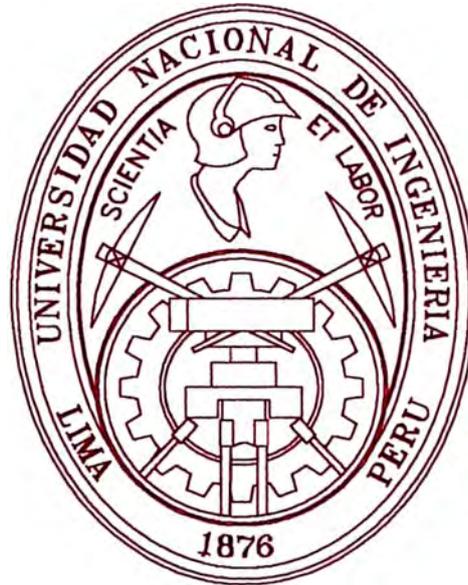


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA METALÚRGICA



**ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE CEMENTACIÓN
INVOLUCRADAS EN LA DOBLE ETAPA DE PURIFICACIÓN DE
SOLUCIONES IMPURAS EN LA REFINERÍA DE ZINC DE
CAJAMARQUILLA**

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL
DE INGENIERO METALURGISTA**

**PRESENTADO POR:
JESSICA GIOVANNA FIGUEROA BEDOYA**

LIMA - PERÚ 2001

El Inicio de un Nuevo Camino.

DEDICATORIA

A mis padres, Víctor y Olga, por su apoyo incondicional de toda la vida.

A mi esposo, José Carlos, por su amor, estímulo y comprensión a cada instante.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma me apoyaron directa ó indirectamente en el presente trabajo.

INDICE

I.-	INTRODUCCIÓN.....	(1)
-----	-------------------	-----

II.- ANTECEDENTES

2.1.	BREVE RESEÑA HISTÓRICA DE LA PRODUCCIÓN DE ZINC ELECTROLÍTICO A NIVEL MUNDIAL.....	(4)
2.2.	PRINCIPALES ETAPAS EN EL PROCESO ELECTROLITICO.....	(6)
2.2.1.	Tostación.....	(7)
2.2.2.	Lixiviación.....	(8)
2.2.3.	Purificación.....	(10)
2.2.4.	Electrolisis.....	(11)
2.2.5.	Fusión de los Cátodos de Zinc.....	(13)

III.- DESCRIPCION DE LA REFINERÍA DE ZINC DE CAJAMARQUILLA

3.1.	RESEÑA HISTÓRICA DE LA REFINERÍA DE ZINC DE CAJAMARQUILLA.....	(14)
3.2.	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REFINACIÓN.....	(16)
3.3.	CIRCUITO DE PURIFICACIÓN DE CAJAMARQUILLA.....	(19)
3.3.1.	Descripción del proceso.....	(20)

3.3.2.	Purificación en frío.....	(23)
3.3.3.	Purificación en caliente.....	(25)
3.3.4.	Acidificación y enfriamiento.....	(26)
3.3.5.	Residuo de Cobalto.....	(27)
3.3.6.	Residuo de Cobre.....	(28)

IV.- ASPECTOS TEÓRICOS INVOLUCRADOS EN EL DESARROLLO DE LA TESIS

4.1.	PRINCIPIOS METALÚRGICOS.....	(29)
4.2.	TERMODINÁMICA DE LA PURIFICACIÓN.....	(32)
4.3.	FORMACIÓN DE ARSENAMINA.....	(35)
4.4.	CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE CEMENTACIÓN.....	(36)

V.- ESQUEMA EXPERIMENTAL DE LABORATORIO Y PROGRAMA DE PRUEBAS METALURGICAS

5.1.	PROPUESTA TÉCNICA ESPECÍFICA DEL TRABAJO DE TESIS.....	(42)
5.1.1.	JUSTIFICACIÓN.....	(42)
5.2.	OBJETIVOS.....	(43)
5.3.	ESQUEMA EXPERIMENTAL.....	(44)
5.4.	TRABAJO PREPARATORIO.....	(45)

5.5.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	(46)
VI.-	PRESENTACIÓN, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	(54)
6.1.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.....	(54)
6.2.	DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	(63)
6.3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	(63)
6.3.1.	ANÁLISIS DE LA PURIFICACIÓN EN DOBLE ETAPA Y SUS POSIBILIDADES DE OPTIMIZACIÓN.....	(65)
6.3.2.	CALIDAD DE LA SOLUCIÓN FRÍA Y CALIENTE.....	(71)
6.3.3.	EFEECTO DEL POLVO DE ZINC SOBRE EL EXCESO DE COBALTO EN LA PURIFICACIÓN CALIENTE.....	(73)
6.3.4.	MEJORES CONDICIONES.....	(73)
VII.-	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	(76)
VIII.-	TRABAJOS FUTUROS.....	(78)

