por cada tonelada de óxido Waelz tratado. El pH en esta etapa permanece constante en un valor próximo a 4,5, a través de la correspondiente adición de una disolución de hidróxido sódico, siendo el tiempo de oxidación de 20 min. Bajo estas condiciones, se consigue eliminar más del 99,5 % del hierro presente en la lejía procedente de la lixiviación.

- En la etapa de cementación se añaden 50 kg de polvo de zinc por cada tonelada de óxido Waelz a tratar. Se mantiene la cementación durante 90 min. Bajo estas condiciones, la concentración total de impurezas en la lejía obtenida en la cementación es aproximadamente igual a 40 ppm.
- Las etapas de acabado consisten en tres etapas de evaporación en serie. En cada una de estas etapas se obtienen los productos deseados. El sulfato de zinc heptahidratado se obtiene a 27 ° C y 0,1 bar, el sulfato de zinc hexahidratado se obtiene a 65 ° C y 0,1 bar y el sulfato de zinc monohidratado se obtiene a 90 ° C y 0,1 bar. Estas tres evaporaciones se realizaron en un rotavapor.

Mediante el proceso propuesto, una vez aplicado industrialmente, se podrían producir unos 1948 kg de sulfato de zinc heptahidratado, 1814 kg de sulfato de zinc hexahidratado y 1200 kg de sulfato de zinc monohidratado, en todos los casos por cada tonelada de óxido Waelz tratado. La cantidad de zinc contenida en los diferentes productos representa, en todos los casos, una recuperación superior al 80 % con respecto al zinc aportado a la etapa de lixiviación. La pureza de estos productos no pudo ser estimada por dificultades en el análisis.

Por último, también se ha estudiado la producción de cloruro de zinc. Los parámetros de operación utilizados para la producción de este producto a escala de laboratorio son los siguientes:

- En la lixiviación se trata cada tonelada de óxido Waelz con 6,67 m<sup>3</sup> de una disolución de ácido clorhídrico (ratio de 150 kg/m<sup>3</sup>). Esta lixiviación consta de dos etapas en serie en las que se mantiene el pH constante en un valor próximo a 3,5 durante 60 y 30 min en cada una de ellas. En esta lixiviación se consigue lixiviar el 88 % del zinc que se aporta en el óxido Waelz.
- En la etapa de oxidación se trata la lejía obtenida en la lixiviación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, añadiendo 13,34 L por cada tonelada de óxido Waelz tratado. El pH en esta etapa permanece constante en un valor próximo a 4,5, siendo el tiempo de oxidación de 20 min. Bajo estas condiciones, se consigue eliminar más del 99,5 % del hierro presente en la lejía procedente de la lixiviación.

- En la etapa de cementación se añaden 16,7 kg de polvo de zinc por cada tonelada de óxido Waelz a tratar. Se mantiene la cementación durante 45 min. Bajo estas condiciones, la concentración total de impurezas en la lejía obtenida en la cementación es aproximadamente igual a 90 ppm.
- La etapa de acabado consiste en una evaporación que, para que acontezca de manera controlada, se divide en dos. La primera de ellas se efectúa en un rotavapor que opera a 80 ° C y 0,1 bar, y la segunda en una mufla a 250 ° C. Los tiempos utilizados son los necesarios para considerar que la evaporación ha finalizado (el peso de la muestra permanece constante).

Mediante el proceso propuesto, una vez implantado industrialmente, se podrían producir unos 1063 kg de cloruro de zinc por cada tonelada de óxido Waelz que se introdujera en el proceso. Esa cantidad de zinc representa una recuperación superior al 93 % con respecto al zinc aportado a la etapa de lixiviación. La pureza de este cloruro de zinc no se pudo estimar por problemas a la hora de efectuar el análisis.

## 2. REFLEXIÓN FINAL

De las investigaciones realizadas en esta Tesis Doctoral en las que se buscaba producir zinc metálico, o algún compuesto de zinc de calidad suficiente como para poder ser comercializado, se concluye que es posible la obtención de dichos productos de zinc mediante procesos hidrometalúrgicos utilizando óxido Waelz u óxido Waelz doblemente lixiviado como materia prima.

La principal ventaja que presentan estos procesos frente a los utilizados convencionalmente para producir los mismos productos, es que, en este caso, la alimentación del proceso está formada únicamente por óxido Waelz u óxido Waelz doblemente lixiviado, mientras que en el resto de los casos estos concentrados de zinc únicamente representan una pequeña fracción de la alimentación. Así, la cantidad de concentrados de zinc que son tratados para un volumen de lejía lixivante concreto es muy superior al que se consigue a través de los métodos tradicionales.

Los procesos estudiados están formados por la misma estructura general: el óxido Waelz o el óxido Waelz doblemente lixiviado se lixivian en dos etapas utilizando una lejía sulfúrica o una clorhídrica según el caso. Tras la lixiviación la lejía se somete a una oxidación y una cementación con el fin de reducir la concentración de impurezas y, por último, se envía a las correspondientes etapas de acabado. En estas etapas de acabado se obtiene el producto de zinc deseado.

Cabe destacar la versatilidad que presenta el proceso hidrometalúrgico desarrollado, ya que, únicamente variando los parámetros de operación y las etapas de acabado, se consigue producir los productos de zinc con mayor demanda comercial: zinc metálico, óxido de zinc, cloruro de zinc o sulfato de zinc en sus diversos estados de hidratación. La calidad de todos ellos, particularmente en el caso del zinc electrolítico y del óxido de zinc, ha demostrado ser lo suficientemente elevada como para poder competir con los productos presentes hoy en día en el mercado.

Entre los procesos desarrollados es preciso resaltar, por diferentes motivos, el proceso de obtención de zinc electrolítico y el de obtención de óxido de zinc. En el primero de ellos se consigue obtener un zinc electrolítico de calidad suficiente como para poder ser comercializado y, al mismo tiempo, se consigue regenerar el electrolito de manera que puede ser reciclado a la etapa de lixiviación inicial con el consiguiente ahorro en el consumo de materias primas. En el segundo de los casos, lo más destacable es la alta pureza del óxido de zinc obtenido, superior al 99,99 %. El mayor inconveniente que presenta este proceso es que no resulta posible efectuar la recirculación de la lejía agotada a la etapa de lixiviación. Por lo tanto, el consumo de materias primas será muy superior al que sería necesario en el caso de que se consiguiera regenerar dicha lejía agotada como paso previo a su recirculación.

A la vista de los resultados obtenidos en este conjunto de estudios, tanto experimentales como teóricos, la implantación industrial de un proceso hidrometalúrgico a través del que se genere uno de los productos de zinc con mayor demanda comercial parece viable, al menos desde un punto de vista técnico. Antes de llevar a cabo dicha implantación sería preciso estudiar con un mayor nivel de detalle la viabilidad económica de este proyecto.

### 3. PERSPECTIVAS DE DESARROLLOS FUTUROS

Una vez finalizado este estudio relacionado con la producción hidrometalúrgica de diversos compuestos de zinc utilizando una etapa de lixiviación ácida, cabe señalar el interés de llevar a cabo diversos estudios relacionados con esta temática entre los cuales destacan los que se citan a continuación:

- Estudios más detallados y a escalas superiores del proceso de obtención de zinc electrolítico a partir de lejías sulfúricas derivadas de la lixiviación del óxido Waelz doblemente lixiviado.
- Desarrollo de procesos hidrometalúrgicos para la obtención de óxido de zinc o algún otro compuesto de zinc en el que la lejía lixivante utilizada sea una lejía básica-amoniaca. A pesar de que ya existe algún trabajo relacionado con el tema **[Núñez, 2005]** cabe destacar que alguna etapa crítica del proceso aún no ha sido satisfactoriamente desarrollada, como por ejemplo el reciclado del CO<sub>2</sub> utilizado para provocar la precipitación del zinc en forma de carbonato o la regeneración de la lejía después de dicha etapa de precipitación con el fin de que se pueda reutilizar en la lixiviación.
- Desarrollo de procesos hidrometalúrgicos a través de los cuales se pueda afrontar la reducción de la concentración de fluoruros en el óxido Waelz de manera considerable. Esta reducción viene a cubrir la demanda por parte de algunos clientes y potenciales clientes del mercado del óxido Waelz de contar con una materia prima con menor cantidad de impurezas, especialmente de estos fluoruros.



# FUENTES DE INFORMACIÓN



## 1. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Asadi, B.; Mowla, D.; Shariat, M. H.; Fathi, J.** "Zinc recovery from blast furnace flue dust" (1997). *Hydrometallurgy*. Vol. 1 (47). 113-125. Shiraz (Irán). ISSN: 0304-386X.
- Asturiana de Zinc S. A.** (2010). Comunicación personal.
- Avraamides, J.; Senanayake, G.; Clegg, R.** "Sulfur dioxide leaching of spent zinc-carbon-battery scrap" (2006). *Journal of Power Sources*. Vol. 159 (2). 1488-1493. Murdoch (Australia). ISSN: 0378-7753.
- Baba, A. A.; Adekola, F. A.; Mesubi, M. A.** "Solvent extraction of zinc with triphenylphosphite (TTP) from a Nigerian sphalerite in hydrochloric [solution]" (2004). *Journal of Sciences*. Vol. 15 (1). 33-37. Teherán (Irán). ISSN: 1016-1104.
- Baik, D. S.; Fray, D. J.** "Recovery of zinc from electric-arc furnace dust by leaching with aqueous hydrochloric acid, plating of zinc and regeneration of electrolyte" (2000). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. Vol. 109 (Sept-Dic). 121-128. Cambridge (Reino Unido). ISSN: 0371-9553.
- Ballester, A.; Verdeja, L. F.; Sancho, J.** "Metalurgia extractiva" (2000). Ed. Síntesis S. A. 1ª Ed. Madrid (España). ISBN: 8477388032.
- Barakat, M. A.; Mahmoud, M. H. H.; Shehata, M.** "Hydrometallurgical recovery of zinc from fine blend of galvanization processes" (2006). Vol. 41 (8). 1757-1772. El Cairo (Egipto). ISSN: 0149-6395.
- Befesa Zinc S. A.- ASER.** "Declaración de Impacto Ambiental" (2007). Asúa-Erandio (España).
- Burriel, F.** "Química analítica cualitativa" (2003). Ed. Thomson. 18ª Ed. Madrid (España). ISBN: 8497321405.
- de Goicoechea y Gandiaga, N.** "Nuevas utilizaciones de los productos complejos de Zn y Pb recuperados a partir de los polvos residuales de las acerías" (1996). Tesis Doctoral. ETS Ingeniería de Bilbao. Bilbao (España).
- Deniz, M.; Soner, H.; Tümen, F.** "Recovery of zinc and lead from zinc plant residue" (2004). *Hydrometallurgy*. Vol. 75 (2004). 169-176. Elazig (Turquía). ISSN: 0304-386X.
- Dutra, A. J. B.; Paiva, P. R. P.; Tavares, L. M.** "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust" (2006). *Minerals Engineering*. Vol. 19 (5). 478-485. Rio de Janeiro (Brasil). ISSN: 0892-6875.

- Dvorak, P., Jandova, J.** "Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash" (2004). Hydrometallurgy. Vol. 77 (1-2). 29-33. Praga (República Checa). ISSN: 0304-386X.
- Gill, C. B.** "Metalurgia extractiva no ferrosa" (1989). Ed. Limusa. 1ª Ed. México D. F. (México). ISBN: 9681820169.
- Gotfryd, L.; Szymanowski, J.** "Recovery of zinc (II) from acidic sulfate Solutions simulation of counter-current extraction-stripping process" (2004). Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii. Vol. 38. 113-120. Gliwice (Polonia). ISSN: 0137-1282.
- Habashi, F.** "Handbook of extractive metallurgy" (1997). Ed. WILEY-VCH. 1ª Ed. Vol. II. Mörlenbach (Alemania). ISBN: 3527287922.
- Havlik, T.; Souza, B. V. E.; Bernandes, A. M.; Schneider, I. A. H.; Miskufova, A.** "Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust" (2006). Journal of Hazardous Materials. Vol. 135 (1-3). 311-318. Kosice (Eslovaquia). ISSN: 0304-3894.
- Kinoshita, T.; Yamaguchi, K.; Akita, S.; Nii, S.; Kawalumi, F.; Takahashi, K.** "Hydrometallurgical recovery of zinc from ashes of automobile tire wastes" (2005). Chemosphere. Vol. 59 (8). 1105-1111. Nagoya (Japón). ISSN: 0045-6535.
- Kirschling, P.; Nowak, K.; Miesiac, I.; Nitsch, W.; Szymanowski, J.** "Membrane extraction-stripping process for zinc (II) recovery from HCl solution" (2001). Solvent Extraction Research and Development. Vol. 8. 135-143. Munich (Alemania). ISSN: 1341-7215.
- Koleini, S. M. J.; Moradi, S.** "Pilot plant scale leaching of zinc from Angouran plant flotation thickener overflow using sulfuric acid" (2004). Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Vol. 2 (2004). 229-232. Teherán (Irán). ISSN: 1324-6248.
- Kurama, H.; Goktepe, F.** "Recovery of zinc from waste material using hydrometallurgical processes" (2003). Environmental Progress. Vol. 22 (3). 161-166. Eskisehir (Turquía). ISSN: 0278-4491.
- Leclerc, N.; Meux, E.; Lecuire, J. M.** "Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using monitroltriacetate anion and hexahydrated ferric chloride" (2002). Journal of Hazardous Materials. Vol. 91. 257-270. Metz (Francia). ISSN: 0304-3894.
- Leclerc, N.; Meux, E.; Lecuire, J. M.** "Hydrometallurgical extraction of zinc from ferrites" (2003). Hydrometallurgy. Vol. 70 (1-3). 175-183. Metz (Francia). ISSN: 0304-386X.
- Lee, H. I.; Dong, B.; Hyeun, J.** "Acidic leaching with HCl of electric-arc furnace dust for zinc recovery and electrowinning" (2002). Patente de la empresa Sangwon Enc. Co. Nº Patente: US 6338748 B1. Nº Aplicación: US 2000-490624. (Corea del Sur).
- Li, C.; Yu, Z. S.; Fang, S. M.; Wang, H. X.; Gui, Y. H.; Xu, J. Q.; Chen, R. F.** "Fabrication and gas sensing property of honeycomb-like ZnO" (2008). Chinese Chemical Letters. Vol. 19 (5). 599-603. Zhenzhou (China). ISSN: 1001-8417.

**Ma, G.** "Cr (VI) containing electric furnace dust and filter cake: characteristics, formation, leachability and stabilisation" (2005). Tesis Doctoral. Universidad de Pretoria. Pretoria (Sudáfrica).

**Meseguer, V.; Lozano, L. J.; de Juan, D.** "Metallurgical treatment of Waelz oxides by alkaline leaching using ammonium carbonate" (1997). *Revista de Metalurgia*. Vol. 33 (2). 101-112. Cartagena (España). ISSN: 0034-8570.

**Milne, G. W. A.** "Drugs: Synonyms & properties" (2000). Ed. Ashgate Publ. Co. 1ª Ed. Vol. I. Brookfield (EEUU). CAN: 138:147663.

**Moore, J. J.** "Chemical metallurgy" (1990). Ed. Butterworth-Heinemann. 2ª Ed. Oxford (Reino Unido). ISBN: 0750616466.

**Núñez, C.; Roca, A.; Cruells, M.** "Polvos de horno de arco eléctrico. Caracterización químico-minerológica y lixiviación de polvos de acería" (1993). *Jornadas sobre el Reciclado de Metales y Residuos*. Ed. ASM Internacional. Madrid (España).

**Núñez, J.** "Desarrollo de un proceso hidrometalúrgico para la fabricación de óxido de cinc de alta pureza a partir de óxido Waelz lixiviado" (2005). Tesis Doctoral. ETS Ingeniería de Bilbao. Bilbao (España).

**Ohran, G.** "Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium" (2005). *Hydrometallurgy*. Vol. 78 (3-4). 236-245. Estambul (Turquía). ISSN: 0304-386X.

**Pereira, D.; Dorella, G.; Elías, R. C. A.; Mansur, M. B.** "Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272" (2006). *Journal of Power Sources*. Vol. 159 (2). 1510-1518. Belo Horizonte (Brasil). ISSN: 0378-7753.

**Porter, F.** "Zinc Handbook: Properties, processing and use in design" (1991). Ed. Marcel Dekker. 1ª Ed. Nueva York (EEUU). ISBN: 0824783409.

**Ramachandran, P.; Nandakumar, V.; Sathaiyan, N.** "Electrolytic recovery of zinc from zinc ash using a catalytic anode" (2004). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 79 (2004). 578-583. Karaikudi (India). ISSN: 0268-2575.

**Resa, I.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.** "Decamethyldizincene, a stable compound of zinc (I) with a Zn-Zn bond" (2004). *Science*. Vol 305 (5687). 1117. Sevilla (España). DOI: 10.1126/science.1102500.

**Ruçen, A.; Sunkar, A. S.; Topkaya, Y. A.** "Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical methods" (2007). *Hydrometallurgy*. Vol. 93 (2008) 45-50. Ankara (Turquía). ISSN: 0304-386X.

**Ruiz, O.; Clemente, C.; Alonso, M.; Alguacil, F. J.** "Recycling of and electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO" (2007). Journal of Hazardous Materials. Vol. 141 (I). 33-36. Madrid (España). ISSN: 0304-3894.

**Saba, A. E.; Elsherief, A. E.** "Continuous electrowinning zinc" (2000). Hydrometallurgy. Vol. 54 (2000). 91-106. El Cairo (Egipto). ISSN: 0304-386X.

**Saleh, H. I.; Kamaleldin, H. M.** "Extraction of zinc from blast-furnace dust using ammonium sulfate" (2004). Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Vol. 79 (4). 397-402. El Cairo (Egipto). ISSN: 0268-2575.

**San Martín, F.; Valcarcel, M.; Muruzabal, C.; Arguello, M. A.** "Direct leaching of sulfide zinc ore concentrates" (2003). Patente de la compañía Asturiana de Zinc S. A. Nº Patente: ES 2192133 A1. Nº Aplicación: ES 2001-2577. (España).

**US Environmental Protection Agency.** "Flame reactor technology" (1991). Cincinnati (EEUU).

**Youcai, Z.; Stanforth, R.** "Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda" (2000). Minerals Engineering. Vol. 13 (13). 1417-1421. Shanghai (China). ISSN: 0892-6875.

## 2. REFERENCIAS WEB

[RW1] [www.metalactual.com/revista/9/zinc.pdf](http://www.metalactual.com/revista/9/zinc.pdf) (2009)

[RW2] [www.biodegradable.com/mx/index.php?highlighting=presenta&id=31](http://www.biodegradable.com/mx/index.php?highlighting=presenta&id=31) (2009)

[RW3] [www.iza.com](http://www.iza.com) (2010)

[RW4] [www.iza.com/properties.html](http://www.iza.com/properties.html) (2010)

[RW5] [www.edz.es/el\\_zinc.htm](http://www.edz.es/el_zinc.htm) (2008)

[RW6] [www.unctad.org/infocomm/espagnol/zinc/mercado.htm](http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/zinc/mercado.htm) (2008)

[RW7] [www.latiza.com/produccion\\_consumomundial.html](http://www.latiza.com/produccion_consumomundial.html) (2009)

[RW8] [www.znoxide.org/applications.html](http://www.znoxide.org/applications.html) (2010)

[RW9] [www.arcelormittal.com/sestao/cas/procesos/fases.asl](http://www.arcelormittal.com/sestao/cas/procesos/fases.asl) (2010)

[RW10] [www.cnnexpansion.com/economia/2009/01/22/la-produccion-mundial-de-acero-disminuye](http://www.cnnexpansion.com/economia/2009/01/22/la-produccion-mundial-de-acero-disminuye) (2009)

[RW11] [www.basques.euskadi.net/t32-sectores/es/contenidos/noticia/siderurgia\\_2008/es\\_siderur/adjuntos/siderurgia.pdf](http://www.basques.euskadi.net/t32-sectores/es/contenidos/noticia/siderurgia_2008/es_siderur/adjuntos/siderurgia.pdf) (2009)

[RW12] [www.euskadi2015.net/FOROCOMPETITIVIDAD/LinkClick.aspx?fileticket=tTadro2g4X0%3D&tabid=714&=2648](http://www.euskadi2015.net/FOROCOMPETITIVIDAD/LinkClick.aspx?fileticket=tTadro2g4X0%3D&tabid=714&=2648) (2009)

[RW13] [www.zinc.org/environmental%20\\_regulations.html](http://www.zinc.org/environmental%20_regulations.html) (2010)

- [RW14] [www.reach-zinc.eu/index](http://www.reach-zinc.eu/index) (2010)
- [RW15] [www.tdr.cesca.es/TESIS\\_UM/AVAILABLE/TDR-1020106-133045/Tasm04de16.pdf](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UM/AVAILABLE/TDR-1020106-133045/Tasm04de16.pdf) (2010)
- [RW16] [www.iza.com/production.html](http://www.iza.com/production.html) (2009)
- [RW17] [www.aprendizaje.com.mx/Curso/Proceso1/Temario1\\_IVZinc.html](http://www.aprendizaje.com.mx/Curso/Proceso1/Temario1_IVZinc.html) (2008)
- [RW18] [www.edz.es/principal.html](http://www.edz.es/principal.html) (2008)
- [RW19] [www.unctad.org/infocomm/espagnol/zinc/cadena.htm#description](http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/zinc/cadena.htm#description) (2008)
- [RW20] [www.edz.es/proceso.html](http://www.edz.es/proceso.html) (2008)
- [RW21] [science.howstuffworks.com/plasma-converter.com](http://science.howstuffworks.com/plasma-converter.com) (2010)
- [RW22] [www.steel.org](http://www.steel.org) (2009)
- [RW23] [www.mintek.co.za](http://www.mintek.co.za) (2010)
- [RW24] [www.ausmelt.com.au/PDF/Capability%20Statements/Ausmelt%20NonFerrous%20Capability%202005%20%28LR%29.pdf](http://www.ausmelt.com.au/PDF/Capability%20Statements/Ausmelt%20NonFerrous%20Capability%202005%20%28LR%29.pdf) (2010)
- [RW25] [chemicalland21.com/industrialchem/inorganic/ZINC%20SULPHATE%20MONOHYDRATE.htm](http://chemicalland21.com/industrialchem/inorganic/ZINC%20SULPHATE%20MONOHYDRATE.htm) (2009)
- [RW26] [www.unctad.org](http://www.unctad.org) (2008)
- [RW27] [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov) (2009)
- [RW28] [www.edz.es](http://www.edz.es) (2008)
- [RW29] [www.azsa.es](http://www.azsa.es) (2010)
- [RW30] [www.canalsocial.net/ger/ficha\\_GER.asp?id=7818&cat=historia](http://www.canalsocial.net/ger/ficha_GER.asp?id=7818&cat=historia) (2009)
- [RW31] [onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/sr/sr286.pdf](http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/sr/sr286.pdf) (2009)
- [RW32] [espanol.michelintruck.com](http://espanol.michelintruck.com) (2009)
- [RW33] [www.noticiasdealava.com/ediciones/2007/10/07/economia/alava/d07ala35.737114.php](http://www.noticiasdealava.com/ediciones/2007/10/07/economia/alava/d07ala35.737114.php) (2009)
- [RW34] [www.cincodias.com/articulo/empresas/Firestone/amplia/produccion/Espana/invierte/400/millones/crecer/Europa/cdsemp/20021205cdscdiemp\\_2/Tes](http://www.cincodias.com/articulo/empresas/Firestone/amplia/produccion/Espana/invierte/400/millones/crecer/Europa/cdsemp/20021205cdscdiemp_2/Tes) (2009)
- [RW35] [epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page?\\_pageid=1090,30070682,1090\\_33076576&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page?_pageid=1090,30070682,1090_33076576&_dad=portal&_schema=PORTAL) (2009)

### 3. OTRAS FUENTES DE INFORMACIÓN

**Anfantzai, A. M.; Dreisinger, D. B.** "The role of zinc and sulphuric acid concentrations on zinc electrowinning from industrial sulphate based electrolyte" (2000). Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 31 (6). 641-646. Ontario (Canadá). ISSN: 0021-891X.

**Antrekowitsch, J.; Antrekowitsch, H.** "Hydrometallurgical recovering zinc from electric arc furnace dusts" (2001). Jom-Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. Vol. 53 (12). 26-28. Leoben (Austria). ISSN: 1047-4838.

**Antrekowitsch, J.** "Hydrometallurgical treatment of zinc containing converter flue dusts from steel industry" (2001). Berg-und Huettenmaennische Monatshefte. Vol. 46 (5). 210-215. Leoben (Austria). ISSN: 0005-8912.

**Billo, E. J.** "Excel for scientists and engineers numerical methods" (2007). Ed. Wiley-Interscience. 1ª Ed. Nueva Jersey (EEUU). ISBN: 9780471387343.

**Burkin, A. R.** "Chemical hydrometallurgy: Theory and principles" (2001). Ed. Imperial College Press. 1ª Ed. Londres (Reino Unido). ISBN: 9781860941849.

**Copeland, L. C.; Short, O. A.** "Studies of the ternary systems  $ZnSO_4-H_2SO_4-H_2O$  from -5 to 70 ° C and  $ZnO-SO_3-H_2O$  at 25 ° C" (1940). Journal of the American Chemical Society. Vol. 62 (12). 3285-3291. Nueva Jersey (EEUU). ISSN: 0002-7863.