IX.- ANEXOS.....	(79)
A1. PROCEDIMIENTOS APLICADOS PARA EL SEGUNDO Y TERCER GRUPO DE PRUEBAS.....	(80)
A2. DATOS EXPERIMENTALES DE LAS PRUEBAS SELECCIONADAS.....	(97)
A3. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO PROMEDIO PARA LAS DOS CALIDADES DE POLVO DE ZINC.....	(109)
A4. CÁLCULO DE LA CINÉTICA DE PRIMER ORDEN.....	(111)
A5. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	(124)
X.- REFERENCIAS.....	(125)

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento y mi profundo reconocimiento al Msc. Julio D. Bonelli Arenas y al Msc. Oscar Silva Campos, mis asesores de tesis, por su orientación y amplia colaboración durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Un reconocimiento por el apoyo y el financiamiento económico a la Refinería de Zinc de Cajamarquilla S.A.A. Del mismo modo un agradecimiento especial por su colaboración al cumplimiento de este objetivo a Msc. Miguel Málaga Lasanta, Gerente de Operaciones; al Ing. Jorge Fernández Maldonado, Gerente Administrativo y al Ing. Eric Cano, Gerente de Producción. Además a todas aquellas personas que de alguna u otra manera me apoyaron en la ejecución del programa de pruebas experimentales de este trabajo.

A mis profesores por sus valiosos conocimientos a lo largo de mi estadía en la Universidad Nacional de Ingeniería.

A las autoridades universitarias, Msc. Luis Gonzáles Cacho, Rector de la Universidad; Msc. Isaac Ríos Quinteros, Decano de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, por su apoyo para la realización de este proyecto.

I.- INTRODUCCIÓN

El proceso electrolítico de Zinc también llamado Tostación – Lixiviación - Electrodeposición (TLE) produce aproximadamente el 80% del zinc primario en el mundo. El material de alimentación al proceso TLE es concentrado de zinc, constituido principalmente por sulfuro de zinc, el cual es insoluble en soluciones diluidas de ácido sulfúrico.

La etapa de purificación es crítica en la producción del zinc electrolítico a partir de soluciones de sulfato de zinc previa a la electrodeposición en celdas para un buen depósito catódico del metal.

Actualmente, la Refinería de Zinc de Cajamarquilla trata una gran variedad y cantidad de concentrados. Debido a que en un futuro cercano se efectuará una expansión de la Refinería al doble de su capacidad, se recibirá una mayor cantidad y variedad de concentrados con mayores concentraciones de impurezas. Por ello, es de suma importancia realizar un estudio para enfocar el tratamiento de soluciones impuras considerando las variables que controlan las etapas de purificación, con el fin de obtener, al final, una buena calidad de depósito, es decir, de buen aspecto físico así como con buena calidad química, al obtener ambos requisitos se obtendrá una mejor eficiencia de corriente.

Las etapas de purificación consideran: la primera llamada purificación fría donde se eliminan las impurezas como cadmio, cobre, fierro, arsénico, antimonio, y otros y la segunda llamada purificación caliente en la cual se elimina cobalto y níquel principalmente

En el presente trabajo, se efectuará un estudio orientado a optimizar la etapa de purificación en frío, con el fin de obtener una máxima precipitación de cadmio y cobre en esa etapa, con un mínimo de precipitación de cobalto y níquel; como consecuencia de ello se recuperarán mejor los metales impurificantes como subproductos, apuntando asimismo a producir una solución pura que cumpla con los niveles de calidad requeridos.

En el capítulo II se detallará una reseña histórica de la producción de Zinc Electrolítico en el ámbito mundial. Además, se definirá las principales etapas de este proceso, es decir, tostación, lixiviación, purificación, electrolisis y fusión de los cátodos de zinc.

En el tercer capítulo se realizará una descripción del proceso de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla, donde se presentará una reseña histórica de la refinería, se describirá por completo el proceso de electrodeposición. Asimismo, se describirá el circuito de purificación detallando cada etapa de este circuito.