**Espiari, S.; Rashchi, F.; Sadrmezhad, S. K.** "Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content" (2006). Hydrometallurgy. Vol. 82 (1-2). 54-62. Teherán (Irán). ISSN: 0304-386X.

**Guillaume, P.; Leclerc, N.; Boulanger, C.; Lecuire, J. M.; Lopicque, F.** "Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulfuric acid electrolytes" (2007). Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 37. 1237-1243. Metz (Francia). ISSN: 0021-891X.

**Gupta, C. K.; Mukherjee, T. K.** "Hydrometallurgy in extraction processes" (1990). Ed. CRC Press. 1ª Ed. Vol. I & II. Boca Ratón (EEUU). ISBN: 9780849368042.

**Harvey, D.** "Química analítica moderna" (2002). Ed. McGrawHill. 1ª Ed. Madrid (España). ISBN: 8448136357.

**Havlik, T.; Friedrich, B.; Stopic, S.** "Pressure leaching of EAF dust with sulphuric acid" (2004). World of Metallurgy-Erzmetall. Vol. 57 (2). 83-90. Kosice (Eslovaquia). ISSN: 1613-2394.

**Jarupisitthorn, C.; Pimtong, T.; Lothongkum, G.** "Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide" (2003). Materials Chemistry and Physics. Vol. 77 (2). 531-535. Bangkok (Tailandia). ISSN: 0254-0584.

**Järvinen, A.; Lahtinen, M.; Takala, H.** "Method for recovery of zinc by countercurrent leaching" (2003). Nº Patente: WO 2004/076698 A1. Nº Aplicación: PCT/FI2004/000085. (Finlandia).

**Morral, F. R.; Molera, P.; Jimeno, E.** "Metalurgia general" (1982). Ed. Reverté. 1ª Ed. Barcelona (España). ISBN: 8429160736.

**Othmer, D. F.; Kirk, R. E.** "Encyclopedia of chemical technology" (2004). Ed. John Wiley & Sons. 5ª Ed. Nueva York (EEUU). ISBN: 9780471526803.

**Perry, R. H.; Green, D. W.** "Perry's chemical engineers' handbook" (1997). Ed. McGrawHill. 7ª Ed. Nueva York (EEUU). ISBN: 0070498415.

**Son, H. S.; Tsukihashi, F.** "Vapor pressure measurement of zinc oxychloride" (2005). Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 66 (2-4). 392-395. Tokio (Japón). ISSN: 0022-3697.

**Sridhar, R.; Lakschmanan, V. I.; Convey, J. R.; Laughin, R. G. W.** "Zinc recovery from oxide or oxidized ores by acidic leaching" (2000). Patente de la compañía Ortech Corp. Nº Patente: CA 2245036 A1. Nº Aplicación: CA 1998-2245036. (Canadá).

**Turan, M. D.; Altundogan, H. S.; Tumen, F.** "Recovery of zinc and lead from zinc plant residue" (2004). Hydrometallurgy. Vol. 75 (1-4). 169-176. Elazig (Turquía). ISSN: 0304-386X.

**Ullmann, F.** "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry" (1996). Ed. VCH. 5ª Ed. Weinheim (Alemania). ISBN: 3527316027.

**Wang, Y.; Zhou, C. S.** "Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue" (2002). Hydrometallurgy. Vol. 63 (3). 225-234. Changsa (China). ISSN: 0304-386X.

**Youcai, Z.; Stanforth, R.** "Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust" (2000). Journal of Hazardous Materials. Vol. 80. 223-240. Singapur (Singapur). ISSN: 0304-3894.



**PUBLICACIONES ORIGINADAS POR ESTA  
INVESTIGACIÓN**



## 1. PUBLICACIONES

**TÍTULO DE LA PUBLICACIÓN:** Zinc recuperation through acid leaching of Waelz oxide

**AUTORES:** D. Herrero, P. L. Arias, B. Güemez, V. L. Barrio, J. F. Cambra

**TIPO DE PUBLICACIÓN:** Capítulo de libro

**TÍTULO DEL LIBRO/REVISTA. VOLUMEN. PÁGINAS:** Global Growth of Nonferrous Metals Production. Vol. 3. 1047-1062.

**ESTADO DE LA PUBLICACIÓN:** Publicada.

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2009.

**ISSN/ISBN:** 978-3-940276-19-3

**TÍTULO DE LA PUBLICACIÓN:** Hydrometallurgical process development for the production of a zinc sulphate liquor suitable for electrowinning

**AUTORES:** D. Herrero, P. L. Arias, B. Güemez, V. L. Barrio, J. F. Cambra, J. Requies

**TIPO DE PUBLICACIÓN:** Artículo

**TÍTULO DEL LIBRO/REVISTA-VOLUMEN-PÁGINAS:** Minerals Engineering. Vol. 23. 511-517.

**ESTADO DE LA PUBLICACIÓN:** Publicada.

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2010.

**ISSN/ISBN:** 0892-6875

**TÍTULO DE LA PUBLICACIÓN:** Hydrometallurgical processes development for metallic zinc and/or zinc oxides production from Waelz oxide

**AUTORES:** D. Herrero, P. L. Arias, U. Izquierdo, B. Güemez, V. L. Barrio, J. F. Cambra, J. Requies

**TIPO DE PUBLICACIÓN:** Capítulo de libro

**TÍTULO DEL LIBRO/REVISTA-VOLUMEN-PÁGINAS:** 3<sup>rd</sup> International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation. Book of abstracts.

**ESTADO DE LA PUBLICACIÓN:** Publicada.

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2010.

**ISSN/ISBN:** 978-2-9511591-8-1

**TÍTULO DE LA PUBLICACIÓN:** Hydrometallurgical processes development for zinc oxide production from Waelz oxide

**AUTORES:** D. Herrero, P. L. Arias, N. Antuñano, B. Güemez, V. L. Barrio, J. F. Cambra, J. Requies

**TIPO DE PUBLICACIÓN:** Artículo

**TÍTULO DEL LIBRO/REVISTA-VOLUMEN-PÁGINAS:** Waste and Biomass Valorisation.

**ESTADO DE LA PUBLICACIÓN:** Aceptada.

**AÑO PUBLICACIÓN:** -

**ISSN/ISBN:** -

**TÍTULO DE LA PUBLICACIÓN:** Studies on the iron removal from sulphuric electrolytes

**AUTORES:** D. Herrero, P. L. Arias, J. F. Cambra, N. Antuñano

**TIPO DE PUBLICACIÓN:** Artículo

**TÍTULO DEL LIBRO/REVISTA-VOLUMEN-PÁGINAS:** Hydrometallurgy.

**ESTADO DE LA PUBLICACIÓN:** Enviada.

**AÑO PUBLICACIÓN:** -

**ISSN/ISBN:** -

**TÍTULO DE LA PUBLICACIÓN:** Electrowinning studies for metallic zinc production from double leached Waelz oxide

**AUTORES:** D. Herrero, N. Antuñano, P. L. Arias, J. F. Cambra

**TIPO DE PUBLICACIÓN:** Artículo

**TÍTULO DEL LIBRO/REVISTA-VOLUMEN-PÁGINAS:** Separation Science and Technology

**ESTADO DE LA PUBLICACIÓN:** Enviada

**AÑO PUBLICACIÓN:** -

**ISSN/ISBN:** -

## 2. PONENCIAS EN CONGRESOS Y CONFERENCIAS

**TÍTULO DEL CONGRESO/CONFERENCIA:** Bio & Hydrometallurgy 2009

**TÍTULO DE LA PONENCIA:** Hydrometallurgical processes development for zinc sulphate liquors production for their utilization as feedstocks in electrolytic processes

**TIPO DE PONENCIA:** Comunicación oral en Congreso Internacional

**LUGAR/AÑO DEL CONGRESO/CONFERENCIA:** Ciudad del Cabo (Sudáfrica). 2009.

**TÍTULO DEL CONGRESO/CONFERENCIA:** European Hydrometallurgical Conferences 2009

**TÍTULO DE LA PONENCIA:** Zinc recuperation through acid leaching of Waelz oxide

**TIPO DE PONENCIA:** Comunicación oral en Congreso Internacional

**LUGAR/AÑO DEL CONGRESO/CONFERENCIA:** Innsbrück (Austria). 2009.

**TÍTULO DEL CONGRESO/CONFERENCIA:** 3<sup>rd</sup> International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (Wasteeng 10)

**TÍTULO DE LA PONENCIA:** Hydrometallurgical processes for metallic zinc and/or zinc oxides production from Waelz oxide

**TIPO DE PONENCIA:** Comunicación oral en Congreso Internacional

**LUGAR/AÑO DEL CONGRESO/CONFERENCIA:** Pekín (China). 2010.



# **ANEXO I: ESTUDIO TEÓRICO DE LA ETAPA DE LIXIVIACIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 OBJETIVO DEL ESTUDIO TEÓRICO

El principal objetivo de este estudio teórico es la comprobación de que los resultados experimentales obtenidos en la etapa de lixiviación se corresponden con los predichos teóricamente a través de las diferentes ecuaciones de equilibrio químico, de formación de complejos iónicos o de precipitación.

### 1.2 DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO TEÓRICO

Con el fin de obtener esos resultados teóricos que nos permitan la verificación de los resultados experimentales obtenidos, se tuvo en cuenta la formación de todas las especies químicas (tanto compuestos estables como complejos iónicos) que intervienen en las reacciones en las que participan las nueve especies metálicas analizadas en los ensayos experimentales mediante ICP. De esta manera se consiguieron obtener los valores de la solubilidad máxima de las diferentes especies metálicas en los cuatro medios de lixiviación estudiados: medio clorhídrico, medio sulfúrico, medio alcalino-amoniaco y el formado por disoluciones de sosa.

Para cada medio lixivante se plantearon todas las ecuaciones, correspondientes a todas las especies metálicas que intervenían en la lixiviación, y se resolvieron de manera simultánea. De esta manera se consiguió obtener la solubilidad máxima de cada una de ellas.

La solubilidad máxima de cada especie se determinó en todo el rango de pH, siempre considerando temperatura ambiente y presión atmosférica.

De esta manera, una vez obtenidos los resultados teóricos, se puede determinar si las lejías obtenidas experimentalmente se encuentran saturadas o, si por el contrario, aún pueden lixiviar cantidades mayores de zinc y del resto de especies metálicas.

Todas las reacciones y los valores de sus respectivas constantes de reacción se han obtenido de [Burriel, 2003].

## 2. ESTUDIO TEÓRICO DE LA LIXIVIACIÓN

A continuación se recogen los estudios teóricos desarrollados para cada uno de los medios lixiviantes considerados.

### 2.1 LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORHÍDRICO

A pesar de que a la hora de resolver el sistema y de determinar la solubilidad máxima de cada especie se consideraron las ecuaciones relacionadas con las reacciones químicas de todas las especies de manera simultánea, el análisis de resultados se realiza de manera independiente para cada una de las especies metálicas estudiadas.

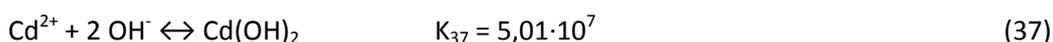
En la lixiviación en medio clorhídrico no sólo es preciso considerar la posible formación de complejos iónicos entre los  $\text{OH}^-$  y las especies metálicas, sino que existe la posibilidad de que algunas especies metálicas reaccionen con los aniones cloruro provocando la generación de complejos iónicos.

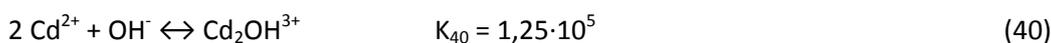
#### 2.1.1 Estudio teórico sobre la lixiviación del cadmio

El cadmio es una especie metálica que, cuando está en disolución, únicamente se puede encontrar en estado de oxidación +2. Por lo tanto, a la hora de tener en cuenta las posibles reacciones que intervienen en la lixiviación, únicamente se considera que está en el citado estado de oxidación.

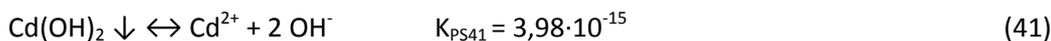
##### 2.1.1.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

###### Reacciones y constantes en la formación de iones complejos con $\text{OH}^-$





#### Reacciones y constantes de solubilidad



#### Reacciones y constantes en la formación de iones complejos con cloruros



#### 2.1.1.2 Resultados teóricos obtenidos

Resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones de equilibrio planteadas a partir de las reacciones químicas (36-45) se obtienen las solubilidades máximas de las diferentes especies formadas a partir de cadmio que intervienen en el sistema.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
<b>[Cd<sup>2+</sup>]</b>	3,98E+13	3,98E+11	3,98E+09	3,98E+07	3,98E+05	3,98E+03	3,98E+01	3,98E-01
<b>[CdOH]<sup>+</sup></b>	4,98E+03	4,98E+02	4,98E+01	4,98E+00	4,98E-01	4,98E-02	4,98E-03	4,98E-04
<b>[Cd(OH)<sub>2</sub>]</b>	1,99E-07							
<b>[Cd(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup></b>	7,93E-19	7,93E-18	7,93E-17	7,93E-16	7,93E-15	7,93E-14	7,93E-13	7,93E-12
<b>[Cd(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup></b>	3,98E-31	3,98E-29	3,98E-27	3,98E-25	3,98E-23	3,98E-21	3,98E-19	3,98E-17
<b>[Cd<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup></b>	1,98E+18	1,98E+15	1,98E+12	1,98E+09	1,98E+06	1,98E+03	1,98E+00	1,98E-03
<b>[CdCl]<sup>+</sup></b>	2,51E+06	2,51E+05	2,51E+04	2,51E+03	2,51E+02	2,51E+01	2,51E+00	2,51E-01
<b>[CdCl<sub>2</sub>]</b>	6,28E-03							
<b>[CdCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup></b>	2,50E-12	2,50E-11	2,50E-10	2,50E-09	2,50E-08	2,50E-07	2,50E-06	2,50E-05
<b>[CdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup></b>	3,15E-22	3,15E-20	3,15E-18	3,15E-16	3,15E-14	3,15E-12	3,15E-10	3,15E-08
<b>[Cd] total</b>	<b>1,98E+18</b>	<b>1,98E+15</b>	<b>1,98E+12</b>	<b>2,02E+09</b>	<b>2,38E+06</b>	<b>5,99E+03</b>	<b>4,43E+01</b>	<b>6,58E-01</b>

Tabla 47: Solubilidades máximas de las especies de cadmio en medio clorhídrico

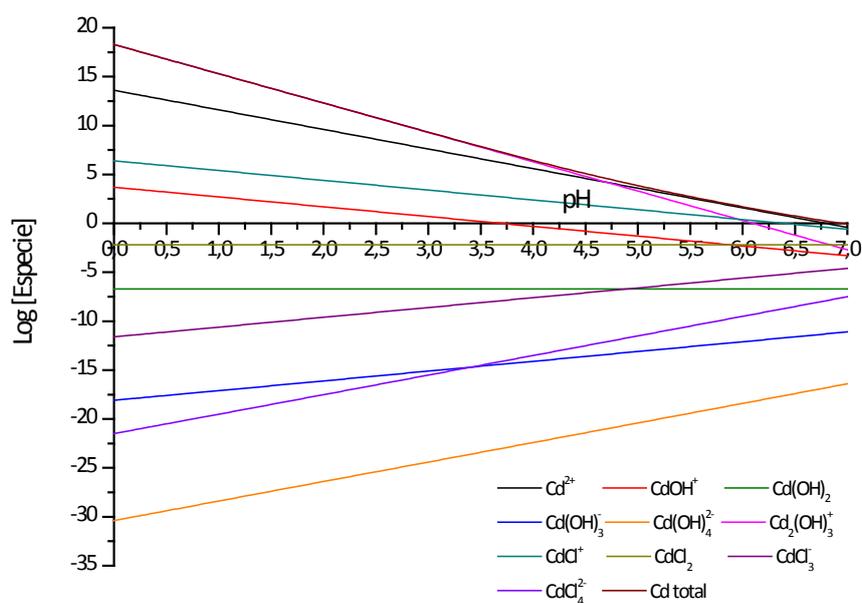


Figura 119: Solubilidades máximas para las especies de cadmio en medio clorhídrico

### 2.1.1.3 Análisis de los resultados obtenidos

Aunque la solubilidad máxima de especies como  $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$  y  $\text{CdOH}^+$  es muy elevada a pH bajos, en realidad todo el cadmio en disolución se encontrará como cadmio (II), ya que no a pH bajos no existe una concentración de  $\text{OH}^-$  lo suficientemente alta como para que se den las reacciones de formación de estos iones complejos, reacciones (36) y (40). Además de existir grandes cantidades de cadmio (II) en disolución, también se pueden encontrar grandes concentraciones de  $\text{CdCl}^+$  disuelto, formado mediante la reacción (42).

Cuando el pH aumenta, se produce la disminución de la solubilidad máxima de cadmio (II). Esta disminución está provocada en gran medida por la formación de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , reacción (37), cuya constante del producto de solubilidad es muy baja. La solubilidad máxima de esta especie no varía con el pH, por lo que cuando se favorece la formación de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , al aumentar el pH, se produce la insolubilización de dicha especie, reacción (41).

Con el aumento de pH, además de la solubilidad del cadmio (II), también bajan las concentraciones de  $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$  y  $\text{CdOH}^+$ . Por el contrario, se forman otros iones complejos como  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  o  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ , reacciones (38) y (39) respectivamente. La formación de estos

iones no es suficientemente importante como para compensar la pérdida de cadmio producida por la insolubilización del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

Al aumentar el pH, la solubilidad de los complejos iónicos formados con el cloro se ve afectada de la siguiente manera: la solubilidad de  $\text{CdCl}^+$  disminuye, pero aumenta la cantidad de cadmio que puede encontrarse en forma de otros complejos iónicos, como por ejemplo  $\text{CdCl}_3^-$  y  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , formados mediante las reacciones (44) y (45) respectivamente. Es esta formación de  $\text{CdCl}_3^-$  y  $\text{CdCl}_4^{2-}$  la causante del ligero aumento de la solubilidad máxima del cadmio total.

A pesar de este aumento de la concentración de cadmio en disolución a pH altos, la solubilidad máxima de cadmio total a pH elevados es muy inferior a la correspondiente a pH bajos, esto es debido a la precipitación de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

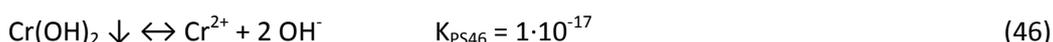
### 2.1.2 Estudio teórico sobre la lixiviación del cromo

Como el cromo se puede encontrar en varios estados de oxidación, para simplificar la realización de este estudio teórico se realizó la suposición de que todo el cromo contenido en la lejía se encuentra como cromo (II).

#### 2.1.2.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Como el cromo (II) no forma complejos iónicos al reaccionar con los iones cloruro, únicamente se consideraron las reacciones de formación de complejos iónicos entre el cromo (II) y los aniones  $\text{OH}^-$ , así como las reacciones de precipitación

#### Reacciones y constantes de solubilidad



#### 2.1.2.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 48 y en la figura 120.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[\text{Cr}^{2+}]$	1,00E+11	1,00E+09	1,00E+07	1,00E+05	1,00E+03	1,00E+01	1,00E-01	1,00E-03
$[\text{Cr}]$ total	1,00E+11	1,00E+09	1,00E+07	1,00E+05	1,00E+03	1,00E+01	1,00E-01	1,00E-03

Tabla 48: Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico

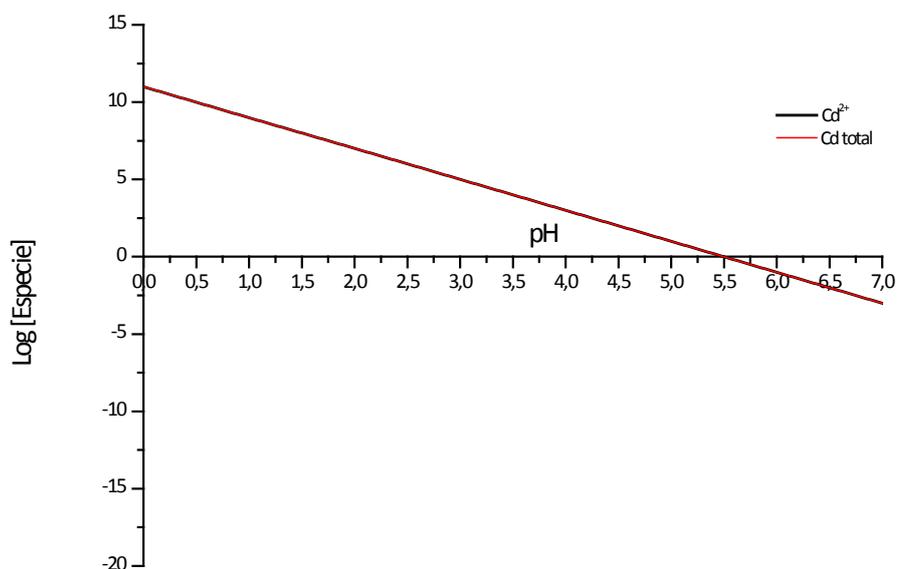


Figura 120: Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico

### 2.1.2.3 Análisis de los resultados obtenidos

El cromo (II) no forma ningún ión complejo con los iones  $\text{OH}^-$  ni con los iones  $\text{Cl}^-$  que se encuentran en la disolución. Por lo tanto, la única especie que está presente en la lejía clorhídrica durante la lixiviación es dicho cromo (II).

Al aumentar el pH tiene lugar la formación de  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , especie muy insoluble, ver reacción (46), por lo que precipita con facilidad provocando la disminución de la solubilidad total del cromo a medida que aumenta el pH.

### 2.1.3 Estudio teórico sobre la lixiviación del cobre

A la hora de realizar este estudio teórico se ha considerado que el cobre se puede encontrar en la lejía como cobre (I) y cobre (II).

#### 2.1.3.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

##### Reacciones y constantes de solubilidad



##### Reacciones y constantes en la formación de iones complejos con cloruros



#### 2.1.3.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 49 y en la figura 121.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
[Cu <sup>+</sup> ]	1,99E-01	1,99E-02	1,99E-03	1,99E-04	1,99E-05	1,99E-06	1,99E-07	1,99E-08
[Cu <sup>2+</sup> ]	1,99E+21	1,99E+19	1,99E+17	1,99E+15	1,99E+13	1,99E+11	1,99E+09	1,99E+07
[CuCl]	6,27E-08							
[CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	2,49E-14	2,49E-16	2,49E-18	2,49E-20	2,49E-22	2,49E-24	2,49E-26	2,49E-28
[CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	2,49E-18	2,49E-16	2,49E-14	2,49E-12	2,49E-10	2,49E-08	2,49E-06	2,49E-04
[CuCl <sup>+</sup> ]	3,14E+12	3,14E+11	3,14E+10	3,14E+09	3,14E+08	3,14E+07	3,14E+06	3,14E+05
[Cu] total	<b>1,99E+21</b>	<b>1,99E+19</b>	<b>1,99E+17</b>	<b>1,99E+15</b>	<b>1,99E+13</b>	<b>1,99E+11</b>	<b>1,99E+09</b>	<b>2,02E+07</b>

Tabla 49: Solubilidades máximas para las especies de cobre en medio clorhídrico

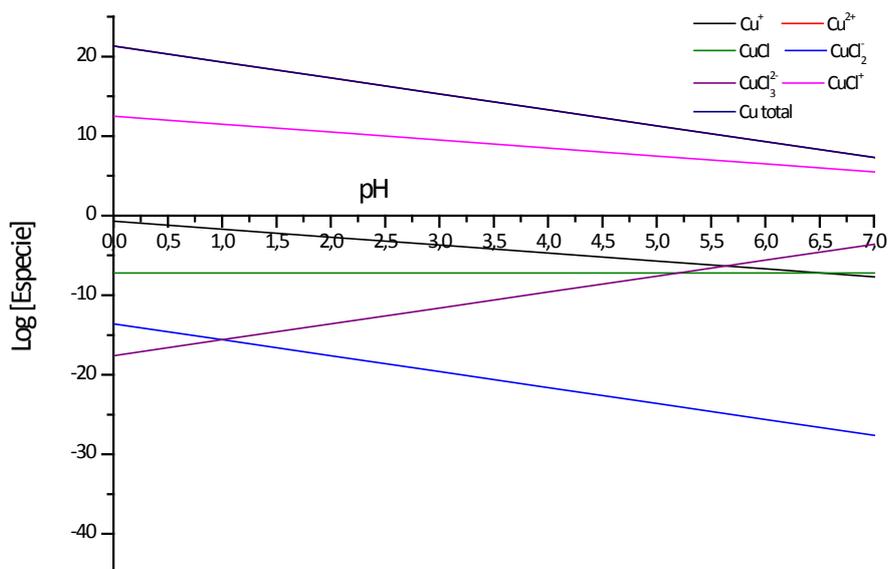


Figura 121: Solubilidades máximas para las especies de cobre en medio clorhídrico

### 2.1.3.3 Análisis de los resultados obtenidos

Ni el cobre (I) ni el cobre (II) forman complejos iónicos con iones  $\text{OH}^-$  que sean solubles. Tanto la concentración del cobre (I) como la del cobre (II) disminuyen notablemente al aumentar el pH, esta disminución está provocada principalmente por la formación de  $\text{CuOH}$  y  $\text{Cu(OH)}_2$ , reacciones (47) y (48), que son especies muy insolubles y precipitan rápidamente.

Aunque la especie de la que se encuentran mayores concentraciones a pH bajos sigue siendo el cobre (II), en el caso en el que la lixiviación se lleva a cabo en medio clorhídrico también existen concentraciones importantes de  $\text{CuCl}^+$ , reacción (53).

El cobre que no se lixivia a pH bajos se encuentra en forma de  $\text{CuCl}$ , formado mediante la reacción (50), ya que se trata de una especie muy insoluble que precipita según la reacción (49).

Al aumentar el pH, la lixiviación de cobre empeora notablemente como consecuencia de la formación de  $\text{CuOH}$  y  $\text{Cu(OH)}_2$ . Con ese aumento del pH se produce un considerable

descenso de la solubilidad del cobre en forma de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{CuCl}^+$ . A pH muy altos, este descenso de la solubilidad del cobre se ve paliado por el aumento que experimenta la solubilidad del  $\text{CuCl}_3^{2-}$ , reacción (52).

Además de los complejos iónicos citados con anterioridad, también se puede encontrar  $\text{CuCl}_2^-$ , reacción (51), aunque en concentraciones prácticamente despreciables.

#### 2.1.4 Estudio teórico sobre la lixiviación del hierro

Se supone que todo el hierro que se encuentra en la lejía que interviene en la etapa de lixiviación se encuentra como hierro (II).

##### 2.1.4.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Dado que el hierro (II) no forma iones complejos al reaccionar con los iones cloruro, las únicas reacciones que se consideraron son las siguientes.

##### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $\text{OH}^-$



##### Reacciones y constantes de solubilidad



##### 2.1.4.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se recogen en la tabla 50 y la figura 122.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
[FeOH <sup>+</sup> ]	6,28E+03	6,28E+02	6,28E+01	6,28E+00	6,28E-01	6,28E-02	6,28E-03	6,28E-04
[Fe <sup>2+</sup> ]	1,99E+13	1,99E+11	1,99E+09	1,99E+07	1,99E+05	1,99E+03	1,99E+01	1,99E-01
[Fe(OH) <sub>2</sub> ]	4,99E-08							
[Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1,99E-19	1,99E-18	1,99E-17	1,99E-16	1,99E-15	1,99E-14	1,99E-13	1,99E-12
[Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	7,91E-34	7,91E-32	7,91E-30	7,91E-28	7,91E-26	7,91E-24	7,91E-22	7,91E-20
[Fe] total	1,99E+13	1,99E+11	1,99E+09	1,99E+07	1,99E+05	1,99E+03	1,99E+01	2,00E-01

Tabla 50: Solubilidades máximas de las especies de hierro en medio clorhídrico

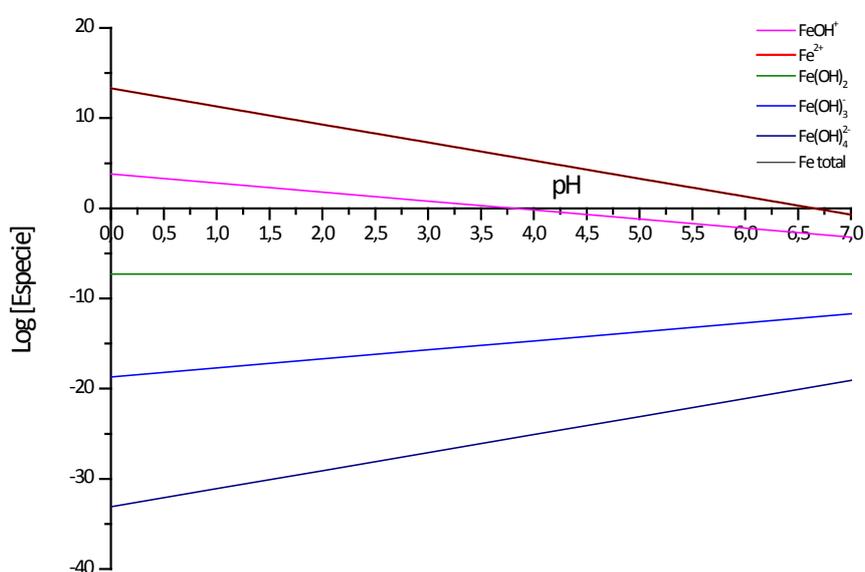


Figura 122: Solubilidades máximas de las especies de hierro en medio clorhídrico

#### 2.1.4.3 Análisis de los resultados obtenidos

A pesar de que la solubilidad del FeOH<sup>+</sup>, formado mediante la reacción (54), es considerable, el hierro en disolución se encontrará principalmente en forma de Fe<sup>2+</sup>, ya que a pH tan bajos, no existe una concentración de OH<sup>-</sup> tan elevada como para formar concentraciones importantes de esta especie.

Al aumentar el pH, las solubilidades del Fe<sup>2+</sup> y del FeOH<sup>+</sup> disminuyen notablemente. A pesar de la formación de complejos como Fe(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> o Fe(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, mediante las reacciones (56) y (57). La concentración total de hierro en disolución sufre un gran descenso. Este

descenso está provocado en gran medida por la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , reacción (55), una especie que precipita rápidamente, reacción (58), debido a su baja solubilidad.

### 2.1.5 Estudio teórico sobre la lixiviación del manganeso

Al igual que en el caso del hierro, se considera que todo el manganeso presente en la lejía se encuentra como manganeso (II).

#### 2.1.5.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Como el manganeso no reacciona con los iones cloruro formando complejos iónicos, únicamente se consideraron las reacciones relacionados con los iones  $\text{OH}^-$  y dicho manganeso (II).

#### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $\text{OH}^-$



#### Reacciones y constantes de solubilidad



#### 2.1.5.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos tras resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 51 y en la figura 123.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[\text{MnOH}^+]$	1,99E+04	1,99E+03	1,99E+02	1,99E+01	1,99E+00	1,99E-01	1,99E-02	1,99E-03
$[\text{Mn}^{2+}]$	1,99E+15	1,99E+13	1,99E+11	1,99E+09	1,99E+07	1,99E+05	1,99E+03	1,99E+01
$[\text{Mn}(\text{OH})_3^-]$	7,91E-20	7,91E-19	7,91E-18	7,91E-17	7,91E-16	7,91E-15	7,91E-14	7,91E-13
<b>[Mn] total</b>	<b>1,99E+15</b>	<b>1,99E+13</b>	<b>1,99E+11</b>	<b>1,99E+09</b>	<b>1,99E+07</b>	<b>1,99E+05</b>	<b>1,99E+03</b>	<b>1,99E+01</b>

Tabla 51: Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio clorhídrico

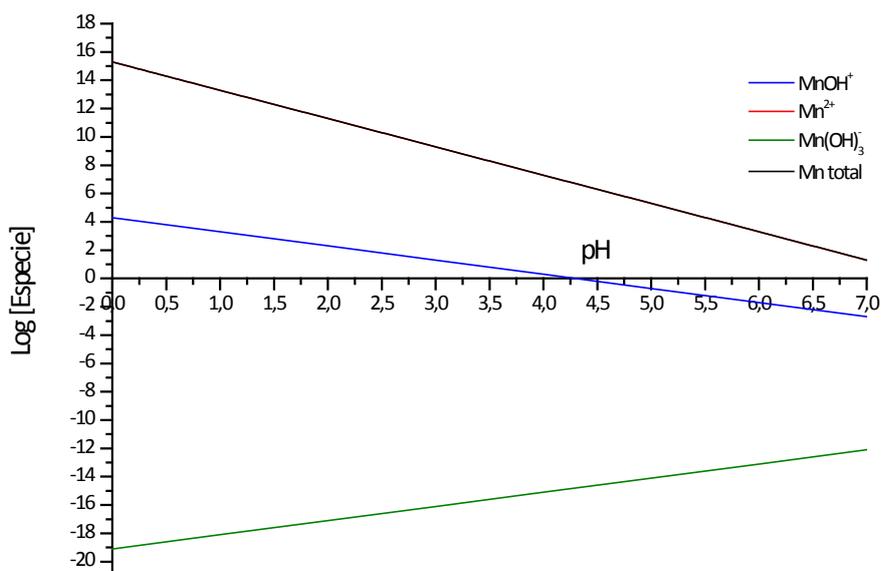


Figura 123: Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio clorhídrico

### 2.1.5.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento es muy similar al descrito en el caso del hierro.

A pesar de que la solubilidad máxima del  $\text{MnOH}^+$ , formado mediante la reacción (59), es considerable a pH bajos, apenas se encuentra esta especie en disolución ya que a pH bajos las bajas concentraciones de  $\text{OH}^-$  no permiten la formación de este complejo. Por lo tanto, la práctica totalidad del manganeso en disolución a pH bajos, se encuentra en forma de manganeso (II).

Al aumentar el pH, las concentraciones de  $Mn^{2+}$  y la solubilidad del  $MnOH^+$  disminuyen notablemente. Como consecuencia del aumento del pH, se forman complejos del tipo  $Mn(OH)_3^-$ , reacción (60). Pero esta aparición no es suficiente para paliar la pérdida de manganeso en disolución provocada por la formación de una especie tan insoluble como el  $Mn(OH)_2$ , reacción (61).

### 2.1.6 Estudio teórico sobre la lixiviación del níquel

El níquel únicamente se encuentra en la lejía como níquel (II).

#### 2.1.6.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

##### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $OH^-$



##### Reacciones y constantes de solubilidad



#### 2.1.6.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos en la resolución del sistema de ecuaciones se recogen en la tabla 52 y la figura 124.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
<b>[Ni<sup>2+</sup>]</b>	1,58E+12	1,58E+10	1,58E+08	1,58E+06	1,58E+04	1,58E+02	1,58E+00	1,58E-02
<b>[NiOH<sup>+</sup>]</b>	7,94E+02	7,94E+01	7,94E+00	7,94E-01	7,94E-02	7,94E-03	7,94E-04	7,94E-05
<b>[Ni(OH)<sub>2</sub>]</b>	1,58E-08							
<b>[Ni(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	6,28E-19	6,28E-18	6,28E-17	6,28E-16	6,28E-15	6,28E-14	6,28E-13	6,28E-12
<b>[Ni] total</b>	<b>1,58E+12</b>	<b>1,58E+10</b>	<b>1,58E+08</b>	<b>1,58E+06</b>	<b>1,58E+04</b>	<b>1,58E+02</b>	<b>1,58E+00</b>	<b>1,59E-02</b>

Tabla 52: Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio clorhídrico

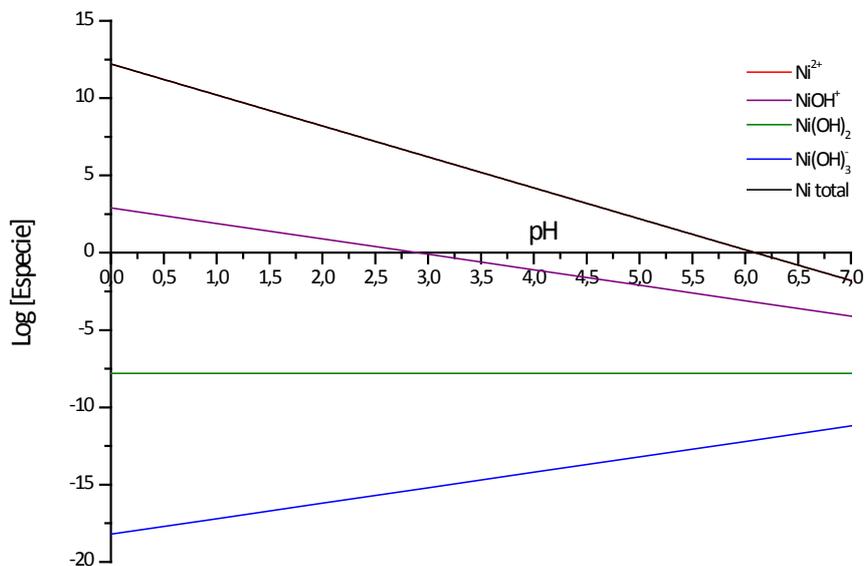


Figura 124: Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio clorhídrico

### 2.1.6.3 Análisis de los resultados obtenidos

A pesar de que la solubilidad máxima del  $\text{NiOH}^+$ , formado a través de la reacción (62), a pH bajos es elevada, en la práctica todo el níquel se encuentra como  $\text{Ni}^{2+}$ , ya que no existe una concentración de  $\text{OH}^-$  lo suficientemente elevada como para producir concentraciones tan altas de este complejo iónico.

A medida que aumenta el pH, la concentración total de níquel en disolución disminuye considerablemente. Esto se debe en gran medida a la formación de  $\text{Ni(OH)}_2$ , dicha formación, reacción (63), se ve favorecida por el incremento de la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , especie es muy insoluble, tal y como se desprende de su constante del producto de solubilidad, reacción (65).

A pH altos se observa un ligero aumento en la concentración total de níquel en disolución, este incremento está provocado principalmente por la formación de  $\text{Ni(OH)}_3^-$ , reacción (64).

### 2.1.7 Estudio teórico sobre la lixiviación del plomo

A la hora de realizar este estudio teórico se supuso que todo el plomo presente en la lejía clorhídrica se encontraba como plomo (II).

#### 2.1.7.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

##### Reacciones y constantes en la formación de iones complejos con OH<sup>-</sup>



##### Reacciones y constantes de solubilidad



##### Reacciones y constantes en la formación de iones complejos con Cl<sup>-</sup>



#### 2.1.7.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones planteado a partir de las diferentes reacciones se muestran en la tabla 53 y la figura 125.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
<b>[Pb<sup>2+</sup>]</b>	3,98E+13	3,98E+11	3,98E+09	3,98E+07	3,98E+05	3,98E+03	3,98E+01	3,98E-01
<b>[PbOH<sup>+</sup>]</b>	6,28E+05	6,28E+04	6,28E+03	6,28E+02	6,28E+01	6,28E+00	6,28E-01	6,28E-02
<b>[Pb(OH)<sub>2</sub>]</b>	7,93E-05							
<b>[Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	3,98E-15	3,98E-14	3,98E-13	3,98E-12	3,98E-11	3,98E-10	3,98E-09	3,98E-08
<b>[PbCl<sup>+</sup>]</b>	9,97E+05	9,97E+04	9,97E+03	9,97E+02	9,97E+01	9,97E+00	9,97E-01	9,97E-02
<b>[PbCl<sub>2</sub>]</b>	9,95E-04							
<b>[PbCl<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	4,99E-13	4,99E-12	4,99E-11	4,99E-10	4,99E-09	4,99E-08	4,99E-07	4,99E-06
<b>[PbCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>]</b>	1,58E-22	1,58E-20	1,58E-18	1,58E-16	1,58E-14	1,58E-12	1,58E-10	1,58E-08
<b>[Pb] total (dis)</b>	<b>3,98E+13</b>	<b>3,98E+11</b>	<b>3,98E+09</b>	<b>3,98E+07</b>	<b>3,98E+05</b>	<b>4,00E+03</b>	<b>4,14E+01</b>	<b>5,62E-01</b>

Tabla 53: Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio clorhídrico

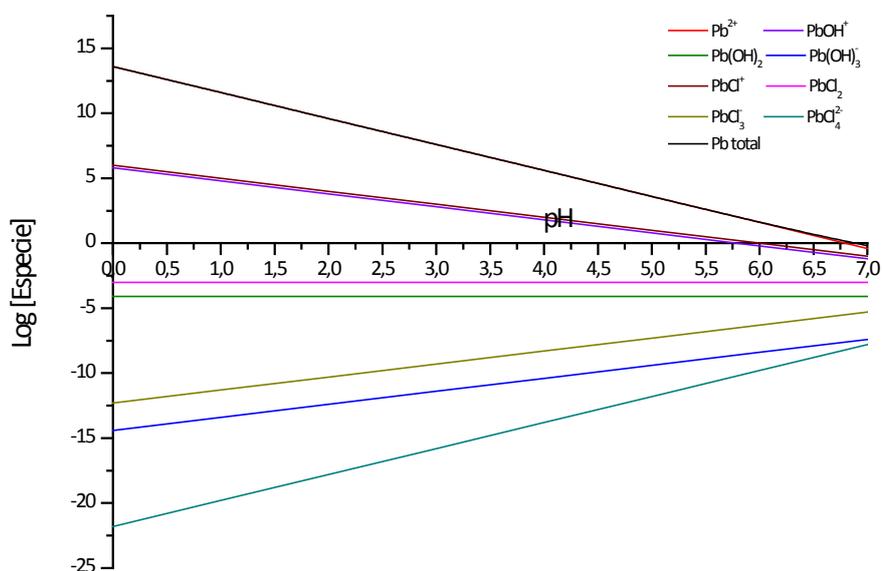


Figura 125: Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio clorhídrico

### 2.1.7.3 Análisis de los resultados obtenidos

A pesar de que la solubilidad máxima del  $\text{PbOH}^+$  a pH bajos es elevada, solo se encontrará plomo en la disolución en forma de  $\text{Pb}^{2+}$ , ya que no existe una concentración de  $\text{OH}^-$  lo suficientemente elevada como para formar  $\text{PbOH}^+$ , mediante la reacción (66), en concentraciones importantes. A pH bajos, además de existir  $\text{Pb}^{2+}$  en disolución, también se

puede encontrar  $\text{PbCl}^+$  en concentraciones importantes. Esta especie se genera a través de la reacción (71). Parte del plomo que queda en el residuo sólido se encuentra en forma de  $\text{PbCl}_2$ , formado mediante la reacción (72), especie es muy insoluble y que precipita con facilidad, reacción (70).

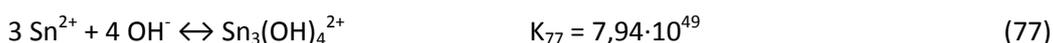
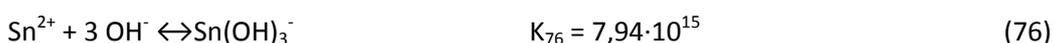
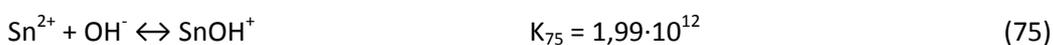
Al aumentar el pH, la solubilidad de  $\text{Pb}^{2+}$  y de  $\text{PbOH}^+$  disminuye notablemente. Este aumento del pH favorece la formación de  $\text{Pb(OH)}_3^-$ , mediante la reacción (68), aunque no es lo suficientemente importante como para paliar la pérdida de plomo que se produce como consecuencia de la formación de  $\text{Pb(OH)}_2$  a pH elevados, la formación de esta especie tiene lugar a través de la reacción (67). La reacción de formación de este compuesto se ve favorecida por el incremento del pH. Una vez formado precipita rápidamente, mediante la reacción (69), provocando la pérdida del plomo. A medida que aumenta el pH, la solubilidad del  $\text{PbCl}^+$  disminuye. Esta subida de pH favorece la aparición de complejos iónicos del tipo  $\text{PbCl}_3^-$  y  $\text{PbCl}_4^{2-}$ , formados mediante las reacciones (73) y (74) respectivamente, además de los complejos formados con  $\text{OH}^-$  anteriormente comentados.

### 2.1.8 Estudio teórico sobre la lixiviación del estaño

El comportamiento de las solubilidades máximas de las especies de estaño es muy similar al descrito en el apartado anterior para el plomo. Se considera que todo el estaño presente en la lejía lixivante se encuentra como estaño (II).

#### 2.1.8.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

##### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $\text{OH}^-$



##### Reacciones y constantes de solubilidad



Reacciones y constantes en la formación de iones complejos con Cl<sup>-</sup>

## 2.1.8.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 54 y en la figura 126.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
[Sn <sup>2+</sup> ]	3,16E+01	3,16E-01	3,16E-03	3,16E-05	3,16E-07	3,16E-09	3,16E-11	3,16E-13
[SnOH <sup>+</sup> ]	6,28E-01	6,28E-02	6,28E-03	6,28E-04	6,28E-05	6,28E-06	6,28E-07	6,28E-08
[Sn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	2,51E-25	2,51E-24	2,51E-23	2,51E-22	2,51E-21	2,51E-20	2,51E-19	2,51E-18
[Sn <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> ]	2,51E-02	2,51E-04	2,51E-06	2,51E-08	2,51E-10	2,51E-12	2,51E-14	2,51E-16
[SnCl <sup>+</sup> ]	6,29E-07	6,29E-08	6,29E-09	6,29E-10	6,29E-11	6,29E-12	6,29E-13	6,29E-14
[SnCl <sub>2</sub> ]	2,51E-15							
[SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	7,92E-25	7,92E-24	7,92E-23	7,92E-22	7,92E-21	7,92E-20	7,92E-19	7,92E-18
[SnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	1,57E-34	1,57E-32	1,57E-30	1,57E-28	1,57E-26	1,57E-24	1,57E-22	1,57E-20
[Sn] total (dis)	<b>3,23E+01</b>	<b>3,79E-01</b>	<b>9,44E-03</b>	<b>6,60E-04</b>	<b>6,31E-05</b>	<b>6,28E-06</b>	<b>6,28E-07</b>	<b>6,28E-08</b>

Tabla 54: Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio clorhídrico

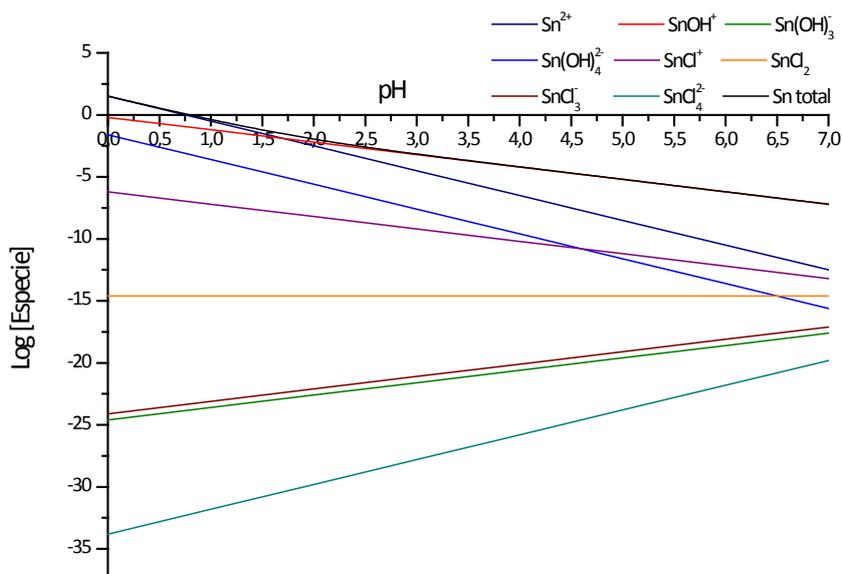


Figura 126: Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio clorhídrico

### 2.1.8.3 Análisis de los resultados obtenidos

Aunque las solubilidades máximas del  $\text{SnOH}^+$  y del  $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$  no son muy bajas, a pH bajos no existe la concentración necesaria de  $\text{OH}^-$  como para formar una cantidad importante de estas especies metálicas. Por lo tanto, a pH bajos, la única especie que se puede encontrar en la lejía sulfúrica es el  $\text{Sn}^{2+}$ . A pesar de que se pueden producir reacciones de formación de iones complejos formados por  $\text{Sn}^{2+}$  e iones cloruro, como por ejemplo  $\text{SnCl}^+$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_3^-$  y  $\text{SnCl}_4^{2-}$ , mediante las reacciones (79-82), sus solubilidades son muy pequeñas. Por lo que las concentraciones de estas especies metálicas en la lejía serán insignificantes.

A medida que aumenta el pH, la solubilidad del  $\text{Sn}^{2+}$  disminuye considerablemente, así como la del  $\text{SnOH}^+$  y  $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$ , las reacciones de formación de estas especies son las reacciones (75) y (77). La solubilidad del  $\text{Sn(OH)}_3^-$ , la formación de esta especie acontece a través de la reacción (76), aumenta con el aumento del pH, aunque no lo suficiente como para paliar la pérdida de estaño provocada por la formación y consiguiente precipitación, reacción (78), del  $\text{Sn(OH)}_2$ , especie muy insoluble.

## 2.1.9 Estudio teórico sobre la lixiviación del zinc

El zinc sólo se puede encontrar disuelto en la lejía lixivante como zinc (II).