En el capítulo IV, se explicarán los aspectos teóricos que involucran el estudio a realizarse dentro de los cuales tenemos: principios metalúrgicos, termodinámica de la purificación, cinética de las reacciones y formación de compuestos impurificantes. Es de suma importancia la inclusión de este capítulo para obtener los conocimientos necesarios para el presente trabajo.

En el quinto capítulo, se sustenta el trabajo. Aquí se presentará la propuesta técnica específica, también se expondrá la justificación y los objetivos del mismo. Adicionalmente, se mostrará un esquema experimental de laboratorio y el programa de pruebas metalúrgicas a efectuar.

En el capítulo VI, se presentarán los resultados para cada elemento impurificante y su respectivo comportamiento frente a las variables independientes. Seguidamente, se efectuará la medición de la energía de activación. Finalmente, se discutirá la purificación en doble etapa y sus posibilidades de optimización, mostrando las mejores condiciones de operación para la etapa de purificación.

Luego de realizar todo el estudio, se presentarán las conclusiones y recomendaciones en el capítulo VII.

Una vez analizados los resultados obtenidos, en el octavo capítulo, se determinará si éstos pueden usarse para realizar nuevos esquemas prácticos en el futuro.

II.- ANTECEDENTES

2.1. BREVE RESEÑA HISTORICA DE LA PRODUCCIÓN DE ZINC ELECTROLITICO EN EL ÁMBITO MUNDIAL

El Proceso Electrolítico de Zinc (TLE) se refiere a un método para producir zinc mediante electrolisis de soluciones de sus sales para diferenciarlo del proceso retorta.

De acuerdo con Liddell [1], una de las razones más importantes para el desarrollo de este proceso fue proveer una alternativa diferente a la de los procesos pirometalúrgicos para el tratamiento de minerales sulfurados de baja ley de zinc con cantidades significantes de plomo, plata, hierro y cobre, previo a la aplicación comercial de flotación.

Las primeras tentativas de encontrar un proceso electrolítico fueron hechas en 1870, pero no fue hasta 1881 que el Francés León Létrage realizó una de las investigaciones más satisfactorias. El proceso describe casi exactamente la práctica moderna del sulfato y realizó una muy buena explicación en los Estados Unidos, Patente N° 286, 208, del 9 de Octubre de 1883 [2].

Siguiendo este descubrimiento sobresaliente en una escala muy pequeña, muchos procesos que emplearon tanto soluciones de cloruro de zinc como de sulfato fueron tratadas sin mayor importancia comercial [3], quedando sólo como inquietudes experimentales de laboratorio o a escala piloto.

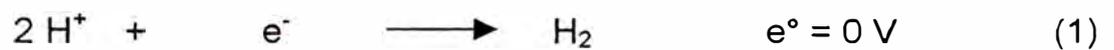
En 1914, con el desencadenamiento de la Primera Guerra Mundial y por lo tanto el crecimiento de la demanda de zinc, nuevos esfuerzos condujeron hacia la producción comercial de zinc electrolítico. En aquel tiempo existían dos corporaciones, the Anaconda Copper Mining Company y the Consolidated Mining and Smelting Company quienes continuaron trabajando intensamente en la investigación del problema. La consolidación de este innovador trabajo ocurrió en 1915, cuando las primeras 25 toneladas por día de la planta de zinc electrolítico comenzaron su producción en Anaconda, Montana. En vista del éxito obtenido, la misma compañía construyó una planta de 100 TMD en Great Falls, Montana. Simultáneamente con la construcción de la nueva planta Anaconda, the Consolidated Mining and Smelting Company instaló una en Trail, British Columbia (Canadá) en 1916. Subsecuentemente, the Electrolytic Zinc Company de Australia siguió la tendencia americana y construyó una en Hobart, Tasmania en 1918.

Aunque inicialmente estas tres Compañías empezaron con casi los mismos métodos operacionales, la amplia variación en el contenido de impurezas del concentrado sulfurado de zinc pronto los forzaron a ejercer su

propia práctica particular [4], es decir, cada Compañía estudio su proceso a aplicar.

2.2. PRINCIPALES ETAPAS EN EL PROCESO ELECTROLÍTICO

Desde el punto de vista termodinámico el proceso de electrodeposición del zinc no es posible debido a que el metal zinc tiene un potencial de reducción más electronegativo que el hidrógeno:



Por consiguiente, uno podría esperar que la electrodeposición se lleve a cabo por la presencia del gas hidrógeno. Sin embargo, el metal zinc es electrorefinado económicamente a partir de una solución ácida de sulfato de zinc debido a que la evolución del hidrógeno tiene un alto sobre potencial con respecto al metal zinc [5]. Para mantener este gran sobre potencial casi todas las impurezas en la solución lixiviada deben estar removidas completamente [6]. Cualquier resto de impurezas llega a actuar como catalizador para la evolución del hidrógeno causando grandes pérdidas en la eficiencia de corriente y efectos más críticos de persistir las causas que la originaron.