## 2.1.9.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con OH<sup>-</sup>Reacciones y constantes de solubilidadReacciones y constantes en la formación de iones complejos con Cl<sup>-</sup>

## 2.1.9.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones planteado a partir de las reacciones químicas que tienen lugar en la lixiviación se muestran en la tabla 55 y en la figura 127.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[\text{Zn}^{2+}]$	1,00E+13	1,00E+11	1,00E+09	1,00E+07	1,00E+05	1,00E+03	1,00E+01	1,00E-01
$[\text{ZnOH}^+]$	2,50E+03	2,50E+02	2,50E+01	2,50E+00	2,50E-01	2,50E-02	2,50E-03	2,50E-04
$[\text{Zn(OH)}_3]$	3,00E-14	3,00E-13	3,00E-12	3,00E-11	3,00E-10	3,00E-09	3,00E-08	3,00E-07
$[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$	3,77E-28	3,77E-26	3,77E-24	3,77E-22	3,77E-20	3,77E-18	3,77E-16	3,77E-14
$[\text{ZnCl}^+]$	1,58E+04	1,58E+03	1,58E+02	1,58E+01	1,58E+00	1,58E-01	1,58E-02	1,58E-03
$[\text{ZnCl}_2]$	1,58E-05							
$[\text{ZnCl}_3^-]$	7,90E-15	7,90E-14	7,90E-13	7,90E-12	7,90E-11	7,90E-10	7,90E-09	7,90E-08
$[\text{ZnCl}_4^{2-}]$	2,49E-24	2,49E-22	2,49E-20	2,49E-18	2,49E-16	2,49E-14	2,49E-12	2,49E-10
<b>[Zn] total</b>	<b>1,00E+13</b>	<b>1,00E+11</b>	<b>1,00E+09</b>	<b>1,00E+07</b>	<b>1,00E+05</b>	<b>1,00E+03</b>	<b>1,00E+01</b>	<b>1,02E-01</b>

Tabla 55: Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio clorhídrico

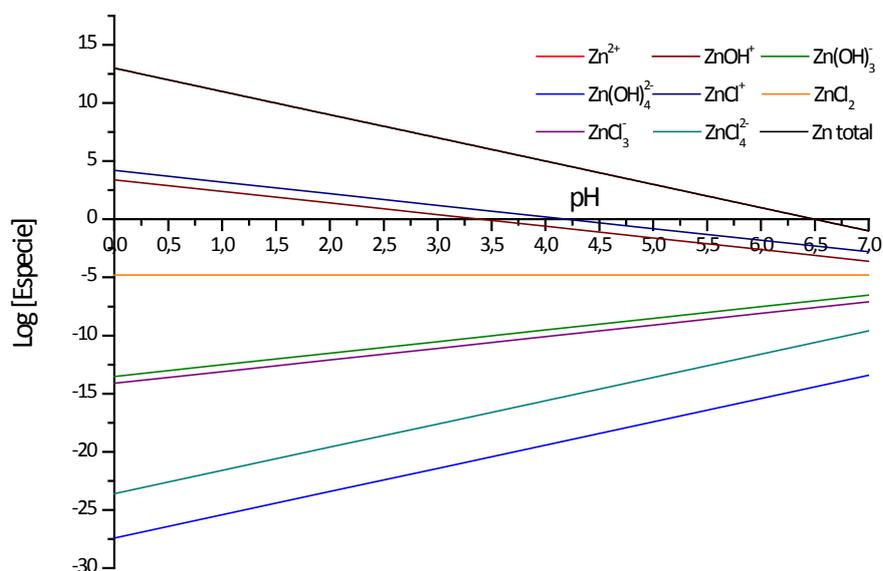


Figura 127: Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio clorhídrico

### 2.1.9.3 Análisis de los resultados obtenidos

A pesar de que a pH bajos la solubilidad del  $\text{ZnOH}^+$ , formado a través de la reacción (83), es considerable, no existe una concentración de  $\text{OH}^-$  suficiente como para que se formen concentraciones tan elevadas de esta especie. Por lo tanto, a pH bajos, se encontrará zinc en forma de  $\text{Zn}^{2+}$  en la lejía. Además de este zinc (II), también se puede encontrar  $\text{ZnCl}^+$ , formado a través de la reacción (87).

A medida que aumenta el pH, la solubilidad del  $Zn^{2+}$ ,  $ZnCl^+$  y  $ZnOH^+$  disminuyen notablemente. Este hecho, unido a que al aumentar el pH se favorece la reacción de formación de  $Zn(OH)_2$ , compuesto muy insoluble que precipita rápidamente siguiendo la reacción (86), provoca un gran descenso de la concentración total de zinc en la lejía. Además, se fomentan las reacciones de formación, reacciones (89) y (90), de otros complejos como el  $ZnCl_3^-$  o el  $ZnCl_4^{2-}$ . También puede existir en la lejía  $ZnCl_2$ , reacción (88), aunque en concentraciones poco importantes, su solubilidad no se ve influenciada por el pH.

El descenso de la concentración de zinc total en la lejía solo se ve mitigado a pH muy elevados por la formación de otros complejos como  $Zn(OH)_3^-$  o  $Zn(OH)_4^{2-}$ , su formación tiene lugar siguiendo las reacciones (84) y (85) respectivamente.

## 2.2 LIXIVIACIÓN EN MEDIO SULFÚRICO

A pesar de que a la hora de resolver el sistema y de determinar la solubilidad máxima de cada especie se consideraron las ecuaciones relacionadas con las reacciones químicas de todas las especies de manera simultánea, el análisis de resultados se realiza de manera independiente para cada una de las especies metálicas estudiadas.

### 2.2.1 Estudio teórico sobre la lixiviación del cadmio

Al igual que sucede en medio clorhídrico, el cadmio únicamente puede estar presente en la lejía como cadmio (II).

#### 2.2.1.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Las reacciones químicas que intervienen en la lixiviación de cadmio en medio sulfúrico son, además de todas las reacciones de formación de complejos iónicos entre los  $OH^-$  y el cadmio y la precipitación de los compuestos formados, ver reacciones (36-41), las que se muestran a continuación:

Reacciones de formación de sulfatos o de complejos iónicos con  $\text{SO}_4^{2-}$ 

## 2.2.1.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados teóricos obtenidos se muestran en la tabla 10 y la figura 10.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[\text{Cd}^{2+}]$	3,98E+13	3,98E+11	3,98E+09	3,98E+07	3,98E+05	3,98E+03	3,98E+01	3,98E-01
$[\text{CdOH}]^+$	4,98E+03	4,98E+02	4,98E+01	4,98E+00	4,98E-01	4,98E-02	4,98E-03	4,98E-04
$[\text{Cd}(\text{OH})_2]$	1,99E-07							
$[\text{Cd}(\text{OH})_3^-]$	7,93E-19	7,92E-18	7,92E-17	7,92E-16	7,92E-15	7,92E-14	7,92E-13	7,92E-12
$[\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}]$	3,98E-31	3,98E-29	3,98E-27	3,98E-25	3,98E-23	3,98E-21	3,98E-19	3,98E-17
$[\text{Cd}_2(\text{OH})_3^+]$	1,98E+18	1,98E+15	1,98E+12	1,98E+09	1,98E+06	1,98E+03	1,98E+00	1,98E-03
$[\text{CdSO}_4]$	1,58E-06	1,58E-07	1,58E-08	1,58E-09	1,58E-10	1,58E-11	1,58E-12	1,58E-13
<b>[Cd] total</b>	<b>1,98E+18</b>	<b>1,98E+15</b>	<b>1,98E+12</b>	<b>2,02E+09</b>	<b>2,38E+06</b>	<b>5,96E+03</b>	<b>4,18E+01</b>	<b>4,00E-01</b>

Tabla 56: Solubilidades máximas de las especies de cadmio en medio sulfúrico

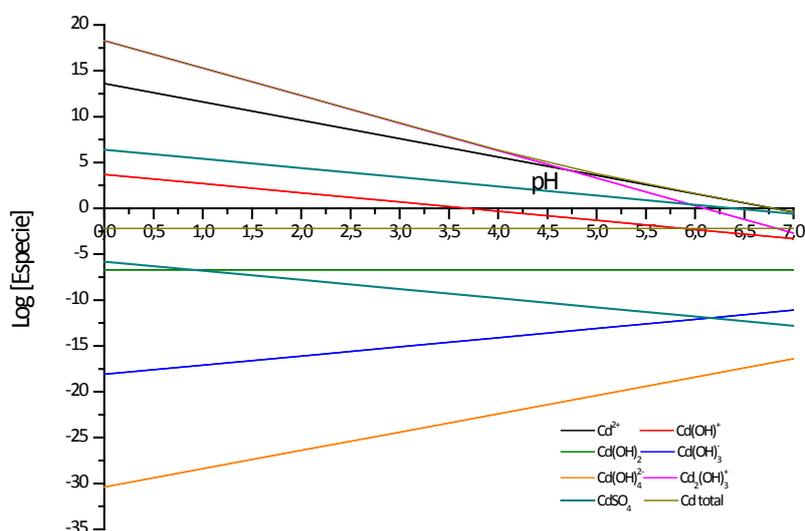


Figura 128: Solubilidades máximas de las especies de cadmio en medio sulfúrico

### 2.2.1.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento predicho en medio sulfúrico es exactamente igual al descrito para lixivitaciones clorhídricas con la salvedad de que, en este caso, no se forman complejos iónicos entre los cloruros y el cadmio. Además, a pH bajos se encuentra  $\text{CdSO}_4$  en disolución, aunque en cantidades muy pequeñas ya que su solubilidad es baja, reacción (91).

### 2.2.2 Estudio teórico sobre la lixiviación del cromo

Al igual que en el estudio de la lixiviación clorhídrica, se considera que el cromo se encuentra en la lejía como cromo (II).

#### 2.2.2.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Además de la reacción (46), en la que se indica la solubilidad del hidróxido de cromo (II), en medio sulfúrico hay que tener en cuenta la formación de sulfato de cromo (II), reacción (92).

Reacciones de formación de sulfatos o de complejos iónicos con  $\text{SO}_4^{2-}$



#### 2.2.2.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados teóricos obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 57 y la figura 129.

	<b>pH 0</b>	<b>pH 1</b>	<b>pH 2</b>	<b>pH 3</b>	<b>pH 4</b>	<b>pH 5</b>	<b>pH 6</b>	<b>pH 7</b>
<b>[Cr<sup>2+</sup>]</b>	1,00E+11	1,00E+09	1,00E+07	1,00E+05	1,00E+03	1,00E+01	1,00E-01	1,00E-03
<b>[CrSO<sub>4</sub>]</b>	3,98E-09	3,98E-10	3,98E-11	3,98E-12	3,98E-13	3,98E-14	3,98E-15	3,98E-16
<b>[Cr] total</b>	<b>1,00E+11</b>	<b>1,00E+09</b>	<b>1,00E+07</b>	<b>1,00E+05</b>	<b>1,00E+03</b>	<b>1,00E+01</b>	<b>1,00E-01</b>	<b>1,00E-03</b>

Tabla 57: Solubilidades máximas de las especies de cromo en medio sulfúrico

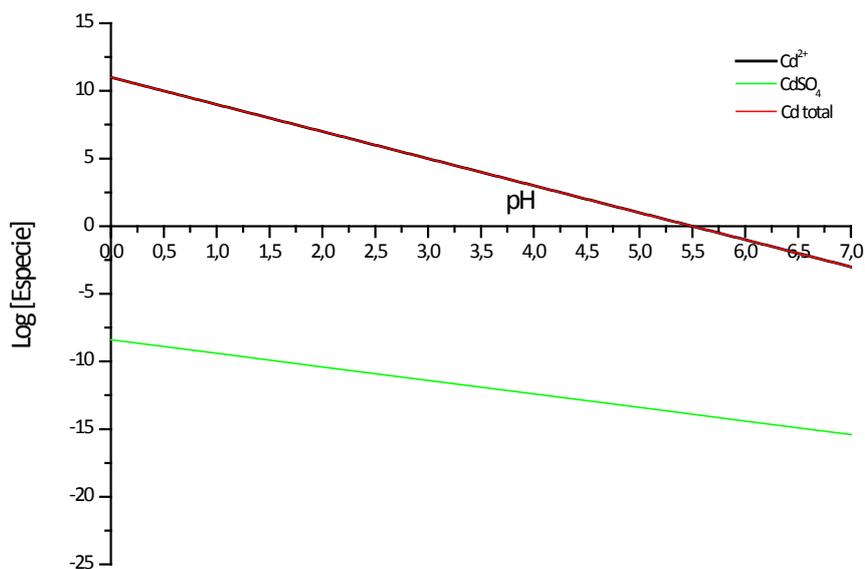


Figura 129: Solubilidades máximas de las especies de cromo en medio sulfúrico

### 2.2.2.3 Análisis de los resultados obtenidos

Al no formarse complejos iónicos en medio clorhídrico entre el cromo (II) y los aniones cloruro, el comportamiento en medio sulfúrico es exactamente igual, excepto por la posible formación de sulfato de cromo, ver reacción (92). La solubilidad de este sulfato disminuye al aumentar el pH, incluso a pH bajos, la solubilidad de este complejo es muy baja puesto que su constante del producto de solubilidad es muy pequeña.

### 2.2.3 Estudio teórico sobre la lixiviación del cobre

Tal y como sucede en el estudio teórico de la lixiviación del cobre en medio clorhídrico, se considera que el cobre puede estar presente en la lejía tanto como cobre (I) como cobre (II).

#### 2.2.3.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

La reacción que interviene en la lixiviación en medio sulfúrico, además de las reacciones (47) y (48), es la reacción (93) que se muestra a continuación.

Reacciones de formación de sulfatos o de complejos iónicos con  $\text{SO}_4^{2-}$



2.2.3.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 58 y en la figura 130.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[\text{Cu}^+]$	1,99E-01	1,99E-02	1,99E-03	1,99E-04	1,99E-05	1,99E-06	1,99E-07	1,99E-08
$[\text{Cu}^{2+}]$	1,99E+21	1,99E+19	1,99E+17	1,99E+15	1,99E+13	1,99E+11	1,99E+09	1,99E+07
$[\text{CuSO}_4]$	7,92E+01	7,92E+00	7,92E-01	7,92E-02	7,92E-03	7,92E-04	7,92E-05	7,92E-06
$[\text{Cu}] \text{ total}$	<b>1,99E+21</b>	<b>1,99E+19</b>	<b>1,99E+17</b>	<b>1,99E+15</b>	<b>1,99E+13</b>	<b>1,99E+11</b>	<b>1,99E+09</b>	<b>1,99E+07</b>

Tabla 58: Solubilidades máximas de las especies de cobre en medio sulfúrico

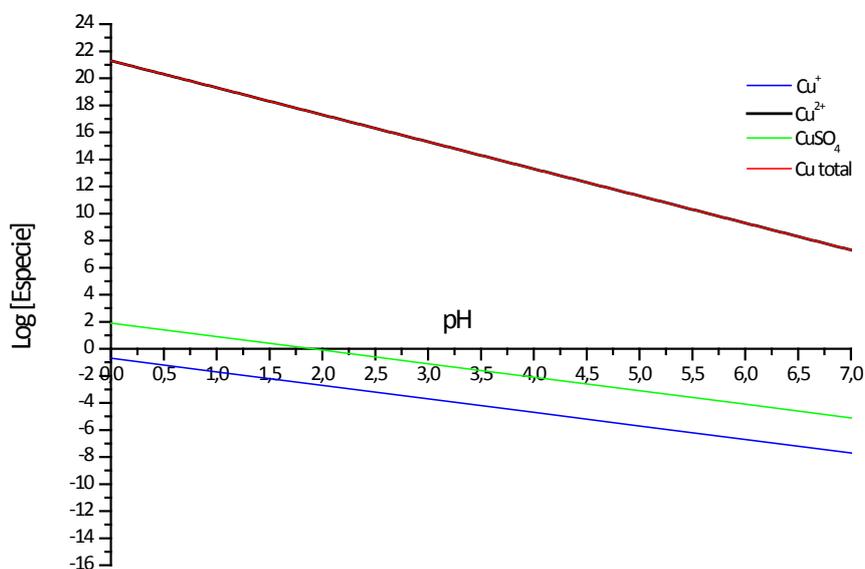


Figura 130: Solubilidades máximas de las especies de cobre en medio sulfúrico

### 2.2.3.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento del cobre en las lejías sulfúricas es similar al descrito para medio clorhídrico. La única diferencia reside en la posible presencia de sulfato de cobre, formado a través de la reacción (93), y cuya solubilidad puede ser considerable a pH bajos. A medida que el pH aumenta, la solubilidad de dicho sulfato disminuye apreciablemente.

### 2.2.4 Estudio teórico sobre la lixiviación del hierro

Tal y como sucedía en el estudio teórico de la lixiviación de hierro en medio clorhídrico, se considera que el hierro únicamente está presente en la lejía sulfúrica como hierro (II).

#### 2.2.4.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Como el hierro no reacciona con los sulfatos presentes en el medio, las reacciones que intervienen en esta lixiviación son las reacciones (54-58).

#### 2.2.4.2 Resultados teóricos obtenidos

Como el hierro no reacciona ni con sulfatos ni con cloruros, los resultados obtenidos tanto en medio clorhídrico como en medio sulfúrico son exactamente los mismos, ver tabla 50 y figura 122.

#### 2.2.4.3 Análisis de los resultados obtenidos

Al obtenerse los mismos resultados que en la lixiviación clorhídrica, el comportamiento del hierro en medio sulfúrico será exactamente el mismo que en medio clorhídrico.

### 2.2.5 Estudio teórico sobre la lixiviación del manganeso

Al igual que para la lixiviación en medio clorhídrico, se considera que todo el manganeso presente en la lejía sulfúrica se encuentra como manganeso (II).

## 2.2.5.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Además de las reacciones (59-61) en las que el manganeso reacciona con  $\text{OH}^-$ , en medio sulfúrico se debe considerar también la reacción (94).

Reacciones de formación de sulfatos o de complejos iónicos con  $\text{SO}_4^{2-}$



## 2.2.5.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados teóricos obtenidos se muestran en la tabla 59 y en la figura 131.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
<b>[MnOH<sup>+</sup>]</b>	1,99E+04	1,99E+03	1,99E+02	1,99E+01	1,99E+00	1,99E-01	1,99E-02	1,99E-03
<b>[Mn<sup>2+</sup>]</b>	1,99E+15	1,99E+13	1,99E+11	1,99E+09	1,99E+07	1,99E+05	1,99E+03	1,99E+01
<b>[Mn(OH)<sub>3</sub>]</b>	7,91E-20	7,91E-19	7,91E-18	7,91E-17	7,91E-16	7,91E-15	7,91E-14	7,91E-13
<b>[MnSO<sub>4</sub>]</b>	7,92E-05	7,92E-06	7,92E-07	7,92E-08	7,92E-09	7,92E-10	7,92E-11	7,92E-12
<b>[Mn] total</b>	<b>1,99E+15</b>	<b>1,99E+13</b>	<b>1,99E+11</b>	<b>1,99E+09</b>	<b>1,99E+07</b>	<b>1,99E+05</b>	<b>1,99E+03</b>	<b>1,99E+01</b>

Tabla 59: Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio sulfúrico

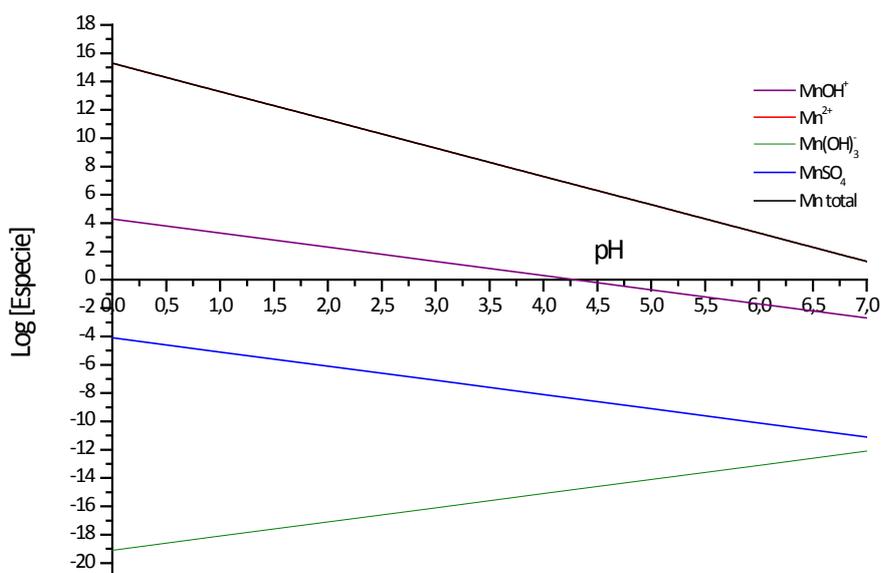


Figura 131: Solubilidades máximas de las especies de manganeso en medio sulfúrico

### 2.2.5.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento del manganeso en la lixiviación en medio sulfúrico es igual que en medio clorhídrico, con la excepción de que se puede formar sulfato de manganeso, ver reacción (94). La solubilidad de dicho sulfato de manganeso es despreciable con respecto a la de otras especies de manganeso que pueden estar presentes en la lejía.

### 2.2.6 Estudio teórico sobre la lixiviación del níquel

El níquel únicamente se puede encontrar en la lejía en su estado de oxidación +2.

#### 2.2.6.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Además de las reacciones (62-65), recogidas en el apartado correspondiente a la lixiviación clorhídrica, hay que considerar la reacción de formación de sulfato de níquel, ver reacción (95).

Reacciones de formación de sulfatos o de complejos iónicos con  $\text{SO}_4^{2-}$ 

## 2.2.6.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 60 y en la figura 132.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[\text{Ni}^{2+}]$	1,58E+12	1,58E+10	1,58E+08	1,58E+06	1,58E+04	1,58E+02	1,58E+00	1,58E-02
$[\text{NiOH}^+]$	7,94E+02	7,94E+01	7,94E+00	7,94E-01	7,94E-02	7,94E-03	7,94E-04	7,94E-05
$[\text{Ni}(\text{OH})_2]$	1,58E-08							
$[\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$	6,28E-19	6,28E-18	6,28E-17	6,28E-16	6,28E-15	6,28E-14	6,28E-13	6,28E-12
$[\text{NiSO}_4]$	6,29E-08	6,29E-09	6,29E-10	6,29E-11	6,29E-12	6,29E-13	6,29E-14	6,29E-15
<b><math>[\text{Ni}]</math> total</b>	<b>1,58E+12</b>	<b>1,58E+10</b>	<b>1,58E+08</b>	<b>1,58E+06</b>	<b>1,58E+04</b>	<b>1,58E+02</b>	<b>1,58E+00</b>	<b>1,59E-02</b>

Tabla 60: Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio sulfúrico

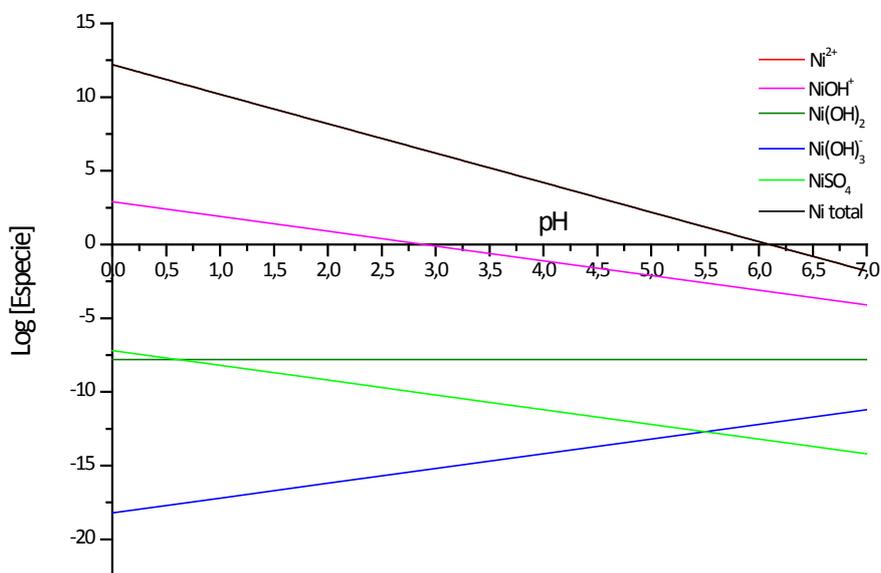


Figura 132: Solubilidades máximas de las especies de níquel en medio sulfúrico

### 2.2.6.3 Análisis de los resultados obtenidos

La única diferencia que existe entre el comportamiento del níquel en medio clorhídrico y en medio sulfúrico es que, en este último se puede formar sulfato de níquel a través de la reacción (95). La solubilidad de este sulfato es prácticamente despreciable con respecto a las otras especies de níquel.

### 2.2.7 Estudio teórico sobre la lixiviación del plomo

Para desarrollar el estudio teórico de la lixiviación de plomo en medio sulfúrico se considera, al igual que en el caso de las lixiviaci3nes clorhídricas, que todo el plomo se encuentra como plomo (II).

#### 2.2.7.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Las reacciones químicas que intervienen en la lixiviación, además de las reacciones (66-69), son aquellas en las que intervienen los iones sulfato, ver reacciones (96-98).