La remoción primaria de Impurezas en el proceso TLE se lleva a cabo al final de la etapa de lixiviación neutra mediante la neutralización – precipitación de una fase de hidróxido férrico que actúa como removedor de impurezas tales como: arsénico, antimonio, germanio y estaño [7]. Las trazas restantes de impurezas en el electrolito de zinc son removidas subsecuentemente en la sección de purificación del proceso mediante cementación con polvo de zinc.

La presencia de impurezas como cobalto y níquel en la solución impura ha permitido el desarrollo de los diferentes esquemas para su eliminación tales como el uso del polvo de zinc y otros.

A continuación se detallan los principales pasos en el proceso:

2.2.1. Tostación.

Debido a que el sulfuro de zinc es casi insoluble en soluciones de ácido sulfúrico a presión atmosférica [1] y temperatura normal de lixiviación, se requiere un tratamiento previo para producir un compuesto soluble que puede ser manejado ventajosamente en la etapa de lixiviación. Además el propósito principal de la tostación de concentrados de zinc es convertir el sulfuro de zinc a óxido y sulfato y eliminar anhídrido sulfuroso [8]. Este proceso puede ser ilustrado muy bien mediante las siguientes reacciones químicas:





Los parámetros básicos en el proceso de tostación son: la temperatura, el tiempo y el suministro de aire u oxígeno, el cual tiene que estar bajo controles muy exigentes (especialmente si esta presente en el concentrado el mineral de tipo marmatítico – solución sólida de sulfuros de zinc y hierro), para evitar la formación de ferritas insolubles[3].

La descarga de gases de la tostación puede tener un contenido variable de anhídrido sulfuroso, dependiendo principalmente del tipo de tostador usado y de los rangos de SO_2 (desde 1.5 hasta 12%). Generalmente estos gases eliminados pueden ser usados para obtener ácido sulfúrico si el contenido de SO_2 se encuentra sobre el 4%.

2.2.2. Lixiviación.

Después de haber tostado el concentrado sulfurado de zinc y obtenido un producto compuesto principalmente de óxido de zinc, el siguiente paso es llevar este compuesto a solución, sin que se disuelva la mayor parte del material indeseable. Si este es el caso, entonces, el objetivo básico de la lixiviación sería disolver el óxido de zinc, de acuerdo a la siguiente ecuación:



El zinc, además de encontrarse como óxido, también puede estar presente como sulfato, sulfuro no tostado y ferrita; los dos últimos son casi insolubles bajo condiciones de lixiviación convencional.

Aunque la lixiviación parece ser un simple proceso, sin embargo, este es complicado por la lixiviación paralela de elementos y compuestos indeseables los cuales pueden causar efectos adversos en las etapas subsecuentes.

El agente de lixiviación usado es el electrolito gastado (ácido de retorno) ajustado a la concentración deseada con ácido sulfúrico. Los factores principales que influyen en la velocidad de lixiviación son: concentración de ácido sulfúrico, temperatura, tamaño de grano del producto tostado (llamado comúnmente calcina), la agitación y el tiempo de reacción.

La lixiviación podría ser considerada como un compromiso donde se disuelve óxido de zinc tanto como sea posible mientras que al mismo tiempo no se alteren los elementos perjudiciales en la "calcina". Por supuesto, el sistema adoptado depende del tipo de mena a ser tratada.

2.2.3. Purificación.

Aunque se desarrolle un extremo control en los parámetros principales en la etapa de lixiviación, de cualquier modo, la solución de lixiviación siempre necesita ser purificada. Esta solución contendrá principalmente cobre y cadmio y pequeñas cantidades de arsénico, antimonio, germanio, cobalto, níquel, telurio, etc., los cuales deberán ser eliminados de lo contrario reducirán la eficiencia de corriente y disminuirán la calidad del depósito del cátodo durante la electrolisis [4].

La remoción de cobre y cadmio se logra con polvo de zinc de acuerdo a las siguientes reacciones de cementación:



Generalmente, se requiere una cantidad de polvo de zinc mayor a la estequiométrica, la razón es que algo del zinc se disuelve debido a la reducción de los iones de hidrógeno [8].

Los métodos de purificación especial son usados frecuentemente para otras impurezas cuando están presentes en una cantidad mayor a la normal.

Por un tiempo, la eliminación de cobalto, en Hobart, Tasmania empleó un método usando arsénico y cobre, precipitando los tres metales en conjunto con polvo de zinc [1]. Otros métodos para la remoción de cobalto son aquellos que usan compuestos orgánicos como el naptol-beta-nitroso [9] y agentes oxidantes fuertes como el dióxido de manganeso [10] y aire ozonizado [11]. El níquel precipita junto con el cobalto. Se ha reportado que el arsénico y el antimonio pueden ser precipitados de las soluciones de sulfato de zinc usando H_2S gas de sulfuro de hidrógeno [1].

2.2.4. **Electrólisis.**

Una vez efectuados los procesos de lixiviación y purificación la solución de sulfato de zinc se traslada a celdas electrolíticas estando prácticamente libre de impurezas lo cual puede ser perjudicial para la operación de la celda [1].

A primera vista, con el conocimiento de potenciales de electrodo estándar, podría parecer que la electrolisis de una solución de sulfato de zinc acuoso resulta simplemente la descomposición del agua con la producción de hidrógeno. Pero en la práctica, el potencial actual para depositar el hidrógeno en el electrodo de zinc es mucho más alto que del electrodo de platino. Esta diferencia es llamada el sobrepotencial del electrodo de zinc y en verdad representa el fundamento mediante el cual se ha basado toda la electrometalurgia del zinc. [8]

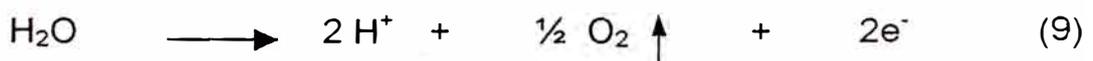
El recubrimiento de zinc mediante electrolisis es complejo debido a la aplicación de corriente directa a través de electrodos insolubles causando la deposición del zinc metálico en el cátodo y la liberación de oxígeno en el ánodo. El rol principal de este proceso electrolítico es trabajar bajo aquellas condiciones particulares que pueden dar el valor máximo de sobrevoltaje de hidrógeno. Algunos de los factores que afectan el sobrevoltaje de hidrógeno son: la superficie del electrodo, la concentración de iones, pureza del metal del electrodo, tiempo de deposición, temperatura, presencia de coloides y sustancias orgánicas, densidad de corriente e impurezas en el electrolito. [4]

Las reacciones básicas que ocurren en el electrodo pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones:

En el cátodo:



En el ánodo:



Los electrodos usados para el cátodo son hechos de hojas de aluminio de alta pureza, mientras que los ánodos son hechos de hojas de plomo de alta pureza o de aleación de plomo plata.

FIG. N° 4:

Diagrama de Flujo Esquemático del Circuito de Purificación

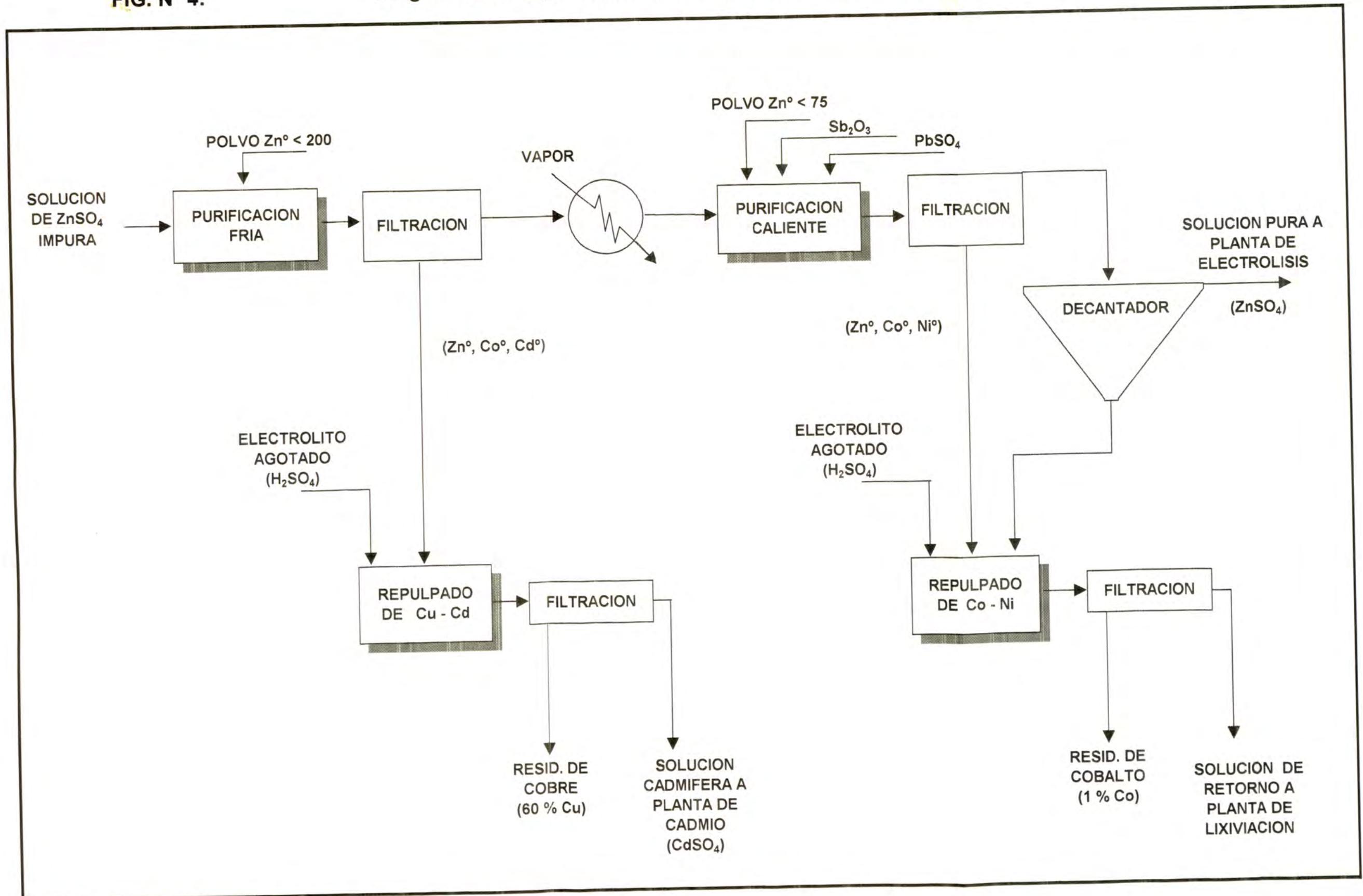
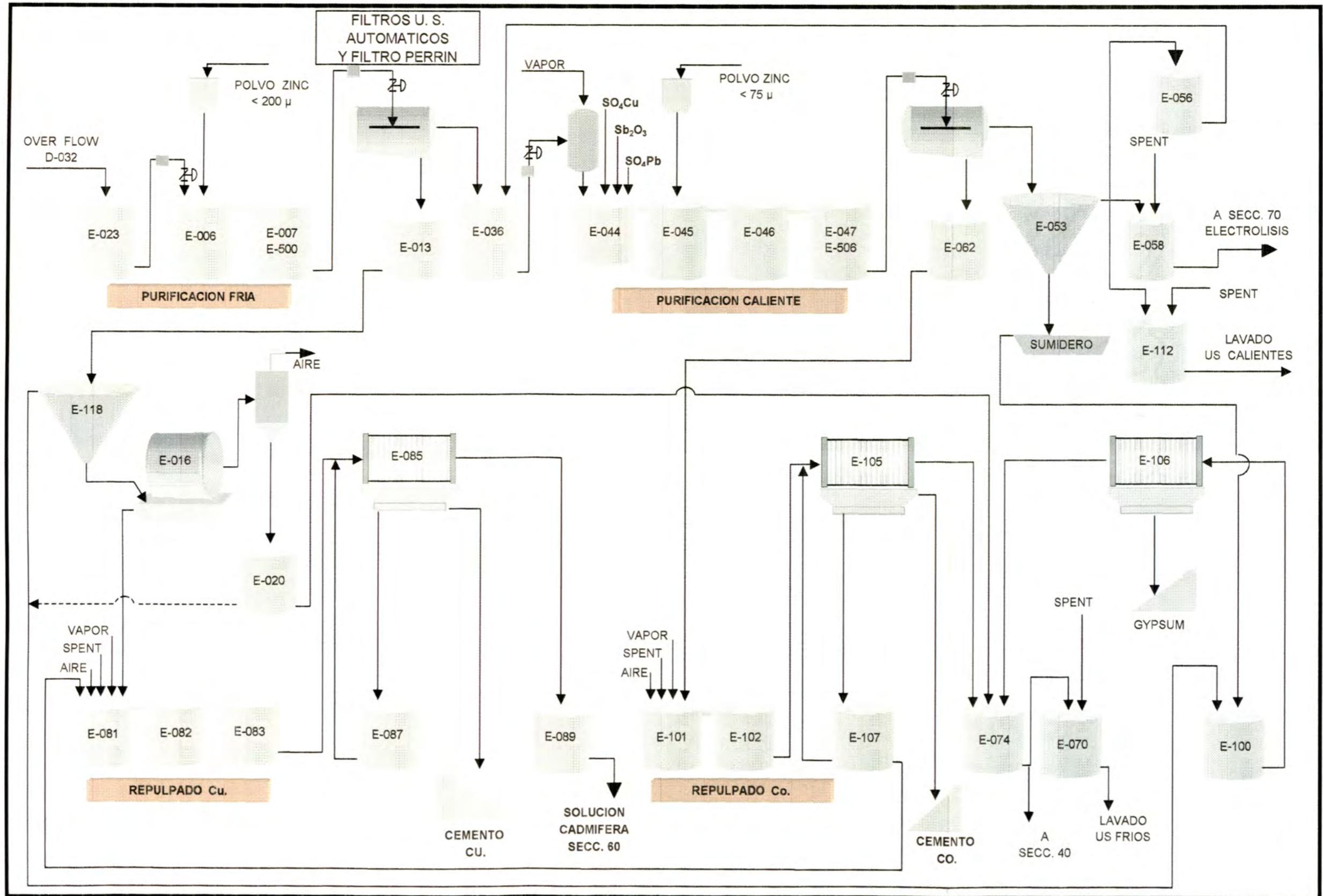