#### Reacciones y constantes de solubilidad



#### Reacciones de formación de sulfatos o de complejos iónicos con $\text{SO}_4^{2-}$



#### 2.2.7.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 61 y la figura 133.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[\text{Pb}^{2+}]$	3,98E+13	3,98E+11	3,98E+09	3,98E+07	3,98E+05	3,98E+03	3,98E+01	3,98E-01
$[\text{PbOH}^+]$	6,28E+05	6,28E+04	6,28E+03	6,28E+02	6,28E+01	6,28E+00	6,28E-01	6,28E-02
$[\text{Pb(OH)}_2]$	7,93E-05							
$[\text{Pb(OH)}_3^-]$	3,98E-15	3,98E-14	3,98E-13	3,98E-12	3,98E-11	3,98E-10	3,98E-09	3,98E-08
$[\text{PbSO}_4]$	1,58E-06	1,58E-07	1,58E-08	1,58E-09	1,58E-10	1,58E-11	1,58E-12	1,58E-13
$[\text{Pb(SO}_4)_2^{2-}]$	6,30E-26							
<b>[Pb] total</b>	<b>3,98E+13</b>	<b>3,98E+11</b>	<b>3,98E+09</b>	<b>3,98E+07</b>	<b>3,98E+05</b>	<b>3,99E+03</b>	<b>4,04E+01</b>	<b>4,61E-01</b>

Tabla 61: Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio sulfúrico

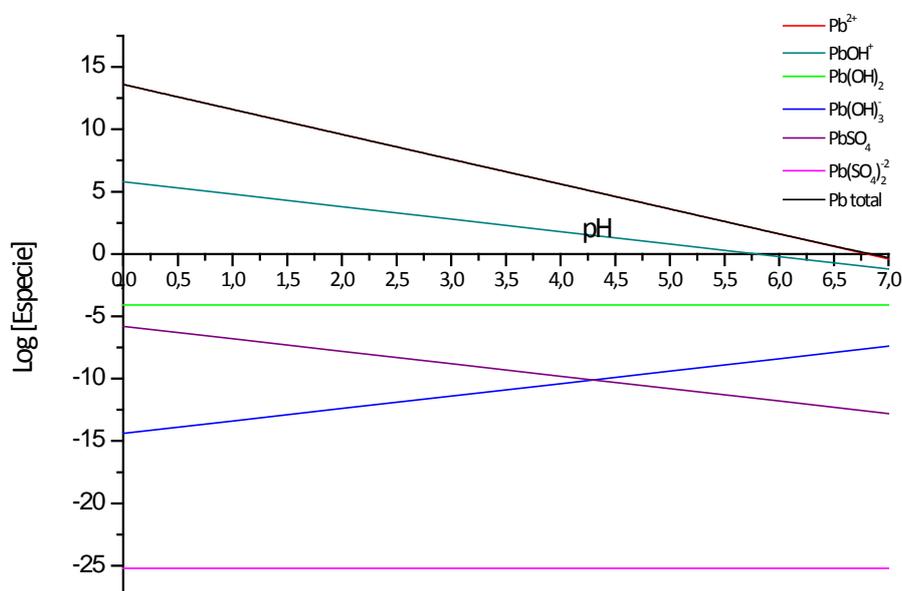


Figura 133: Solubilidades máximas de las especies de plomo en medio sulfúrico

### 2.2.7.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento del plomo en medio sulfúrico es similar al descrito para lixiviaciones clorhídricas, teniendo en cuenta que en este caso no se forman complejos iónicos con cloruros y, además, se pueden formar especies al reaccionar con los sulfatos presentes en la lejía. Una de estas especies es el sulfato de plomo, que se forma a través de la reacción (97). La solubilidad de este sulfato es muy baja, ver reacción (96), cuya solubilidad disminuye notablemente al aumentar el pH. También está presente en la disolución,

aunque en concentraciones prácticamente despreciables, el complejo iónico  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ , formado mediante la reacción (98), cuya solubilidad es muy baja y no se ve afectada por el pH.

## 2.2.8 Estudio teórico sobre la lixiviación del estaño

Al igual que en el caso del plomo, se considera que el estaño únicamente está presente en la lejía en su estado de oxidación +2.

### 2.2.8.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Como el estaño no reacciona con los sulfatos, las únicas reacciones químicas que intervienen en su lixiviación en medio sulfúrico son las reacciones (75-78).

### 2.2.8.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados teóricos obtenidos se muestran en la tabla 62 y la figura 134.

	<b>pH 0</b>	<b>pH 1</b>	<b>pH 2</b>	<b>pH 3</b>	<b>pH 4</b>	<b>pH 5</b>	<b>pH 6</b>	<b>pH 7</b>
<b>[Sn<sup>2+</sup>]</b>	3,16E+01	3,16E-01	3,16E-03	3,16E-05	3,16E-07	3,16E-09	3,16E-11	3,16E-13
<b>[SnOH<sup>+</sup>]</b>	6,28E-01	6,28E-02	6,28E-03	6,28E-04	6,28E-05	6,28E-06	6,28E-07	6,28E-08
<b>[Sn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	2,51E-25	2,51E-24	2,51E-23	2,51E-22	2,51E-21	2,51E-20	2,51E-19	2,51E-18
<b>[Sn<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>]</b>	2,51E-02	2,51E-04	2,51E-06	2,51E-08	2,51E-10	2,51E-12	2,51E-14	2,51E-16
<b>[Sn] total</b>	<b>3,23E+01</b>	<b>3,79E-01</b>	<b>9,44E-03</b>	<b>6,60E-04</b>	<b>6,31E-05</b>	<b>6,28E-06</b>	<b>6,28E-07</b>	<b>6,28E-08</b>

Tabla 62: Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio sulfúrico

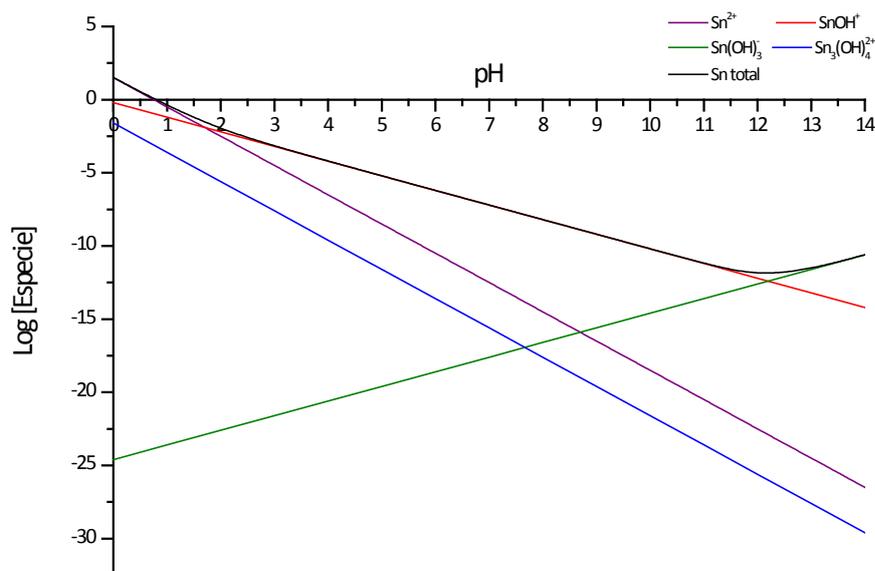


Figura 134: Solubilidades máximas de las especies de estaño en medio sulfúrico

### 2.2.8.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento de las especies de estaño en la lixiviación en medio sulfúrico es exactamente igual a la descrita para medio clorhídrico, pero sin tener en cuenta la formación de los complejos iónicos entre el estaño (II) y los cloruros.

### 2.2.9 Estudio teórico sobre la lixiviación del zinc

De igual manera que en el estudio teórico de la lixiviación clorhídrica, se considera que todo el zinc que se encuentra en la lejía sulfúrica, está presente como zinc (II).

#### 2.2.9.1 Reacciones químicas que intervienen en la lixiviación

Además de las reacciones químicas (83-86), recogidas en el apartado correspondiente a la lixiviación clorhídrica, tiene lugar la reacción (99) entre el zinc (II) y los iones sulfato.



## 2.2.9.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados teóricos obtenidos para la lixiviación sulfúrica del zinc se muestran en la tabla 63 y la figura 135.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
$[Zn^{2+}]$	1,00E+13	1,00E+11	1,00E+09	1,00E+07	1,00E+05	1,00E+03	1,00E+01	1,00E-01
$[ZnOH^+]$	2,50E+03	2,50E+02	2,50E+01	2,50E+00	2,50E-01	2,50E-02	2,50E-03	2,50E-04
$[Zn(OH)_3^-]$	3,00E-14	3,00E-13	3,00E-12	3,00E-11	3,00E-10	3,00E-09	3,00E-08	3,00E-07
$[Zn(OH)_4^{2-}]$	3,77E-28	3,77E-26	3,77E-24	3,77E-22	3,77E-20	3,77E-18	3,77E-16	3,77E-14
$[ZnSO_4]$	$9,77 \cdot 10^{-7}$							
<b>[Zn] total</b>	<b>1,00E+13</b>	<b>1,00E+11</b>	<b>1,00E+09</b>	<b>1,00E+07</b>	<b>1,00E+05</b>	<b>1,00E+03</b>	<b>1,00E+01</b>	<b>1,00E-01</b>

Tabla 63: Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio sulfúrico

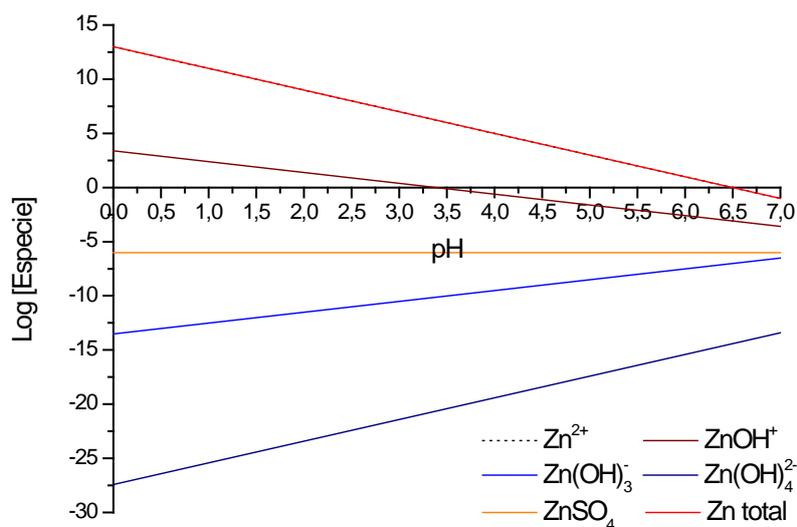


Figura 135: Solubilidades máximas de las especies de zinc en medio sulfúrico

## 2.2.9.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento de las especies de zinc en la lixiviación sulfúrica es similar al descrito para la lixiviación clorhídrica, pero sin tener en cuenta las especies formadas a través de las reacciones entre el zinc (II) y los cloruros, y considerando que la lejía puede contener sulfato de zinc.

### 3. CONCLUSIONES

La conclusión principal que se puede extraer de este estudio teórico de la etapa de lixiviación es que el comportamiento predicho se ajusta con bastante exactitud a lo observado experimentalmente.

Tanto en el estudio teórico como en los resultados obtenidos experimentalmente se observa cómo el rendimiento de la lixiviación de las diferentes especies metálicas se ve afectado negativamente al incrementar el valor del pH de operación. Esto hace que sea recomendable, para maximizar la cantidad de zinc lixiviada, trabajar a pH bajos. El mayor inconveniente que presenta la operación a pH bajos es que, además de la lixiviación del zinc, también favorecen la lixiviación de las impurezas metálicas presentes en el óxido Waelz.

# **ANEXO II: ESTUDIO TEÓRICO DE LA ETAPA DE OXIDACIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 OBJETIVO DEL ESTUDIO TEÓRICO

El principal objetivo de este estudio teórico es la comprobación de que los resultados experimentales obtenidos en la etapa de oxidación se corresponden razonablemente con los predichos teóricamente a través de las diferentes ecuaciones relacionadas con la oxidación y precipitación de las diferentes especies metálicas presentes en las lejías.

Las especies metálicas se oxidan en función de su potencial estándar de oxidación. Cuanto mayor es este potencial, mayor es la tendencia de cada especie a oxidarse. Por ello, el orden de oxidación de las diferentes especies se muestra en la tabla 64.

Especie	Potencial de oxidación estándar (V)
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	+0,41
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	-0,15
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	-0,15
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	-0,77
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$	-1,51
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$	-1,69
$\text{Mn}^{3+}/\text{MnO}_2$	-0,95
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	-1,51
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	-1,78

Tabla 64: Potenciales de oxidación de las principales especies

Algunos elementos metálicos, como el zinc, el cadmio o el níquel, únicamente se pueden encontrar en un estado de oxidación.

### 1.2 DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO TEÓRICO

Con el fin de obtener esos resultados teóricos que nos permitan la verificación de los resultados experimentales obtenidos, se tuvo en cuenta la formación de todas las especies químicas (tanto compuestos estables como complejos iónicos) que intervienen en las

reacciones en las que participan las nueve especies metálicas analizadas en los ensayos experimentales mediante ICP. De esta manera se consiguieron obtener los valores de la solubilidad máxima de las diferentes especies metálicas en las lejías clorhídricas y sulfúricas, empleadas en la etapa de oxidación. Además de las especies ya consideradas en el estudio teórico de la lixiviación, ver Anexo I de esta Tesis Doctoral, se tienen en cuenta las formas oxidadas de estas nueve especies.

Para poder determinar las solubilidades máximas de todas las especies en cada una de las lejías se resolvieron de manera simultánea todas las ecuaciones correspondientes a las reacciones de formación y, en su caso, de precipitación de compuestos estables y de complejos iónicos.

La solubilidad máxima de cada especie se determinó en todo el rango de pH, siempre considerando temperatura ambiente y presión atmosférica.

Al igual que en el estudio teórico de la etapa de lixiviación, ver Anexo I, todas las reacciones y los valores de sus respectivas constantes de reacción se obtuvieron de **[Burriel, 2003]**.

## 2. ESTUDIO TEÓRICO DE LA OXIDACIÓN

A continuación se recogen los estudios teóricos desarrollados para cada una de las lejías consideradas.

### 2.1 OXIDACIÓN EN MEDIO CLORHÍDRICO

A pesar de que a la hora de resolver el sistema y estudiar la oxidación-precipitación de cada especie se consideraron las ecuaciones relacionadas con las reacciones químicas de todas las especies de manera simultánea, el análisis de resultados se realiza de manera independiente para cada una de las especies metálicas estudiadas.

### 2.1.1 Estudio del efecto del pH sobre las solubilidades máximas de las especies metálicas

#### 2.1.1.1 Estudio teórico sobre la oxidación del cadmio

Dado que el cadmio únicamente puede estar presente con estado de oxidación +2, las solubilidades de sus especies metálicas, así como las reacciones químicas mediante las cuales se forman, idénticas a las reflejadas en el apartado en el que se recogen los cálculos teóricos relacionados con la etapa de lixiviación.

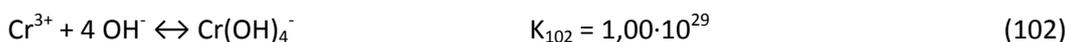
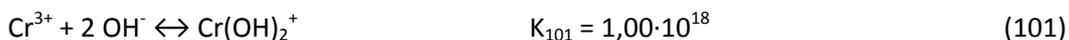
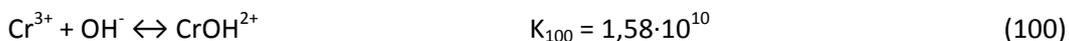
#### 2.1.1.2 Estudio teórico sobre la oxidación del cromo

Para simplificar los cálculos teóricos relacionados con las solubilidades máximas de las diferentes especies de cromo, se supone que, como consecuencia de la oxidación, el cromo únicamente se encuentra presente en la lejía como cromo (III).

##### 2.1.1.2.1 Reacciones químicas que intervienen en la oxidación

Como el cromo (III) no forma complejos iónicos al reaccionar con los iones cloruro, únicamente se consideraron las reacciones de formación de complejos iónicos entre el cromo (III) y los aniones  $\text{OH}^-$  y las reacciones de precipitación

##### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $\text{OH}^-$



##### Reacciones y constantes de solubilidad



## 2.1.1.2.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 65 y en la figura 136.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
$[\text{Cr}^{2+}]$	1,00E+11	1,00E+09	1,00E+07	1,00E+05	1,00E+03	1,00E+02	1,00E+01	1,00E-01
$[\text{Cr}^{3+}]$	6,31E-73	6,31E-70	6,31E-67	6,31E-64	6,31E-61	2,00E-59	6,31E-58	6,31E-55
$[\text{CrOH}^{2+}]$	1,00E-76	1,00E-72	1,00E-68	1,00E-64	1,00E-60	1,00E-58	1,00E-56	1,00E-52
$[\text{Cr}(\text{OH})_2^+]$	6,31E-83	6,31E-78	6,31E-73	6,31E-68	6,31E-63	2,00E-60	6,31E-58	6,31E-53
$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$	6,31E-100	6,31E-93	6,31E-86	6,31E-79	6,31E-72	2,00E-68	6,31E-65	6,31E-58
$[\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}]$	1,00E-129	1,00E-120	1,00E-111	1,00E-102	1,00E-93	3,16E-89	1,00E-84	1,00E-75
<b>[Cr] total</b>	<b>1,00E+11</b>	<b>1,00E+09</b>	<b>1,00E+07</b>	<b>1,00E+05</b>	<b>1,00E+03</b>	<b>1,00E+02</b>	<b>1,00E+01</b>	<b>1,00E-01</b>

Tabla 65: Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico

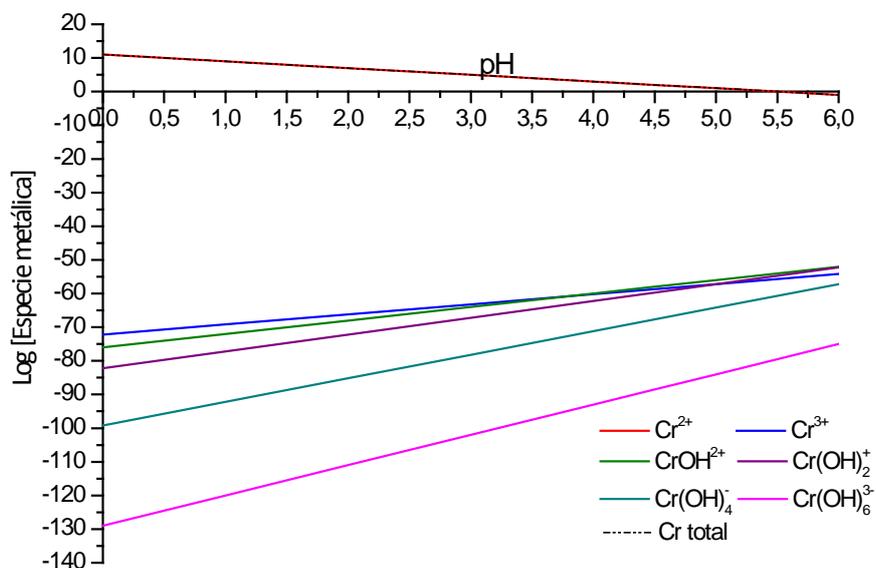


Figura 136: Solubilidades máximas para especies de cromo en medio clorhídrico

### 2.1.1.2.3 Análisis de los resultados obtenidos

A pH bajos la composición de la lejía es similar a la descrita para el caso de la lejía obtenida en la lixiviación, ya que a estos pH la solubilidad de las especies formadas a partir de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_4^-$  y  $\text{Cr(OH)}_6^{3-}$  formadas mediante las reacciones (100-103) es despreciable. Además de estas especies, también se forma  $\text{Cr(OH)}_3$  que precipita rápidamente, según la reacción (104), debido a su baja solubilidad.

### 2.1.1.3 Estudio teórico sobre la oxidación del cobre

Como en el estudio teórico de la etapa de lixiviación ya se tiene en cuenta que el cobre se encuentra como cobre (I) y cobre (II), los resultados que se obtendrán en la etapa de oxidación serán similares a los obtenidos en la etapa de lixiviación.

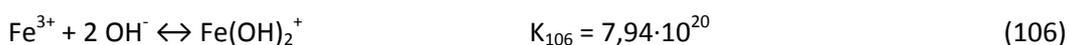
### 2.1.1.4 Estudio teórico sobre la oxidación del hierro

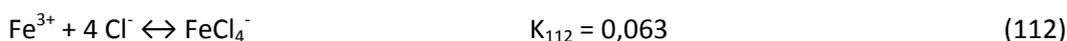
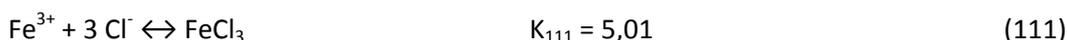
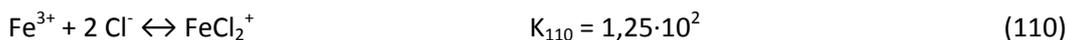
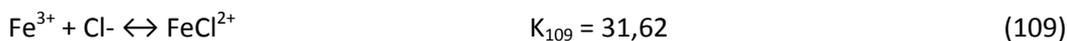
En la etapa de oxidación no sólo hay que considerar que el hierro se encuentra en su estado de oxidación (II), sino que el hierro se oxida a hierro (III). Por lo tanto, hay que considerar todas las reacciones en las que intervenga ese hierro (III).

#### 2.1.1.4.1 Reacciones químicas que intervienen en la oxidación

Como el hierro puede formar complejos iónicos tanto con aniones  $\text{OH}^-$  como con cloruros, hay que considerar ambos casos a la hora de plantear las reacciones químicas que intervienen en esta etapa de oxidación.

#### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $\text{OH}^-$



Reacciones y constantes de solubilidadReacción y constante en la formación de complejos iónicos con Cl<sup>-</sup>

## 2.1.1.4.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 66 y en la figura 137.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
[FeOH <sup>+</sup> ]	6,31E+03	6,31E+02	6,31E+01	6,31E+00	6,30E-01	2,00E-01	6,31E-02	6,31E-03
[Fe <sup>2+</sup> ]	2,00E+13	2,00E+11	2,00E+09	2,00E+07	1,99E+05	2,00E+04	2,00E+03	2,00E+01
[Fe(OH) <sub>2</sub> ]	5,01E-08							
[Fe(OH) <sub>3</sub> ]	2,00E-19	2,00E-18	2,00E-17	2,00E-16	2,00E-15	6,31E-15	2,00E-14	2,00E-13
[Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	7,94E-34	7,94E-32	7,94E-30	7,94E-28	7,94E-26	7,94E-25	7,94E-24	7,94E-22
[Fe <sup>3+</sup> ]	1,00E+05	1,00E+02	1,00E-01	1,00E-04	1,00E-07	3,16E-09	1,00E-10	1,00E-13
[FeOH <sup>2+</sup> ]	3,98E+02	3,98E+00	3,98E-02	3,98E-04	3,98E-06	3,98E-07	3,98E-08	3,98E-10
[Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	7,94E-03	7,94E-04	7,94E-05	7,94E-06	7,94E-07	2,51E-07	7,94E-08	7,94E-09
[Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ]	1,26E+07	1,26E+03	1,26E-01	1,26E-05	1,26E-09	1,26E-11	1,26E-13	1,26E-17
[FeCl <sup>2+</sup> ]	2,00E-03	2,00E-05	2,00E-07	2,00E-09	2,00E-11	2,00E-12	2,00E-13	2,00E-15
[FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	5,01E-12	5,01E-13	5,01E-14	5,01E-15	5,01E-16	1,58E-16	5,01E-17	5,01E-18
[FeCl <sub>3</sub> ]	1,26E-22							
[FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1,00E-33	1,00E-32	1,00E-31	1,00E-30	1,00E-29	3,16E-29	1,00E-28	1,00E-27
[Fe] total dis.	2,00E+13	2,00E+11	2,00E+09	2,00E+07	1,99E+05	2,00E+04	2,00E+03	2,00E+01

Tabla 66: Solubilidades máximas para especies de hierro en medio clorhídrico

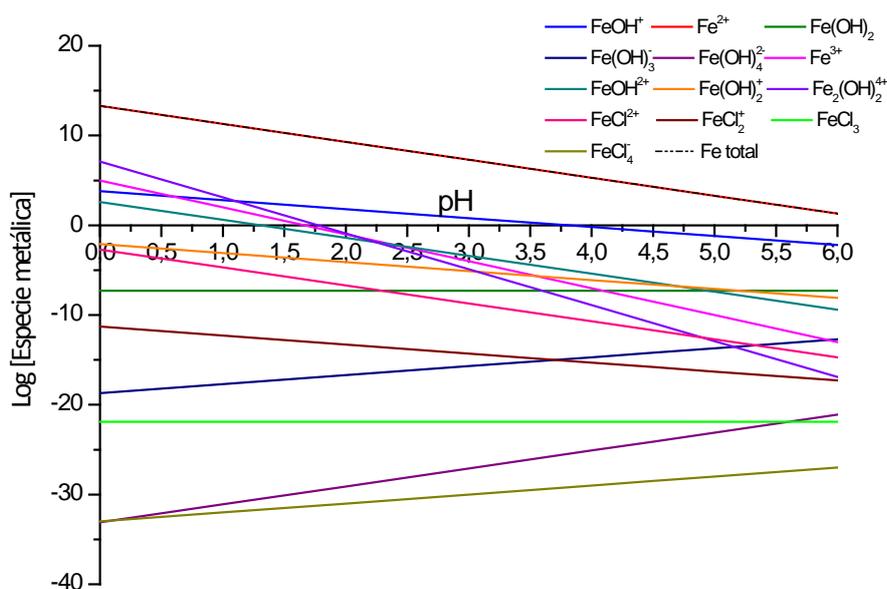


Figura 137: Solubilidades máximas para especies de hierro en medio clorhídrico

#### 2.1.1.4.3 Análisis de los resultados obtenidos

A pH bajos, además de las especies metálicas consideradas en el estudio teórico realizado para la lixiviación, hay que tener en cuenta la presencia de  $Fe^{3+}$  y de las especies generadas a partir de este catión,  $FeOH^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$  y  $Fe_2(OH)_2^{4+}$ , mediante las reacciones (105-107). Se debe considerar su presencia ya que a pH bajos las concentraciones de estas especies presentes en la lejía pueden alcanzar valores importantes.

A medida que aumenta el pH, la solubilidad de estas especies disminuye, provocando que las solubilidades de la lejía después de la oxidación sean prácticamente las mismas que las de la lejía obtenida en la lixiviación. Además de las especies citadas con anterioridad, también se forma  $Fe(OH)_3$ , aunque no está presente en la lejía porque precipita rápidamente mediante la reacción (108). En esta reacción se fundamenta la eliminación de hierro de la lejía mediante la oxidación. Se oxidan las especies de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  provocándose la formación de  $Fe(OH)_3$  y la consiguiente precipitación de esta sal.

Como el  $Fe^{3+}$  forma iones complejos con los cloruros, la composición de la lejía obtenida en la oxidación es similar a la descrita para el caso de la lejía sulfúrica, pero teniendo en

cuenta los siguientes iones complejos:  $\text{FeCl}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{FeCl}_4^-$ , mediante las reacciones (109-112).

La solubilidad del  $\text{FeCl}^{2+}$  y del  $\text{FeCl}_2^+$  es mayor para pH bajos, aunque para ninguno de los dos casos es significativa. En cambio, para el  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{FeCl}_4^-$ , la solubilidad aumenta al aumentar el pH, aunque los valores de esta solubilidad tampoco llegan a ser importantes.

#### 2.1.1.5 Estudio teórico sobre la oxidación del manganeso

Dado que ninguna especie de manganeso, excepto el manganeso (II), forma complejos iónicos con  $\text{OH}^-$  ni con  $\text{Cl}^-$ , las solubilidades máximas de las especies contenidas en la lejía obtenida en la etapa de oxidación son similares a las obtenidas al realizar el estudio teórico de la etapa de lixiviación.

#### 2.1.1.6 Estudio teórico sobre la oxidación del níquel

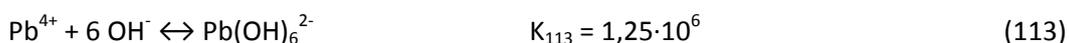
Como el níquel únicamente se puede encontrar como níquel (II), las solubilidades máximas de las especies formadas a partir de dicho níquel serán las mismas que las descritas en el estudio teórico de la etapa de lixiviación, ver Anexo I de esta Tesis Doctoral.

#### 2.1.1.7 Estudio teórico sobre la oxidación del plomo

##### 2.1.1.7.1 Reacciones químicas que intervienen en la oxidación

Como el plomo (IV) únicamente forma complejos iónicos con  $\text{OH}^-$ , las reacciones químicas que se deben considerar, además de las relacionadas con el plomo (II) y que ya se han descrito en el apartado correspondiente a la lixiviación son las siguientes.

##### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $\text{OH}^-$



##### Reacciones y constantes de solubilidad



## 2.1.1.7.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 67 y en la figura 138.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
$[\text{Pb}^{2+}]$	3,98E+13	3,98E+11	3,98E+09	3,98E+07	3,98E+05	3,98E+04	3,98E+03	3,98E+01
$[\text{PbOH}^+]$	6,31E+05	6,31E+04	6,31E+03	6,31E+02	6,31E+01	2,00E+01	6,31E+00	6,31E-01
$[\text{Pb}(\text{OH})_2]$	1,58E-29							
$[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$	5,01E-65	5,01E-64	5,01E-63	5,01E-62	5,01E-61	1,58E-60	5,01E-60	5,01E-59
$[\text{Pb}^{4+}]$	5,01E-37	5,01E-39	5,01E-41	5,01E-43	5,01E-45	5,01E-46	5,01E-47	5,01E-49
$[\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}]$	6,31E-115	6,31E-111	6,31E-107	6,31E-103	6,31E-99	6,31E-97	6,31E-95	6,31E-91
$[\text{PbSO}_4]$	1,00E-05							
$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}]$	6,31E-28	6,31E-26	6,31E-24	6,31E-22	6,31E-20	6,31E-19	6,31E-18	6,31E-16
<b>[Pb] total</b>	<b>3,98E+13</b>	<b>3,98E+11</b>	<b>3,98E+09</b>	<b>3,98E+07</b>	<b>3,98E+05</b>	<b>3,98E+04</b>	<b>3,99E+03</b>	<b>4,04E+01</b>

Tabla 67: Solubilidades máximas para especies de plomo en medio clorhídrico

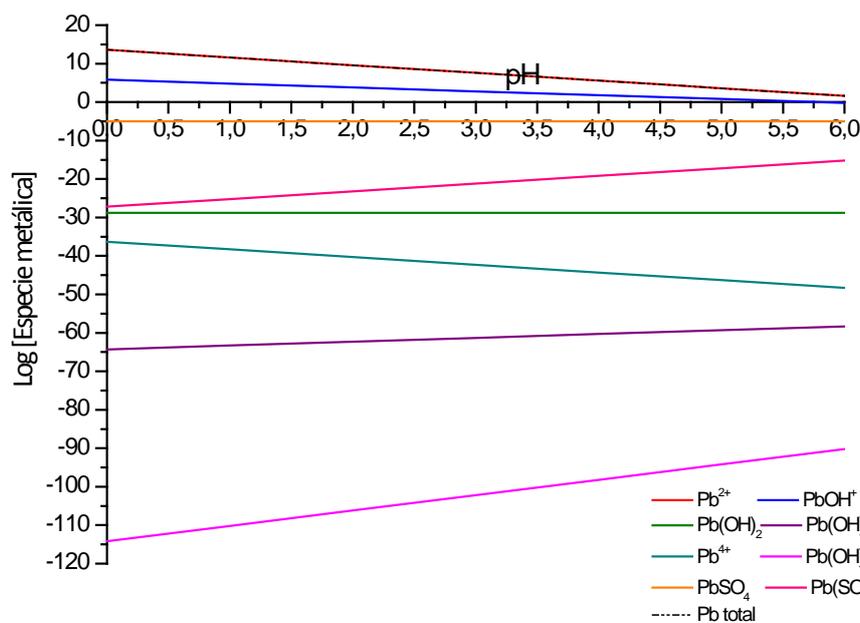


Figura 138: Solubilidades máximas para especies de plomo en medio clorhídrico

### 2.1.1.7.3 Análisis de los resultados obtenidos

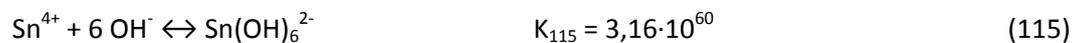
El comportamiento es muy similar al observado en las lejías de lixiviación ya que las solubilidades del  $\text{Pb}^{4+}$  y del único ión complejo que forma con  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ , mediante la reacción (113), son despreciables. Si bien es cierto que tiene lugar la formación de  $\text{Pb}(\text{OH})_4$ , una especie muy insoluble que precipita rápidamente siguiendo la reacción (114).

### 2.1.1.8 Estudio teórico sobre la oxidación del estaño

#### 2.1.1.8.1 Reacciones químicas que intervienen en la oxidación

Como el estaño (IV) únicamente forma complejos iónicos con  $\text{OH}^-$ , las reacciones químicas que se deben considerar, además de las relacionadas con el estaño (II) y que ya se han descrito en el apartado correspondiente a la lixiviación son las siguientes.

#### Reacciones y constantes de formación de complejos iónicos con $\text{OH}^-$



#### Reacciones y constantes de solubilidad



#### 2.1.1.8.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 68 y en la figura 139.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
[Sn <sup>2+</sup> ]	3,16E+01	3,16E-01	3,16E-03	3,16E-05	3,16E-07	3,16E-08	3,16E-09	3,16E-11
[SnOH <sup>+</sup> ]	6,31E-01	6,31E-02	6,31E-03	6,31E-04	6,31E-05	2,00E-05	6,31E-06	6,31E-07
[Sn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	2,51E-25	2,51E-24	2,51E-23	2,51E-22	2,51E-21	7,94E-21	2,51E-20	2,51E-19
[Sn <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> ]	2,51E-02	2,51E-04	2,51E-06	2,51E-08	2,51E-10	2,51E-11	2,51E-12	2,51E-14
[Sn <sup>4+</sup> ]	2,00E-08	2,00E-12	2,00E-16	2,00E-20	2,00E-24	2,00E-26	2,00E-28	2,00E-32
[Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ]	6,31E-32	6,31E-30	6,31E-28	6,31E-26	6,31E-24	6,31E-23	6,31E-22	6,31E-20
[Sn] total	<b>3,23E+01</b>	<b>3,80E-01</b>	<b>9,47E-03</b>	<b>6,63E-04</b>	<b>6,34E-05</b>	<b>2,00E-05</b>	<b>6,31E-06</b>	<b>6,31E-07</b>

Tabla 68: Solubilidades máximas para especies de estaño en medio clorhídrico

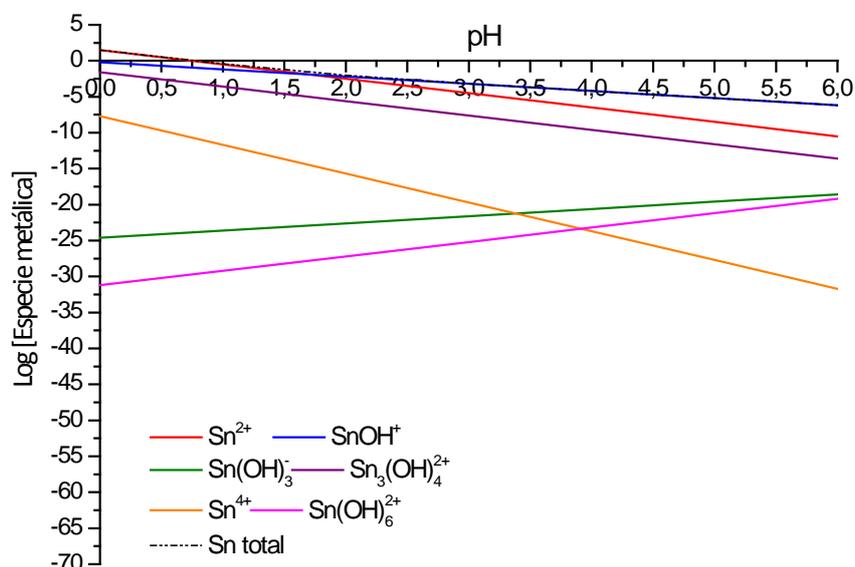


Figura 139: Solubilidades máximas para especies de estaño en medio clorhídrico

#### 2.1.1.8.3 Análisis de los resultados obtenidos

El comportamiento es muy similar al observado en las leñas de lixiviación ya que las solubilidades del Sn<sup>4+</sup> y del único ión complejo que forma con OH<sup>-</sup>, Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>, mediante la reacción (115), son despreciables. Si bien es cierto que tiene lugar la formación de Sn(OH)<sub>4</sub>, una especie muy insoluble que precipita rápidamente siguiendo la reacción (116).

## 2.1.1.9 Estudio teórico sobre la oxidación del zinc

Como el zinc únicamente puede estar presente en su estado de oxidación +2, las solubilidades máximas de las especies de zinc serán las mismas que las determinadas en el estudio teórico de la etapa de lixiviación

## 2.1.2 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada como agente oxidante

Una vez estudiada la influencia que ejerce el pH sobre la solubilidad máxima o precipitación de las diferentes especies presentes en la lejía después de la etapa de oxidación, es necesario estudiar cómo el pH afecta a la oxidación de dichas especies metálicas. Es preciso llevar a cabo este estudio porque en la etapa de oxidación se deben tener en consideración ambas reacciones: en primer lugar la especie metálica se debe oxidar para que, una vez oxidada, precipite en forma de hidróxido o similar.

## 2.1.2.1 Estudio de la oxidación del cadmio

El cadmio, como únicamente se puede encontrar como cadmio (II), no reacciona oxidándose.

## 2.1.2.2 Estudio de la oxidación del cromo

El cromo se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +3. Al entrar en contacto con agua oxigenada, el  $\text{Cr}^{2+}$  se oxida a  $\text{Cr}^{3+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (119):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^4} \quad \text{Ec. (1)}$$

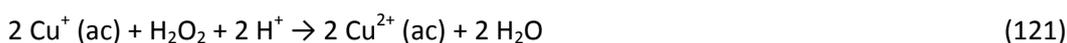
Modificando la ecuación (1):

$$\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^4} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (2)}$$

En la ecuación (2) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[\text{Cr}^{3+}]^2/[\text{Cr}^{2+}]^2$  aumenta.

### 2.1.2.3 Estudio de la oxidación del cobre

El cobre se puede encontrar tanto con estado de oxidación +1 como con estado de oxidación +2. Al entrar en contacto con agua oxigenada, el  $\text{Cu}^+$  se oxida a  $\text{Cu}^{2+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (121):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2} \quad \text{Ec. (3)}$$

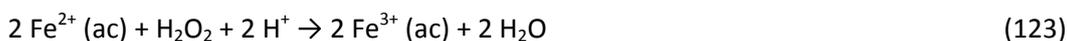
Modificando la ecuación (3):

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (4)}$$

En la ecuación (4) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$  aumenta.

#### 2.1.2.4 Estudio de la oxidación del hierro

El hierro se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +3. Al entrar en contacto con agua oxigenada, el  $Fe^{2+}$  se oxida a  $Fe^{3+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (123):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2 [H_2O_2] [H^+]^2} \quad Ec. (5)$$

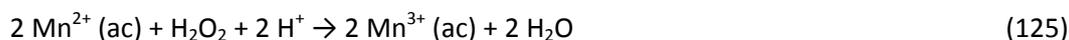
Modificando la ecuación (5):

$$\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2 [H_2O_2] [H^+]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad Ec. (6)$$

En la ecuación (6) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[Fe^{3+}]^2/[Fe^{2+}]^2$  aumenta.

#### 2.1.2.5 Estudio de la oxidación del manganeso

El manganeso se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +3. Al entrar en contacto con agua oxigenada, el  $Mn^{2+}$  se oxida a  $Mn^{3+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (125):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{3+}]^2}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2} \quad \text{Ec. (7)}$$

Modificando la ecuación (7):

$$\frac{[\text{Mn}^{3+}]^2}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (8)}$$

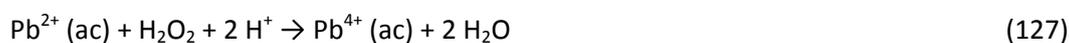
En la ecuación (8) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[\text{Mn}^{3+}]^2/[\text{Mn}^{2+}]^2$  aumenta.

#### 2.1.2.6 Estudio de la oxidación del níquel

Como el níquel únicamente se puede encontrar en su estado de oxidación +2, no se oxida al adicionar agua oxigenada a la lejía.

#### 2.1.2.7 Estudio de la oxidación del plomo

El plomo se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +4. Al entrar en contacto con agua oxigenada, el  $\text{Pb}^{2+}$  se oxida a  $\text{Pb}^{4+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (127):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2} \quad \text{Ec. (9)}$$

Modificando la ecuación (9):

$$\frac{[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (10)}$$

En la ecuación (10) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[\text{Pb}^{4+}]/[\text{Pb}^{2+}]$  aumenta.

#### 2.1.2.8 Estudio de la oxidación del estaño

El estaño se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +4. Al entrar en contacto con agua oxigenada, el  $\text{Sn}^{2+}$  se oxida a  $\text{Sn}^{4+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (129):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2} \quad \text{Ec. (11)}$$

Modificando la ecuación (11):

$$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (12)}$$

En la ecuación (12) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$  aumenta.

#### 2.1.2.9 Estudio de la oxidación del zinc

Como el zinc únicamente se puede encontrar en su estado de oxidación +2, cuando se adiciona el agua oxigenada a la lejía, éste no se oxida.

#### 2.1.3 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada y bióxido de manganeso como agentes oxidantes

Para el caso en el que se utiliza la mezcla agua oxigenada-bióxido de manganeso como agente oxidante es preciso realizar el mismo estudio teórico desarrollado en el apartado anterior para el caso en el que únicamente se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

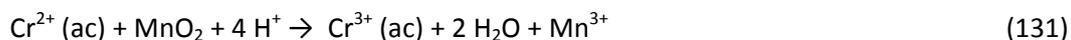
En este caso, se estudia la influencia que ejerce el pH sobre la oxidación provocada por el bióxido de manganeso para que al estudiar los resultados obtenidos junto con la información derivada del estudio de la oxidación con agua oxigenada, se pueda estimar el comportamiento de la oxidación en la que se utilizan peróxido de hidrógeno y bióxido de manganeso como agentes oxidantes.

##### 2.1.3.1 Estudio de la oxidación del cadmio

El cadmio no se oxida al entrar en contacto con la mezcla agua oxigenada-bióxido de manganeso porque únicamente se puede encontrar como cadmio (II).

##### 2.1.3.2 Estudio de la oxidación del cromo

El cromo se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +3. Al entrar en contacto con bióxido de manganeso, el  $Cr^{2+}$  se oxida a  $Cr^{3+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (131):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{H}^+]^4[\text{MnO}_2]} \quad \text{Ec. (13)}$$

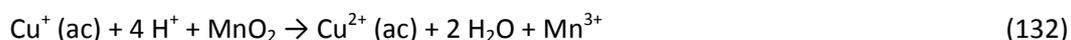
Modificando la ecuación (13):

$$\frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{H}^+]^4[\text{MnO}_2]} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (14)}$$

En la ecuación (14) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{Cr}^{2+}]$  aumenta. Este comportamiento es similar al descrito para el caso en el que únicamente se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Por lo tanto, todo parece indicar que la influencia del pH sobre la oxidación provocada por la adición de la mezcla agua oxigenada-bióxido de manganeso es similar a la descrita para los dos casos anteriores.

### 2.1.3.3 Estudio de la oxidación del cobre

El cobre se puede encontrar tanto con estado de oxidación +1 como con estado de oxidación +2. Al entrar en contacto con bióxido de manganeso, el  $\text{Cu}^+$  se oxida a  $\text{Cu}^{2+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (132):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu^{2+}][Mn^{3+}]}{[Cu^+][H^+]^4[MnO_2]} \quad \text{Ec. (15)}$$

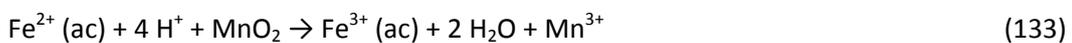
Modificando la ecuación (15):

$$\frac{[Cu^{2+}][Mn^{3+}]}{[Cu^+][H^+]^4[MnO_2]} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (16)}$$

En la ecuación (16) se puede observar, al igual que en el caso de la oxidación con peróxido de hidrógeno, cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$  aumenta. La influencia del pH sobre la oxidación en el caso en el que se utiliza la mezcla de bióxido de manganeso-agua oxigenada como agente oxidante será similar a la descrita para los casos anteriores.

#### 2.1.3.4 Estudio de la oxidación del hierro

El hierro se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +3. Al entrar en contacto con bióxido de manganeso, el  $Fe^{2+}$  se oxida a  $Fe^{3+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (133):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}][Mn^{3+}]}{[Fe^{2+}][H^+]^4[MnO_2]} \quad \text{Ec. (17)}$$

Modificando la ecuación (17):

$$\frac{[Fe^{3+}][Mn^{3+}]}{[Fe^{2+}][H^+]^4[MnO_2]} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (18)}$$

En la ecuación (18) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  aumenta. Como el comportamiento de la oxidación al variar el pH es similar que cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante, cabe esperar que la influencia que ejerce dicha variación del pH sobre la oxidación cuando se utiliza la mezcla de agentes oxidantes sea la similar a la descrita en los casos anteriores.

#### 2.1.3.5 Estudio de la oxidación del manganeso

Como la diferencia de potenciales estándares de oxidación del par  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  es mayor, -0,95 V, que la del par  $Mn^{3+}/MnO_2$ , -1,51 V, el manganeso (II) no se puede oxidar a manganeso (III) si únicamente se adiciona bióxido de manganeso.

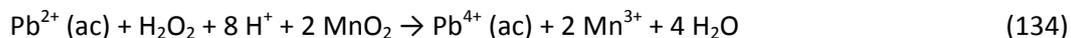
Por lo tanto, la influencia que el pH ejerce sobre la oxidación en el caso en el que se utiliza la mezcla de agentes oxidantes viene marcada por el comportamiento descrito para el caso en el que se utiliza peróxido de hidrógeno como único agente oxidante.

#### 2.1.3.6 Estudio de la oxidación del níquel

Como el níquel sólo se puede encontrar en su estado de oxidación +2, al adicionar agua oxigenada y bióxido de manganeso a la lejía, éste no se oxida.

#### 2.1.3.7 Estudio de la oxidación del plomo

El plomo se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +4. Al entrar en contacto con bióxido de manganeso, el  $Pb^{2+}$  se oxida a  $Pb^{4+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (134):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Pb}^{4+}][\text{Mn}^{3+}]^2}{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}^+]^8[\text{MnO}_2]^2} \quad \text{Ec. (21)}$$

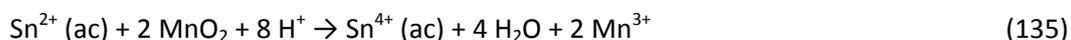
Modificando la ecuación (21):

$$\frac{[\text{Pb}^{4+}][\text{Mn}^{3+}]^2}{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}^+]^8[\text{MnO}_2]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (22)}$$

En la ecuación (22) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[\text{Pb}^{4+}]/[\text{Pb}^{2+}]$  aumenta. Como este comportamiento es similar al predicho para el caso en el que únicamente se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante, cabe esperar que la influencia que ejerce la variación del pH sobre la oxidación cuando se utiliza la mezcla de agentes oxidantes sea parecida a las descritas con anterioridad.

#### 2.1.3.8 Estudio de la oxidación del estaño

El estaño se puede encontrar tanto con estado de oxidación +2 como con estado de oxidación +4. Al entrar en contacto con bióxido de manganeso, el  $\text{Sn}^{2+}$  se oxida a  $\text{Sn}^{4+}$  mediante las siguientes reacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción (135):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}][Mn^{3+}]^2}{[Sn^{2+}][H^+]^8[MnO_2]^2} \quad \text{Ec. (23)}$$

Modificando la ecuación (23):

$$\frac{[Sn^{4+}][Mn^{3+}]^2}{[Sn^{2+}][H^+]^8[MnO_2]^2} = \exp \frac{(E^0 - E)nF}{RT} \quad \text{Ec. (24)}$$

En la ecuación (24) se puede observar cómo la oxidación se ve favorecida por pH bajos. Al disminuir el pH, aumenta la concentración de protones, por lo que el ratio  $[Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$  aumenta. Como este comportamiento es similar al predicho para el caso en el que únicamente se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante, cabe esperar que la influencia que ejerce la variación del pH sobre la oxidación cuando se utiliza la mezcla de agentes oxidantes sea parecida a las descritas con anterioridad.

#### 2.1.3.9 Estudio de la oxidación del zinc

Como el zinc únicamente puede estar presente en la lejía como zinc (II), al añadir la mezcla de agentes oxidantes, éste no se oxida.

## 2.2 OXIDACIÓN EN MEDIO SULFÚRICO

A pesar de que a la hora de resolver el sistema y estudiar la oxidación-precipitación de cada especie se consideraron las ecuaciones relacionadas con las reacciones químicas de todas las especies de manera simultánea, el análisis de resultados se realiza de manera independiente para cada una de las especies metálicas estudiadas.

## 2.2.1 Estudio del efecto del pH sobre las solubilidades máximas de las especies metálicas

### 2.2.1.1 Estudio teórico sobre la oxidación del cadmio

Tal y como sucede en el caso de la lixiviación en medio clorhídrico, como el cadmio no se oxida, las especies formadas y sus respectivas solubilidades máximas son exactamente las mismas que las recogidas en el estudio teórico de la etapa de lixiviación, Anexo I de esta Tesis Doctoral.

### 2.2.1.2 Estudio teórico sobre la oxidación del cromo

#### 2.2.1.2.1 Reacciones químicas que intervienen en la oxidación

Como ni el cromo (II) ni el cromo (III) forman complejos iónicos con aniones cloruro, la única diferencia existente entre los resultados obtenidos en medio clorhídrico y sulfúrico reside en la formación de sulfato de cromo (II).