FIG. N° 5:

Diagrama de Flujo Detallado del Proceso de Purificación



2.2.5. Fusión de los Cátodos de Zinc.

Después que se ha llevado a cabo la electrodeposición del zinc durante el tiempo requerido, los cátodos son tomados de las celdas y el depósito de zinc es sacado de las placas de aluminio. Cuando ocurre la fusión, algo del zinc es oxidado y perdido, especialmente cuando el depósito no es suficientemente continuo y denso.

Para reducir esta pérdida por oxidación, la fusión se efectúa usualmente a la temperatura más baja posible, con el metal protegido del oxígeno atmosférico.

III.- DESCRIPCION DE LA REFINERÍA DE ZINC DE CAJAMARQUILLA

3.1. RESEÑA HISTÓRICA DE LA REFINERÍA DE ZINC DE CAJAMARQUILLA

La Refinería de Cajamarquilla (ver FIG. N° 1), una refinería de zinc moderna, inició sus operaciones en Mayo de 1981, como una unidad de producción de la empresa estatal Minero Perú S.A. Fue diseñada con una capacidad de producción anual de 101 500 toneladas métricas de zinc y 185 mil toneladas métricas de ácido sulfúrico, como principal subproducto.

Durante la época de la administración estatal, los problemas de abastecimiento eléctrico y la escasez de medios financieros, no permitieron contar con una operación regular y un adecuado mantenimiento. Esta situación impidió hasta 1996, después de la privatización, alcanzar volúmenes de producción acordes con la capacidad instalada. Es así, que entre 1983 y 1990, sólo en dos años (1985 y 1986), la producción superó las 90 mil toneladas anuales de zinc refinado. Cajamarquilla alcanzó en 1996 una producción record de 105,500 toneladas de zinc metálico.