#### 2.2.1.2.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 69 y en la figura 140.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
$[\text{Cr}^{2+}]$	1,00E+11	1,00E+09	1,00E+07	1,00E+05	1,00E+03	1,00E+02	1,00E+01	1,00E-01
$[\text{Cr}^{3+}]$	6,31E-73	6,31E-70	6,31E-67	6,31E-64	6,31E-61	2,00E-59	6,31E-58	6,31E-55
$[\text{CrOH}^{2+}]$	1,00E-76	1,00E-72	1,00E-68	1,00E-64	1,00E-60	1,00E-58	1,00E-56	1,00E-52
$[\text{Cr}(\text{OH})_2^+]$	6,31E-83	6,31E-78	6,31E-73	6,31E-68	6,31E-63	2,00E-60	6,31E-58	6,31E-53
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]$	6,31E-100	6,31E-93	6,31E-86	6,31E-79	6,31E-72	2,00E-68	6,31E-65	6,31E-58
$[\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}]$	1,00E-129	1,00E-120	1,00E-111	1,00E-102	1,00E-93	3,16E-89	1,00E-84	1,00E-75
$[\text{CrSO}_4]$	7,94E-10							
<b>[Cr] total</b>	<b>1,00E+11</b>	<b>1,00E+09</b>	<b>1,00E+07</b>	<b>1,00E+05</b>	<b>1,00E+03</b>	<b>1,00E+02</b>	<b>1,00E+01</b>	<b>1,00E-01</b>

Tabla 69: Solubilidades máximas para especies de cromo en medio sulfúrico

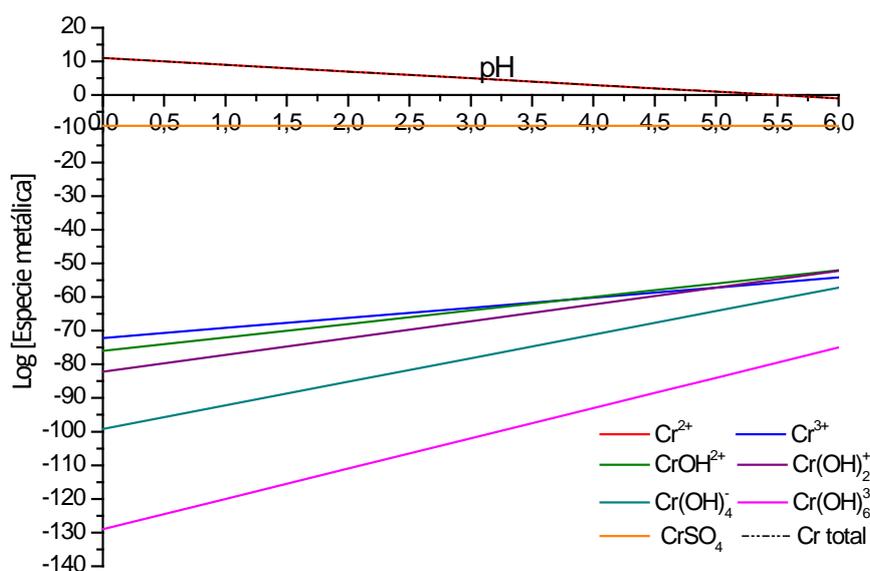


Figura 140: Solubilidades máximas para especies de cromo en medio sulfúrico

#### 2.2.1.2.3 Análisis de los resultados obtenidos

Como se puede observar en la tabla 69 y la figura 140, el comportamiento de las especies de cromo en medio sulfúrico es prácticamente el mismo que en medio clorhídrico. La única diferencia existente es la posible presencia de sulfato de cromo.

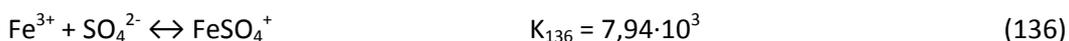
#### 2.2.1.3 Estudio teórico sobre la oxidación del cobre

Como en el estudio teórico realizado para la lixiviación del cobre ya se tiene en cuenta la presencia de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , las reacciones químicas que afectan a la solubilidad en la oxidación y los resultados obtenidos son los mismos que los recogidos en el Anexo I de esta Tesis Doctoral.

## 2.2.1.4 Estudio teórico sobre la oxidación del hierro

## 2.2.1.4.1 Reacciones químicas que intervienen en la oxidación

Como en medio sulfúrico no hay aniones cloruro con los cuales reaccione el hierro para formar complejos iónicos, el comportamiento del hierro en la oxidación en medio sulfúrico es similar a la descrita para medio clorhídrico, pero teniendo en cuenta que no se forman estos complejos iónicos y que se puede formar  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ .



## 2.2.1.4.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 70 y en la figura 141.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
$[\text{FeOH}^+]$	6,31E+03	6,31E+02	6,31E+01	6,31E+00	6,31E-01	2,00E-01	6,31E-02	6,31E-03
$[\text{Fe}^{2+}]$	2,00E+13	2,00E+11	2,00E+09	2,00E+07	2,00E+05	2,00E+04	2,00E+03	2,00E+01
$[\text{Fe}(\text{OH})_2]$	5,01E-08							
$[\text{Fe}(\text{OH})_3]$	2,00E-19	2,00E-18	2,00E-17	2,00E-16	2,00E-15	6,31E-15	2,00E-14	2,00E-13
$[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]$	7,94E-34	7,94E-32	7,94E-30	7,94E-28	7,94E-26	7,94E-25	7,94E-24	7,94E-22
$[\text{Fe}^{3+}]$	1,00E+05	1,00E+02	1,00E-01	1,00E-04	1,00E-07	3,16E-09	1,00E-10	1,00E-13
$[\text{FeOH}^{2+}]$	3,98E+02	3,98E+00	3,98E-02	3,98E-04	3,98E-06	3,98E-07	3,98E-08	3,98E-10
$[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$	7,94E-03	7,94E-04	7,94E-05	7,94E-06	7,94E-07	2,51E-07	7,94E-08	7,94E-09
$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}]$	1,26E+07	1,26E+03	1,26E-01	1,26E-05	1,26E-09	1,26E-11	1,26E-13	1,26E-17
$[\text{FeSO}_4]$	3,16E-13	3,16E-14	3,16E-15	3,16E-16	3,16E-17	1,00E-17	3,16E-18	3,16E-19
<b>[Fe] total</b>	<b>2,00E+13</b>	<b>2,00E+11</b>	<b>2,00E+09</b>	<b>2,00E+07</b>	<b>2,00E+05</b>	<b>2,00E+04</b>	<b>2,00E+03</b>	<b>2,00E+01</b>

Tabla 70: Solubilidades máximas para especies de hierro en medio sulfúrico

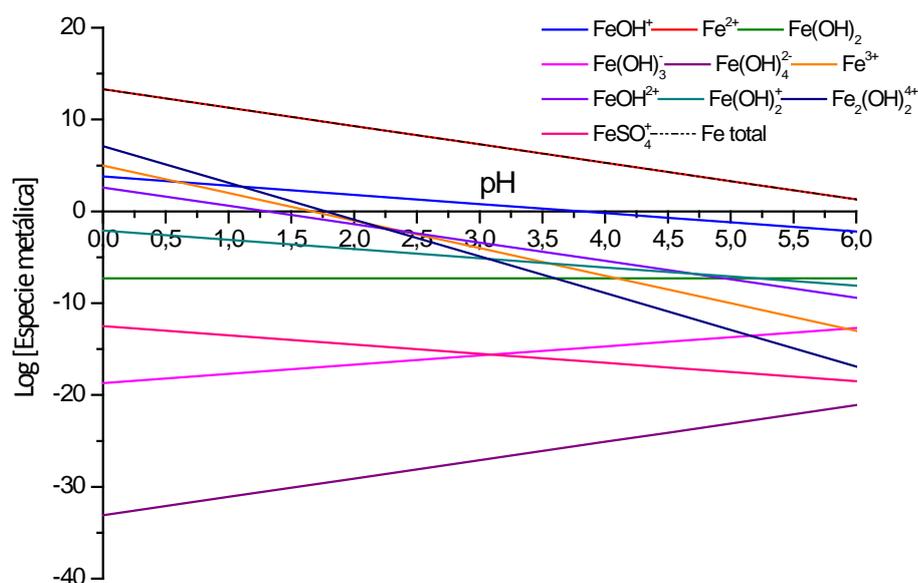


Figura 141: Solubilidades máximas para especies de hierro en medio sulfúrico

#### 2.2.1.4.3 Análisis de los resultados obtenidos

Como se puede observar en la tabla 70 y la figura 141, el comportamiento de las especies de hierro en medio sulfúrico es prácticamente el mismo que en medio clorhídrico. La única diferencia existente es la posible presencia del complejo iónico  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ , formado a través de la reacción (136).

#### 2.2.1.5 Estudio teórico sobre la oxidación del manganeso

Dado que ninguna especie de manganeso que no sea el  $\text{Mn}^{2+}$  forma iones complejos ni con  $\text{OH}^-$  ni con  $\text{SO}_4^{2-}$ , las solubilidades de las especies metálicas en la lejía obtenida en la oxidación son similares a las obtenidas al realizar los cálculos teóricos en las lejías de la lixiviación.

## 2.2.1.6 Estudio teórico sobre la oxidación del níquel

Como el níquel únicamente puede estar presente con estado de oxidación +2, las solubilidades de sus especies metálicas, así como las reacciones químicas mediante las cuales se forman, son idénticas a las reflejadas en el Anexo I de esta Tesis Doctoral, correspondiente al estudio teórico de la lixiviación.

## 2.2.1.7 Estudio teórico sobre la oxidación del plomo

## 2.2.1.7.1 Reacciones químicas que intervienen en la oxidación

Como en medio sulfúrico no hay aniones cloruro con los cuales reaccione el plomo para formar complejos iónicos, el comportamiento del plomo en la oxidación en medio sulfúrico es similar a la descrita para medio clorhídrico, pero teniendo en cuenta que no se forman estos complejos iónicos y que se pueden formar  $\text{PbSO}_4$  y  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ .

## 2.2.1.7.2 Resultados teóricos obtenidos

Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones se muestran en la tabla 71 y en la figura 142.

	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
$[\text{Pb}^{2+}]$	3,98E+13	3,98E+11	3,98E+09	3,98E+07	3,98E+05	3,98E+04	3,98E+03	3,98E+01
$[\text{PbOH}^+]$	6,31E+05	6,31E+04	6,31E+03	6,31E+02	6,31E+01	2,00E+01	6,31E+00	6,31E-01
$[\text{Pb}(\text{OH})_2]$	1,58E-29							
$[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$	5,01E-65	5,01E-64	5,01E-63	5,01E-62	5,01E-61	1,58E-60	5,01E-60	5,01E-59
$[\text{Pb}^{4+}]$	5,01E-37	5,01E-39	5,01E-41	5,01E-43	5,01E-45	5,01E-46	5,01E-47	5,01E-49
$[\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}]$	6,31E-115	6,31E-111	6,31E-107	6,31E-103	6,31E-99	6,31E-97	6,31E-95	6,31E-91
$[\text{PbSO}_4]$	1,00E-05							
$[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}]$	6,31E-28	6,31E-26	6,31E-24	6,31E-22	6,31E-20	6,31E-19	6,31E-18	6,31E-16
<b>[Pb] total</b>	<b>3,98E+13</b>	<b>3,98E+11</b>	<b>3,98E+09</b>	<b>3,98E+07</b>	<b>3,98E+05</b>	<b>3,98E+04</b>	<b>3,99E+03</b>	<b>4,04E+01</b>

Tabla 71: Solubilidades máximas para especies de plomo en medio sulfúrico

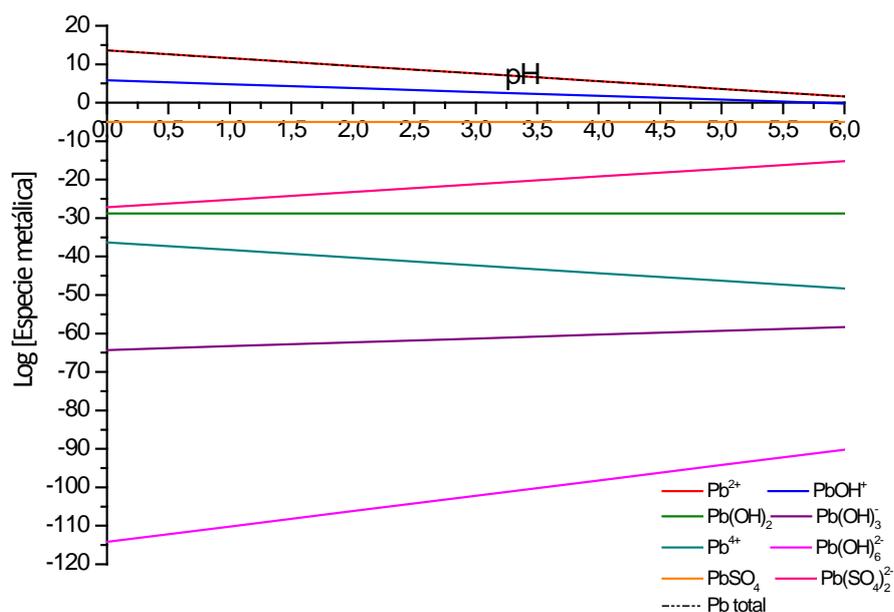


Figura 142: Solubilidades máximas para especies de plomo en medio sulfúrico

#### 2.2.1.7.3 Análisis de los resultados obtenidos

Como se puede observar en la tabla 71 y la figura 142, el comportamiento de las especies de plomo en medio sulfúrico es prácticamente el mismo que en medio clorhídrico. La única diferencia existente es la posible presencia de sulfato de plomo y del complejo iónico formado entre el plomo (II) y los iones  $SO_4^{2-}$ .

#### 2.2.1.8 Estudio teórico sobre la oxidación del estaño

Como el estaño (IV) no reacciona ni con los iones cloruro ni con los sulfato formando complejos iónicos, el comportamiento de las especies de estaño formadas en la etapa de oxidación es similar al descrito en el estudio teórico recogido en el Anexo I de esta Tesis Doctoral.

### 2.2.1.9 Estudio teórico sobre la oxidación del zinc

Como el zinc únicamente puede estar presente con estado de oxidación +2, las solubilidades de sus especies metálicas, así como las reacciones químicas mediante las cuales se forman, son idénticas a las reflejadas en el Anexo I de esta Tesis Doctoral, correspondiente al estudio teórico de la lixiviación.

### 2.2.2 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada como agente oxidante

Ni los cloruros ni los sulfatos intervienen de manera apreciable en la reacción de oxidación de las diferentes especies metálicas. Por ello, el estudio del efecto que tiene el pH sobre las reacciones de oxidación de las diversas especies no se ve afectado por el carácter de la lejía, clorhídrica o sulfúrica.

### 2.2.3 Estudio del efecto del pH sobre la reacción de oxidación utilizando agua oxigenada y bióxido de manganeso como agentes oxidantes

Al igual que en el caso anterior, ni los cloruros ni los sulfatos intervienen de manera apreciable en la reacción de oxidación de las diferentes especies metálicas. Por ello, el estudio del efecto que tiene el pH sobre las reacciones de oxidación de las diversas especies no se ve afectado por el carácter de la lejía, clorhídrica o sulfúrica.

## 3. CONCLUSIONES

La principal conclusión que se puede extraer del estudio teórico de la etapa de oxidación recogido en este Anexo II es que pH bajos favorecen notablemente las reacciones de oxidación de las diferentes especies metálicas, mientras que las reacciones de precipitación de las especies oxidadas se ven claramente favorecidas por pH elevados.

Dado que la etapa de oxidación combina las reacciones de oxidación y las de precipitación, sin las cuales la eliminación de las especies metálicas de la lejía no sería posible, en este estudio queda patente que es necesario llevar a cabo la etapa de oxidación con un pH

intermedio que permita que tanto las reacciones de oxidación como las de precipitación acontezcan.

Por lo tanto, este estudio teórico corrobora los resultados experimentales obtenidos en la etapa de oxidación en los que se refleja cómo el pH óptimo de oxidación es un pH intermedio, más concretamente con un valor de 4,5.

A pesar de que en medio clorhídrico se pueden formar algunos complejos iónicos entre ciertas especies metálicas y los aniones cloruro, la influencia que el pH ejerce sobre la oxidación es similar a la que se observa en medio sulfúrico.

# **ANEXO III: ESTUDIO TEÓRICO DE LA ETAPA DE CEMENTACIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 OBJETIVO DEL ESTUDIO TEÓRICO

El principal objetivo de este estudio teórico es la comprobación de que los resultados experimentales obtenidos en la etapa de cementación se corresponden con los predichos teóricamente a través de las ecuaciones relacionadas con la cementación y precipitación de las diferentes especies metálicas presentes en las lejías tratadas en esta etapa.

En la cementación, las especies metálicas se depositan sobre la superficie del polvo de zinc adicionado, eliminándose de la lejía por precipitación. Para que dicha deposición se produzca, las especies metálicas se reducen. Esta reducción acontece en función de su potencial de reducción. Cuanto mayor es este potencial, mayor es la tendencia de cada especie a reducirse. Estos potenciales de reducción se pueden calcular a partir de los potenciales estándares de reducción de cada especie, para los que se considera que la actividad es 1, y de las concentraciones en la lejía de las especies que intervienen en las reacciones de oxidación-reducción. Los potenciales de reducción estándares de las principales especies metálicas se recogen en la tabla 72.

Especie OX/RD	E <sup>0</sup> (V)
Cd <sup>2+</sup> / Cd <sup>0</sup>	-0,40
Cr <sup>3+</sup> / Cr <sup>2+</sup>	-0,41
Cr <sup>2+</sup> / Cr <sup>0</sup>	-0,91
Cu <sup>2+</sup> / Cu <sup>0</sup>	0,34
Cu <sup>+</sup> / Cu <sup>0</sup>	0,52
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	0,77
Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>0</sup>	-0,44
Mn <sup>3+</sup> / Mn <sup>2+</sup>	1,51
Mn <sup>2+</sup> / Mn <sup>0</sup>	-1,18
Ni <sup>2+</sup> / Ni <sup>0</sup>	-0,25
Pb <sup>4+</sup> / Pb <sup>2+</sup>	1,69
Pb <sup>2+</sup> / Pb <sup>0</sup>	-0,13
Sn <sup>4+</sup> / Sn <sup>2+</sup>	0,15
Sn <sup>2+</sup> / Sn <sup>0</sup>	-0,14
Zn <sup>2+</sup> / Zn <sup>0</sup>	-0,76

Tabla 72: Potenciales de reducción de cada especie metálica

## 1.2 DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO TEÓRICO

A diferencia del proceso seguido tanto en el estudio teórico de la etapa de lixiviación como en la de oxidación, en este estudio teórico no se tienen en consideración las solubilidades máximas de las diferentes especies en la lejía. En este caso se pretende determinar si la reducción y posterior precipitación de las especies metálicas presentes en la lejía es posible. Para ello, se determina la diferencia de potencial existente entre el potencial de reducción de la especie metálica y el del agente cementante utilizado, en este caso polvo de zinc. Si dicha diferencia de potencial es positiva, la reducción o cementación (se considera cementación si el estado de oxidación de la especie formada es 0) puede tener lugar. Si, por el contrario, la diferencia de potenciales es negativa, es electroquímicamente imposible que dicha reducción-cementación acontezca.

Como que la reducción-cementación tenga lugar no depende exclusivamente de los potenciales estándares de reducción sino que además depende de las concentraciones de

las especies que intervienen en las reacciones REDOX, se determinarán teóricamente las concentraciones para las cuales se puede llevar a cabo la reducción-cementación de cada especie metálica estudiada.

Se considera que la concentración de zinc en la lejía es la que se ha determinado experimentalmente para el caso de la cementación en medio clorhídrico, ya que es la concentración máxima de zinc entre las diferentes lejías estudiadas. Por lo tanto, si para esta concentración de zinc máxima no se produce la reducción-cementación, no se producirá para ninguna de las otras concentraciones de zinc.

Otra consideración que se tiene en cuenta es que las concentraciones de todas las especies puras presentes en la lejía es 1 M.

## 2. ESTUDIO TEÓRICO DE LA CEMENTACIÓN

A continuación se recoge el estudio de la cementación para cada una de las especies metálicas estudiadas. Los resultados que se obtienen no son función del tipo de lejía que se utiliza. Por lo tanto, los resultados derivados de esta estimación teórica son similares para lejías clorhídricas y para lejías sulfúricas.

### 2.1 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL CADMIO

#### 2.1.1 Reacciones de reducción-cementación



#### 2.1.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta las reacciones mediante las cuales tiene lugar la cementación del cadmio, reacciones (137) y (138), y sus respectivos potenciales estándares de reducción,

ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar global de la reacción de reducción, ver reacción (139), siendo éste de +0,26 V.

La concentración límite para la que se produce la reducción-cementación es aquella para la cual el incremento de potenciales de reducción es cero. Por lo tanto, según la ecuación de Nernst aplicada a la reacción (139), ver ecuación (25), se puede determinar la concentración de cadmio límite.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cd^{2+}]} \quad \text{Ec. (25)}$$

Realizando los cálculos a temperatura ambiente y teniendo en cuenta que n es el número de electrones intercambiados, en este caso 2, que F equivale a 96500 C/mol y que la concentración de zinc es de 58,968 g/L, aproximadamente 0,902 M, se puede despejar la concentración de  $Cd^{2+}$  siendo esta de  $6,01 \cdot 10^{-11}$  M, unos  $3,93 \cdot 10^{-8}$  ppm.

Para concentraciones mayores a este valor, el incremento del potencial de reducción de la reacción global es positivo. Por lo tanto, la reducción para concentraciones superiores a  $3,93 \cdot 10^{-8}$  ppm tiene lugar. Para concentraciones inferiores a este valor, el incremento del potencial de reducción es negativo, por lo que la reducción no es electroquímicamente posible.

Según lo observado experimentalmente, la concentración de cadmio presente en la lejía oscila entre 140-155 ppm, para los diferentes tipos de lejía. Por lo que en todos los casos la concentración de cadmio es superior a la determinada como concentración límite. Por ello, la reducción del cadmio y su consiguiente cementación puede tener lugar bajo las condiciones en las que se desarrolla la etapa de cementación.

## 2.2 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL CROMO

### 2.2.1 Reacciones de reducción-cementación



### 2.2.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta las reacciones mediante las cuales tiene lugar la reducción de cromo (III) a cromo (II), reacciones (137) y (140), y sus respectivos potenciales estándares de reducción, ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar de la reacción de reducción global, ver reacción (141), siendo éste de +0,25 V. Las reacciones a través de las cuales transcurre la cementación del cromo, reacciones (137) y (142), y sus potenciales de reducción estándar se determina el potencial de reducción estándar de la reacción global, ver reacción (143), siendo éste de -0,15 V.

En este caso, hay que considerar de manera independiente la reducción de cromo (III) a cromo (II) y la reducción-cementación de cromo (II) a cromo (0). En el primero, como la concentración de cromo (II) no se puede considerar que es igual a 1, únicamente se puede calcular un ratio  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  en función del cual la reducción puede o no tener lugar. En cambio, en el caso de la reducción-cementación del cromo (II) se puede, al igual que en lo realizado para el cadmio, determinar una concentración de cromo (II) límite que determine para qué concentraciones de cromo (II) la reducción tiene lugar y para cuáles no.

Aplicando la ecuación de Nernst sobre la reacción (141), ver la ecuación (26), se puede determinar dicho rango de concentraciones.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cr^{2+}]^2 [Zn^{2+}]}{[Cr^{3+}]^2} \quad \text{Ec. (26)}$$

Considerando que la concentración de zinc (II) es aproximadamente 0,902 M, se puede determinar que dicho ratio límite será  $[Cr^{2+}]^2/[Cr^{3+}]^2 = 7,64 \cdot 10^{11}$ . Por lo tanto, para relaciones superiores a este valor la reducción no tiene lugar, y para relaciones inferiores al mismo, puede acontecer la reducción de cromo (III) a cromo (II).

Si se considera que esta primera reducción tiene lugar, para que la reducción-cementación de cromo (II) a cromo (0) acontezca se debe cumplir la ecuación (27), obtenida al aplicar la ecuación de Nernst sobre la reacción (143).

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cr^{2+}]} \quad \text{Ec. (27)}$$

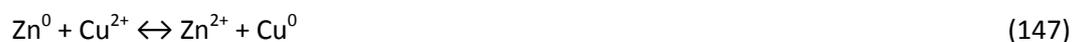
A través de esta ecuación se determina que la concentración límite de cromo (II) es de  $1,07 \cdot 10^5$  M, aproximadamente  $5,58 \cdot 10^9$  ppm. Para valores superiores a este valor sí tiene lugar la reducción-cementación, mientras que para valores inferiores no se reduce-cementa. Por lo tanto, como la concentración de cromo (II) en la lejía es de aproximadamente 1 ppm, la reducción-cementación del cromo no tiene lugar bajo las condiciones de operación utilizadas en la etapa de cementación.

Esto explica el hecho de que en la etapa de cementación no se logre eliminar una cantidad significativa del cromo presente en la lejía.

## 2.3 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL COBRE

### 2.3.1 Reacciones de reducción-cementación





### 2.3.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta las reacciones mediante las cuales tiene lugar la cementación de cobre (I) y cobre (II), reacciones (137) y (144) y reacciones (137) y (146) respectivamente, y sus potenciales estándares de reducción, ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar de la reacción de reducción global, ver reacciones (145) y (147), siendo éstos de +1,10 V y +1,28 V respectivamente.

En este caso, hay que ver si se produce tanto la reducción-cementación del cobre (II) como la del cobre (I). En ambas se puede calcular, considerando que las concentraciones de las especies puras es 1, la concentración límite que indica si la reducción-cementación tiene lugar o no.

Aplicando la ecuación de Nernst sobre la reacción (145), ver la ecuación (28), se puede determinar dicho rango de concentraciones.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} \quad \text{Ec. (28)}$$

Considerando que la concentración de zinc (II) es aproximadamente 0,902 M, la concentración límite de cobre (I) es de  $2,42 \cdot 10^{-22}$  M o, lo que es lo mismo, de unos  $1,54 \cdot 10^{17}$  ppm. Para concentraciones inferiores a esta, la reducción-cementación del cobre (I) tiene lugar, mientras que para concentraciones mayores, la reducción-cementación no es viable desde un punto de vista electroquímico. Como la concentración de cobre en la lejía es de 1-2 ppm, si este cobre fuera cobre (I), la reducción-cementación no se llevaría a cabo.

Realizando el mismo estudio para la reducción-cementación del cobre (II), se obtiene la ecuación (29) al aplicar la ecuación de Nernst sobre la reacción (147).

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \text{Ec. (29)}$$

A través de esta ecuación se determina que la concentración límite de cobre (II) es de  $5,57 \cdot 10^{-38}$  M, aproximadamente  $3,66 \cdot 10^{-36}$  ppm. Para valores superiores a este valor sí tiene lugar la reducción-cementación, mientras que para valores inferiores no se reduce-cementa. Por lo tanto, si todo el cobre presente en la lejía se encontrara como cobre (II), su concentración sería de, aproximadamente, 1-2 ppm. Bajo esas condiciones, la reducción-cementación del cobre tendría lugar.

Por lo tanto, la reducción-cementación de cobre, estando presente en la lejía en las citadas concentraciones, únicamente es factible si dicho cobre se encuentra en su estado de oxidación +2.

## 2.4 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL HIERRO

### 2.4.1 Reacciones de reducción-cementación



### 2.4.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta la reacción mediante la cual tiene lugar la reducción de hierro (III) a hierro (II), reacciones (137) y (148), y sus potenciales estándares de reducción, ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar de la reacción de reducción global, ver reacción

(149), siendo éste de +1,53 V. En el caso de la cementación del hierro, reacciones (137) y (150), y sus potenciales de reducción se determina el potencial de reducción estándar de la reacción global, ver reacción (151), que es de +0,32 V.

En este caso, al igual que en el del cromo, hay que considerar de manera independiente la reducción de hierro (III) a hierro (II) y la reducción-cementación de hierro (II) a hierro (0). En la primera, como la concentración de hierro (II) no se puede considerar que es igual a 1, únicamente se puede calcular un ratio  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  en función del cual la reducción puede o no tener lugar. En cambio, en el caso de la reducción-cementación del hierro (II), se puede determinar una concentración de hierro (II) límite que determine para qué concentraciones de hierro (II) la reducción tiene lugar y para cuáles no.

Aplicando la ecuación de Nernst sobre la reacción (149), ver la ecuación (30), se puede determinar dicho rango de concentraciones.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{2+}]^2 [Zn^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2} \quad \text{Ec. (30)}$$

Considerando que la concentración de zinc (II) es aproximadamente 0,902 M, se puede determinar que dicho ratio límite es  $[Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]^2 = 6,40 \cdot 10^{51}$ . Por lo tanto, para relaciones superiores a este valor la reducción no tiene lugar, y para relaciones inferiores al mismo, puede acontecer la reducción de hierro (III) a hierro (II).

Si se considera que esta primera reducción tiene lugar, para que la reducción-cementación de hierro (II) a hierro (0) acontezca, se debe cumplir la ecuación (31), obtenida al aplicar la ecuación de Nernst sobre la reacción (151).

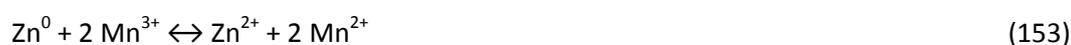
$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{Ec. (31)}$$

A través de esta ecuación se determina que la concentración límite de hierro (II) es de  $1,34 \cdot 10^{-11}$  M, aproximadamente  $7,48 \cdot 10^{-7}$  ppm. Para valores superiores a este valor sí tiene lugar la reducción-cementación, mientras que para valores inferiores no se reduce-

cementa. Por lo tanto, como la concentración de hierro (II) en la lejía oscila entre 0,3-0,7 ppm, la reducción-cementación del hierro puede acontecer bajo las condiciones indicadas.

## 2.5 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL MANGANESO

### 2.5.1 Reacciones de reducción-cementación



### 2.5.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta la reacción mediante la cual tiene lugar la reducción de manganeso (III) a manganeso (II), reacciones (137) y (152), y sus potenciales estándares de reducción, ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar de la reacción de reducción global, ver reacción (153), siendo éste de +2,27 V. En el caso de la cementación del manganeso, reacciones (137) y (154), se determina el potencial de reducción estándar de la reacción global, ver reacción (155), que es de -0,42 V.

En este caso, al igual que en el del hierro, hay que considerar de manera independiente la reducción de manganeso (III) a manganeso (II) y la reducción-cementación de manganeso (II) a manganeso (0). En la primera, como la concentración de manganeso (II) no se puede considerar que es igual a 1, únicamente se puede calcular un ratio  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  en función del cual la reducción puede o no tener lugar. En cambio, en el caso de la reducción-cementación del manganeso (II), se puede determinar una concentración de manganeso (II) límite que determine para qué concentraciones de manganeso (II) la reducción tiene lugar y para cuales no.

Aplicando la ecuación de Nernst sobre la reacción (152), ver la ecuación (32), se puede determinar dicho rango de concentraciones.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Mn^{2+}]^2 [Zn^{2+}]}{[Mn^{3+}]^2} \quad \text{Ec. (32)}$$

Considerando que la concentración de zinc (II) es aproximadamente 0,902 M, se puede determinar que dicho ratio límite es  $[Mn^{2+}]^2/[Mn^{3+}]^2 = 6,94 \cdot 10^{76}$ . Por lo tanto, para relaciones superiores a este valor la reducción no tiene lugar, y para relaciones inferiores al mismo, puede acontecer la reducción de manganeso (III) a manganeso (II).

Si se considera que esta primera reducción tiene lugar, para que la reducción-cementación de manganeso (II) a manganeso (0) acontezca, se debe cumplir la ecuación (33), obtenida al aplicar la ecuación de Nernst sobre la reacción (155).

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Mn^{2+}]} \quad \text{Ec. (33)}$$

A través de esta ecuación se determina que la concentración límite de manganeso (II) es de  $1,47 \cdot 10^{14}$  M, aproximadamente  $8,07 \cdot 10^{12}$  ppm. Para valores superiores a este valor, sí tiene lugar la reducción-cementación, mientras que para valores inferiores, no se reduce-cementa. Por lo tanto, como la concentración de manganeso (II) en la lejía oscila entre 32-178 ppm, la reducción-cementación del manganeso no es viable desde un punto de vista electroquímico bajo las condiciones de operación utilizadas.

Este hecho explica los resultados obtenidos experimentalmente en los que se observa que la eliminación de manganeso a través de la etapa de cementación es prácticamente despreciable.

## 2.6 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL NÍQUEL

### 2.6.1 Reacciones de reducción-cementación



### 2.6.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta las reacciones mediante las cuales tiene lugar la cementación del níquel, reacciones (137) y (156), y sus respectivos potenciales estándares de reducción, ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar de la reacción de reducción global, ver reacción (157), siendo éste de +0,51 V.

La concentración límite para la que se produce la reducción-cementación es aquella para la cual el incremento de potenciales de reducción es cero. Por lo tanto, según la ecuación de Nernst aplicada a la reacción (157), ver ecuación (34), se puede determinar la concentración de níquel límite.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} \quad \text{Ec. (34)}$$

Realizando los cálculos correspondientes, se determina que la concentración límite de níquel (II) es de  $5,04 \cdot 10^{-18}$  M, lo que equivale a unos  $2,95 \cdot 10^{-13}$  ppm. Para concentraciones mayores a este valor, la reducción-cementación es viable, mientras que para valores inferiores, la reducción-cementación del níquel (II) es electroquímicamente inviable. Como la concentración de níquel en la lejía es de aproximadamente 1 ppm, la reducción-cementación del níquel puede acontecer bajo las condiciones estudiadas.

## 2.7 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL PLOMO

### 2.7.1 Reacciones de reducción-cementación



### 2.7.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta la reacción mediante la cual tiene lugar la reducción de plomo (IV) a plomo (II), reacciones (137) y (158), y sus potenciales estándares de reducción, ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar de la reacción de reducción global, ver reacción (159), siendo éste de +2,45 V. En el caso de la cementación del plomo, reacciones (137) y (160), y sus potenciales de reducción se determina el potencial de reducción estándar de la reacción global, ver reacción (161), que es de +0,63 V.

En este caso hay que considerar de manera independiente la reducción de plomo (IV) a plomo (II) y la reducción-cementación de plomo (II) a plomo (0). En la primera, como la concentración de plomo (IV) no se puede considerar que es igual a 1, únicamente se puede calcular un ratio  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$  en función del cual la reducción puede o no tener lugar. En cambio, en el caso de la reducción-cementación del plomo (II), se puede determinar una concentración de plomo (II) límite que determine para qué concentraciones de plomo (II) la reducción tiene lugar y para cuales no.

Aplicando la ecuación de Nernst sobre la reacción (159), ver la ecuación (35), se puede determinar dicho rango de concentraciones.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Pb^{2+}] [Zn^{2+}]}{[Pb^{4+}]} \quad \text{Ec. (35)}$$

Considerando que la concentración de zinc (II) es aproximadamente 0,902 M, se puede determinar que dicho ratio límite es  $[Pb^{2+}]/[Pb^{4+}] = 8,52 \cdot 10^{82}$ . Por lo tanto, para relaciones superiores a este valor la reducción no tiene lugar, y para relaciones inferiores al mismo, puede acontecer la reducción de plomo (IV) a plomo (II).

Si se considera que esta primera reducción tiene lugar, para que la reducción-cementación de plomo (II) a plomo (0) acontezca, se debe cumplir la ecuación (36), obtenida al aplicar la ecuación de Nernst sobre la reacción (161).

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Pb^{2+}]} \quad \text{Ec. (36)}$$

A través de esta ecuación se determina que la concentración límite de plomo (II) es de  $4,41 \cdot 10^{-22}$  M, aproximadamente  $9,14 \cdot 10^{-17}$  ppm. Para valores superiores a este valor, sí tiene lugar la reducción-cementación, mientras que para valores inferiores, no se reduce-cementa. Por lo tanto, como la concentración de plomo en la lejía oscila entre 11-1077 ppm, la reducción-cementación del plomo es electroquímicamente viable.

## 2.8 ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DEL ESTAÑO

### 2.8.1 Reacciones de reducción-cementación





### 2.8.2 Análisis y discusión

Teniendo en cuenta la reacción mediante la cual tiene lugar la reducción de estaño (IV) a estaño (II), reacciones (137) y (162), y sus potenciales estándares de reducción, ver tabla 72, se puede determinar el potencial estándar de la reacción de reducción global, ver reacción (163), siendo éste de +0,91 V. En el caso de la cementación del estaño, reacciones (137) y (164), y sus potenciales de reducción se determina el potencial de reducción estándar de la reacción global, ver reacción (165), que es de +0,62 V.

En este caso hay que considerar de manera independiente la reducción de estaño (IV) a estaño (II) y la reducción-cementación de estaño (II) a estaño (0). En la primera, como la concentración de estaño (IV) no se puede considerar que es igual a 1, únicamente se puede calcular un ratio  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  en función del cual la reducción puede o no tener lugar. En cambio, en el caso de la reducción-cementación del estaño (II), se puede determinar una concentración de estaño (II) límite que determine para qué concentraciones de estaño (II) la reducción tiene lugar y para cuáles no.

Aplicando la ecuación de Nernst sobre la reacción (163), ver la ecuación (37), se puede determinar dicho rango de concentraciones.

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \text{Ec. (37)}$$

Considerando que la concentración de zinc (II) es aproximadamente 0,902 M, se puede determinar que dicho ratio límite es  $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}] = 6,78 \cdot 10^{30}$ . Por lo tanto, para relaciones superiores a este valor la reducción no tiene lugar, y para relaciones inferiores al mismo, puede acontecer la reducción de estaño (IV) a estaño (II).

Si se considera que esta primera reducción tiene lugar, para que la reducción-cementación de estaño (II) a estaño (0) acontezca, se debe cumplir la ecuación (38), obtenida al aplicar la ecuación de Nernst sobre la reacción (165).

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Sn^{2+}]} \quad \text{Ec. (38)}$$

A través de esta ecuación se determina que la concentración límite de estaño (II) es de  $9,52 \cdot 10^{-22}$  M, aproximadamente  $1,13 \cdot 10^{-16}$  ppm. Para valores superiores a este valor, sí tiene lugar la reducción-cementación, mientras que para valores inferiores, no se reduce-cementa. Por lo tanto, como la concentración de estaño en la lejía oscila entre 18-34 ppm, la reducción-cementación del estaño es electroquímicamente viable.

### 3. CONCLUSIONES

La conclusión principal que se puede extraer de este estudio teórico de la etapa de cementación es que para algunas especies metálicas su eliminación mediante esta etapa de purificación es electroquímicamente inviable.

Este es el caso de especies como el cromo o el manganeso. En ambos casos la etapa de reducción, de cromo (III) y manganeso (IV) a cromo (II) y manganeso (II) respectivamente, puede ser factible, pero las correspondientes etapas de cementación, etapas de reducción desde cromo (II) y manganeso (II) a sus respectivos estados metálicos, no es posible, ya que la diferencia de potenciales de reducción, en las condiciones de operación utilizadas, así lo indica.

Estos problemas a la hora de eliminar manganeso y cromo se corresponden con los observados al estudiar los resultados obtenidos experimentalmente en los ensayos en los que se basa esta Tesis Doctoral. Ya que, una vez sometidas las lejías a las diferentes etapas de purificación, las principales impurezas metálicas presentes en la misma, tanto en el caso de lejías clorhídricas como de lejías sulfúricas, son el manganeso y el cromo.

# **ANEXO IV: ESTUDIO DE MERCADO PARA EL ÓXIDO DE ZINC Y EL ZINC ELECTROLÍTICO**



## 1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio es estimar la demanda existente de los dos productos de zinc con mayor salida comercial: el zinc metálico y el óxido de zinc.

Una vez determinada aproximadamente la demanda de estos compuestos, se puede determinar el porcentaje de dicha demanda que cubriría una hipotética producción mediante el proceso correspondiente, descrito en el Capítulo III de esta Tesis Doctoral, a partir de la producción de óxido Waelz u óxido Waelz doblemente lixiviado obtenida en la planta de Befesa Zinc – ASER S. A. situada en Asúa-Erandio (Bizkaia).

## 2. ESTUDIO DE MERCADO PARA EL ZINC ELECTROLÍTICO

### 2.1 INTRODUCCIÓN

El zinc metálico es la forma de zinc más utilizada a nivel mundial. La aplicación más extendida del zinc metálico es en los procesos de galvanizado, representando el 47 % del consumo de zinc a nivel mundial **[RW26]**. En este estudio se realiza una estimación del consumo mundial, europeo y nacional de zinc electrolítico con el fin de determinar qué porcentaje de dicho consumo se podría cubrir mediante la aplicación del proceso de obtención de zinc electrolítico propuesto en el Capítulo III de esta Tesis Doctoral. Para realizar este estudio se ha supuesto que toda la producción anual de óxido Waelz doblemente lixiviado de la planta de Befesa Zinc – ASER S. A. se utiliza para alimentar el proceso electrolítica de zinc.

### 2.2 ESTIMACIÓN DEL CONSUMO DE ZINC ELECTROLÍTICO A NIVEL NACIONAL, EUROPEO Y MUNDIAL

#### 2.2.1 ESTIMACIÓN DEL CONSUMO DE ZINC ELECTROLÍTICO A NIVEL MUNDIAL

El consumo anual de zinc a nivel mundial es aproximadamente de 12 millones de toneladas **[RW27]**. Como se ha comentado con anterioridad, el consumo de zinc electrolítico

representa un 47 % de este consumo total. Por lo tanto, el consumo anual de zinc electrolítico a nivel mundial se puede estimar en torno a unas 5,64 millones de toneladas.

### 2.2.2 ESTIMACIÓN DEL CONSUMO DE ZINC ELECTROLÍTICO A NIVEL EUROPEO

A nivel europeo anualmente se consumen unas 2,91 millones de toneladas (estimación realizada a partir de los datos recogidos en [RW28]) de zinc. Considerando que el 47 % de este zinc es zinc producido electrolíticamente, se puede estimar que la producción de zinc electrolítico a nivel europeo es de unas 1,37 millones de toneladas cada año.

### 2.2.3 ESTIMACIÓN DEL CONSUMO DE ZINC ELECTROLÍTICO A NIVEL NACIONAL

A nivel nacional, ante la falta de datos globales, se considera que la producción a nivel nacional se corresponde prácticamente con la producción de la compañía más destacada en lo que a producción de zinc electrolítico se refiere, Asturiana de Zinc S. A. La producción anual de la principal planta de esta compañía, situada en San Juan de Nierva (Asturias), es de unas 460000 toneladas [RW29].

## 2.3 CONCLUSIONES

Considerando que la producción anual de óxido Waelz doblemente lixiviado en la planta de Befesa Zinc – ASER S. A. situada en Asúa-Erandio (Bizkaia) es de unas 55000 toneladas, y que el contenido medio de zinc en el OWDL es del 65 %, en el óxido Waelz doblemente lixiviado producido a lo largo de un año hay contenidas unas 35750 toneladas de zinc.

Si toda la producción de óxido Waelz doblemente lixiviado de la citada planta se alimentara al proceso hidrometalúrgico para la producción electrolítica de zinc, teniendo en cuenta que por cada tonelada de OWDL alimentada al proceso se generan unos 210 kg de zinc metálico, se lograría una producción anual de aproximadamente 11550 toneladas de zinc electrolítico.

Dicha producción de zinc electrolítico representa un 2,51 % del zinc electrolítico consumido en la actualidad a nivel estatal. El porcentaje que representa esta producción con respecto al consumo europeo y mundial baja hasta un 0,84 % y un 0,20 % respectivamente.

Dado que la producción de zinc metálico a partir de toda la producción anual de la planta de Befesa Zinc – ASER S. A. es muy pequeña con respecto a los consumos a nivel nacional, europeo y mundial, no cabe esperar que se planteen grandes dificultades a la hora de hacerse con esta cuota de mercado.

### 3. ESTUDIO DE MERCADO PARA EL ÓXIDO DE ZINC

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio, al igual que en el caso del zinc metálico, es estimar la demanda de óxido de zinc que existe en el sector que representa el mayor consumo de este producto, el sector del caucho, en el que se consume cerca del 50 % [Porter, 1991] de óxido de zinc consumido a nivel mundial.

Para determinar qué porcentaje del mercado autonómico, estatal y europeo representaría la producción de una hipotética planta industrial de óxido de zinc que siguiera el proceso descrito en el Capítulo III de esta Tesis Doctoral, se ha considerado que a dicho proceso se alimenta el 100 % de la producción anual de óxido Waelz de la planta que Befesa Zinc – ASER S. A. dispone en Asúa-Erandio (Bizkaia).

El óxido de zinc se utiliza como catalizador en el proceso de vulcanización del caucho. Para determinar el consumo anual de óxido de zinc es necesario conocer cuál es la producción anual aproximada de neumáticos a los diferentes niveles que se desea estudiar, europeo, nacional y autonómico.

El contenido medio de óxido de zinc en un neumático es de aproximadamente el 3 % en peso [RW30]. Siendo el peso aproximado de un neumático el que se recoge en la tabla 73.

	Automóviles y bicicletas	Tractores, camiones y maquinaria pesada
Peso neumático (kg)	15	60

Tabla 73: Peso medio de los neumáticos [RW31] y [RW32]

### 3.2 ESTUDIO DE MERCADO DEL ÓXIDO DE ZINC EN LA PRODUCCIÓN DE NEUMÁTICOS EN LA CCAA DEL PAÍS VASCO

En la CCAA del País Vasco existen actualmente dos fábricas dedicadas a la producción de neumáticos: la fábrica de Michelin situada en Vitoria y la de Bridgestone-Firestone situada en Basauri.

En el año 2007, la fábrica de Michelin en Vitoria produjo unos 110000 neumáticos de camión y unos 10,95 millones de neumáticos de automóvil [RW33]. Teniendo en cuenta el peso de los neumáticos y su contenido en óxido de zinc, se estima que, anualmente, se precisan en esta fábrica unas 5125,5 toneladas de óxido de zinc.

En ese mismo año, la fábrica de Bridgestone-Firestone de Basauri fabricó aproximadamente 1,68 millones de neumáticos de camión [RW34], lo que supone una demanda de unas 3024 toneladas de óxido de zinc anuales.

En conjunto, para cubrir la demanda de este sector en la CCAA del País Vasco son necesarias unas 8150 toneladas anuales de óxido de zinc.

### 3.3 ESTUDIO DE MERCADO DEL ÓXIDO DE ZINC EN LA PRODUCCIÓN DE NEUMÁTICOS EN ESPAÑA

A nivel estatal destacan los mismos dos grandes fabricantes de neumáticos: Bridgestone-Firestone y Michelin. Las principales fábricas de neumáticos con las que cuentan cada uno de ellos en España son las siguientes:

Bridgestone-Firestone dispone de fábricas de producción de neumáticos en Burgos, Basauri y Puente de San Miguel (Cantabria). Mientras que las principales fábricas de

producción de neumáticos de Michelin se encuentran en Valladolid, Almería, Aranda de Duero, Lasarte y Vitoria.

Entre todas estas fábricas se producen unos 66,68 millones de neumáticos al año [RW35], siendo unos 8 millones neumáticos de camiones, autobuses y otro tipo de maquinaria pesada. El resto, unos 58,68 millones, son neumáticos destinados a su utilización en automóviles y motocicletas.

Para cubrir la producción de neumáticos a nivel estatal se precisan unas 40808,3 toneladas anuales de óxido de zinc.

### 3.4 ESTUDIO DE MERCADO DEL ÓXIDO DE ZINC EN LA PRODUCCIÓN DE NEUMÁTICOS EN LA UNIÓN EUROPEA

A nivel europeo, teniendo en consideración los 27 países que forman la Unión Europea, la producción de neumáticos se centra en Alemania, Francia, España, Italia, Portugal, Polonia y Reino Unido. El reparto de la producción de neumáticos entre estos 27 países se recoge en la tabla 74.

	Neumáticos camiones, autobuses (unidades/año)	Neumáticos automóviles (unidades/año)	Cantidad ZnO necesaria (t/año)
Bélgica	0,0	0,0	0,0
Bulgaria	14543,9	290,3	26,3
Rep. Checa	0,0	Sin datos	Sin datos
Dinamarca	100893,4	55297,5	206,5
Alemania	24913754,4	132986792,5	104688,8
Estonia	0,0	0,0	0,0
Irlanda	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Grecia	0,0	0,0	0,0
<b>España</b>	<b>8000914,2</b>	<b>58681567,5</b>	<b>40808,3</b>
Francia	69113359,7	135000338,7	185154,2
Italia	6530209,8	32017464,9	26162,2
Chipre	0,0	0,0	0,0
Letonia	0,0	0,0	0,0
Lituania	0,0	0,0	0,0
Luxemburgo	0,0	0,0	0,0
Hungría	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Malta	0,0	0,0	0,0
Países Bajos	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Austria	0,0	0,0	0,0
Polonia	6248098,9	29889404,9	24696,8
Portugal	9911759,8	542283,5	18085,2
Rumania	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Eslovenia	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Eslovaquia	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Finlandia	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Suecia	0,0	0,0	0,0
R. Unido	612487,0	24019,7	113,3
<b>TOTAL</b>	<b>125446021,2</b>	<b>389197459,5</b>	<b>399941,6</b>

Tabla 74: Producción neumáticos a nivel europeo [RW35]

Entre todas las fábricas ubicadas en la Unión Europea, para las que se han conseguido datos de producción, se generan anualmente unos 125,45 millones de neumáticos para camiones, autobuses y gran maquinaria, y unos 389,20 millones de neumáticos para automóviles.

Para cubrir la producción de neumáticos a nivel europeo se precisan unas 400000 toneladas de óxido de zinc al año.

### 3.5 CONCLUSIONES

Considerando que la producción anual de óxido Waelz en la planta de Asúa-Erandio (Bizkaia) de Befesa Zinc – ASER S. A. es de unas 55000 toneladas anuales, y que el contenido medio de zinc en el óxido Waelz es del 54 %, en el óxido Waelz generado durante un año en esta planta hay contenidas unas 29700 toneladas de zinc.

Si se tiene en cuenta que todo el óxido Waelz producido en esta planta a lo largo de un año a un proceso de producción de óxido de zinc como el descrito en el Capítulo III de esta Tesis Doctoral y que en ese proceso se producen unos 650 kg de óxido de zinc por cada tonelada de óxido Waelz tratada, la producción anual de óxido de zinc sería de unas 35750 toneladas.

Estudiando las necesidades de óxido de zinc en el sector de la producción de neumáticos a nivel autonómico, estatal y europeo, se observa cómo, si se destinara toda la producción de Befesa Zinc – ASER S. A. para tal efecto, se conseguiría producir óxido de zinc suficiente como para cubrir el 100 % de la demanda a nivel autonómico, el 87,60 % a nivel estatal y el 8,94 % a nivel europeo.

Por lo tanto, vista la elevada producción de óxido de zinc con respecto a la demanda a nivel autonómico y estatal, parece complicado que se consiguiera dar salida comercial a toda la producción de óxido de zinc.

#### 4. CONCLUSIONES

Una vez realizadas las correspondientes estimaciones de mercado, se puede concluir que sería más sencillo dar salida a la producción de zinc metálico obtenido en el proceso de producción electrolítica de zinc que al óxido de zinc generado mediante el proceso correspondiente. Esto es así debido a que la demanda de zinc metálico es muy superior a la de óxido de zinc. Por lo tanto, la cuota de mercado que supondría la producción de zinc metálico a partir de toda la producción de óxido Waelz doblemente lixiviado de la planta de Befesa Zinc – ASER S. A. en Asúa-Erandio es mucho menor que la equivalente para el óxido de zinc.