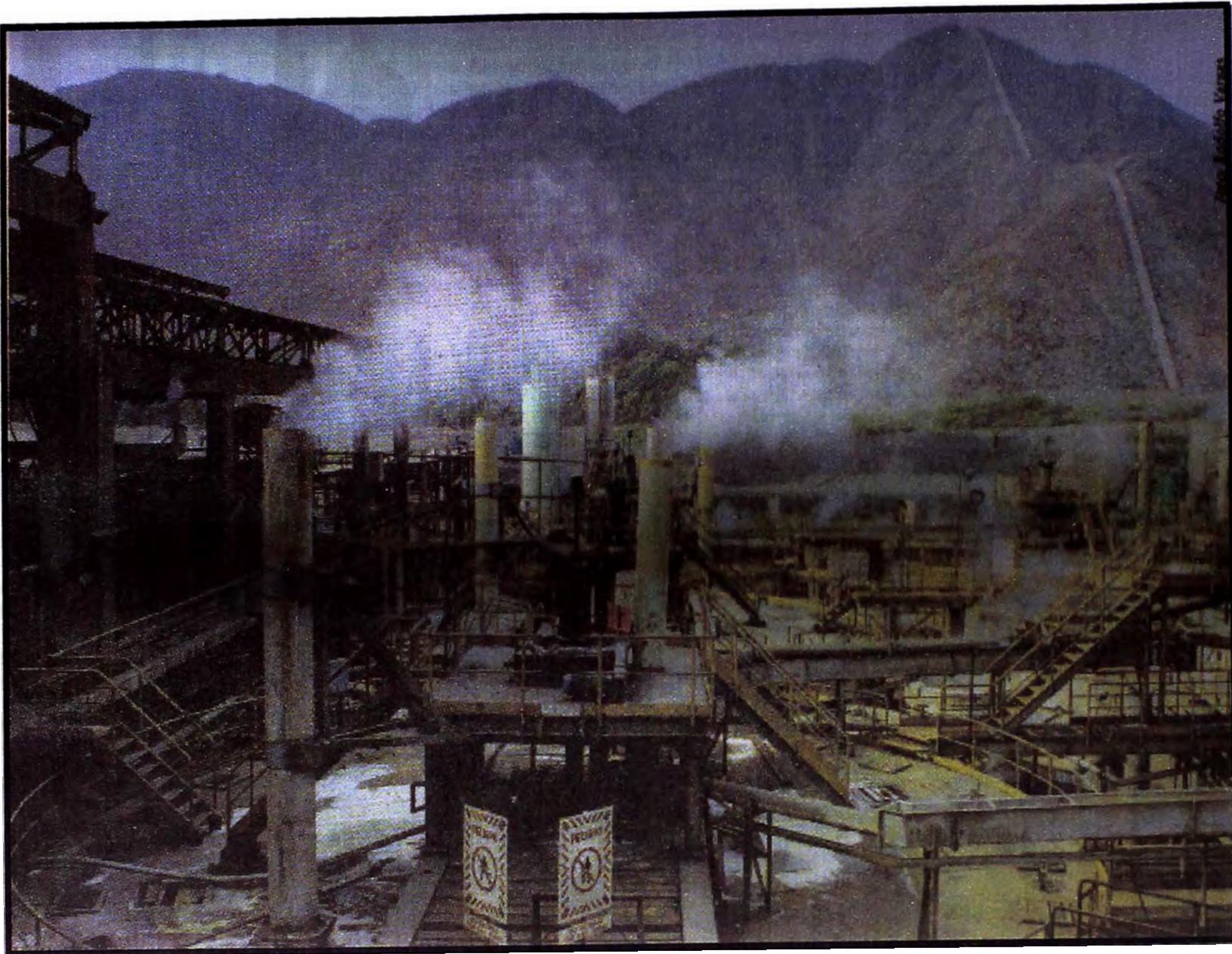


FIG. N° 1: VISTA PANORÁMICA DE LA REFINERÍA DE ZINC DE CAJAMARQUILLA

Como parte del proceso de privatización, Cajamarquilla fue adquirida por el Consorcio conformado por Cominco Ltda. de Canadá y Marubeni Corp. de Japón, con una participación de 82% y 17%, respectivamente. El 1% restante fue adquirido por los trabajadores. La transferencia al mencionado consorcio se hizo efectiva en febrero de 1995, conformándose la empresa Refinería de Cajamarquilla S.A. En 1998, la capacidad de Cajamarquilla fue expandida a 120,000 toneladas y produjo sus primeros jumbos, bloques de zinc de 1089 kilogramos, para satisfacer los requerimientos de la amplia industria del acero laminado. A futuro, la capacidad de producción de zinc refinado será incrementada a 240,000 toneladas. En la FIG. N° 2 se observa las unidades de producción de COMINCO en el ámbito mundial, socia mayoritaria que registra una excepcional experiencia como operador de refinerías.

3.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REFINACIÓN

El proceso de refinación de zinc de la Refinería de Cajamarquilla es moderno y eficiente (ver FIG. N° 3). Los concentrados de zinc llegan a la planta de mezclado por vía férrea o camión, donde son mezclados y transportados, mediante fajas, a la planta de tostación, aquí son tratados en un horno de lecho fluidizado Lurgi, que produce la calcina (óxidos metálicos). La calcina es almacenada en silos, lista para entrar al proceso de lixiviación. Los gases producidos durante el proceso de tostación, que contienen anhídrido sulfuroso, luego de ser enfriados y limpiados, fluyen hacia la planta de ácido sulfúrico.

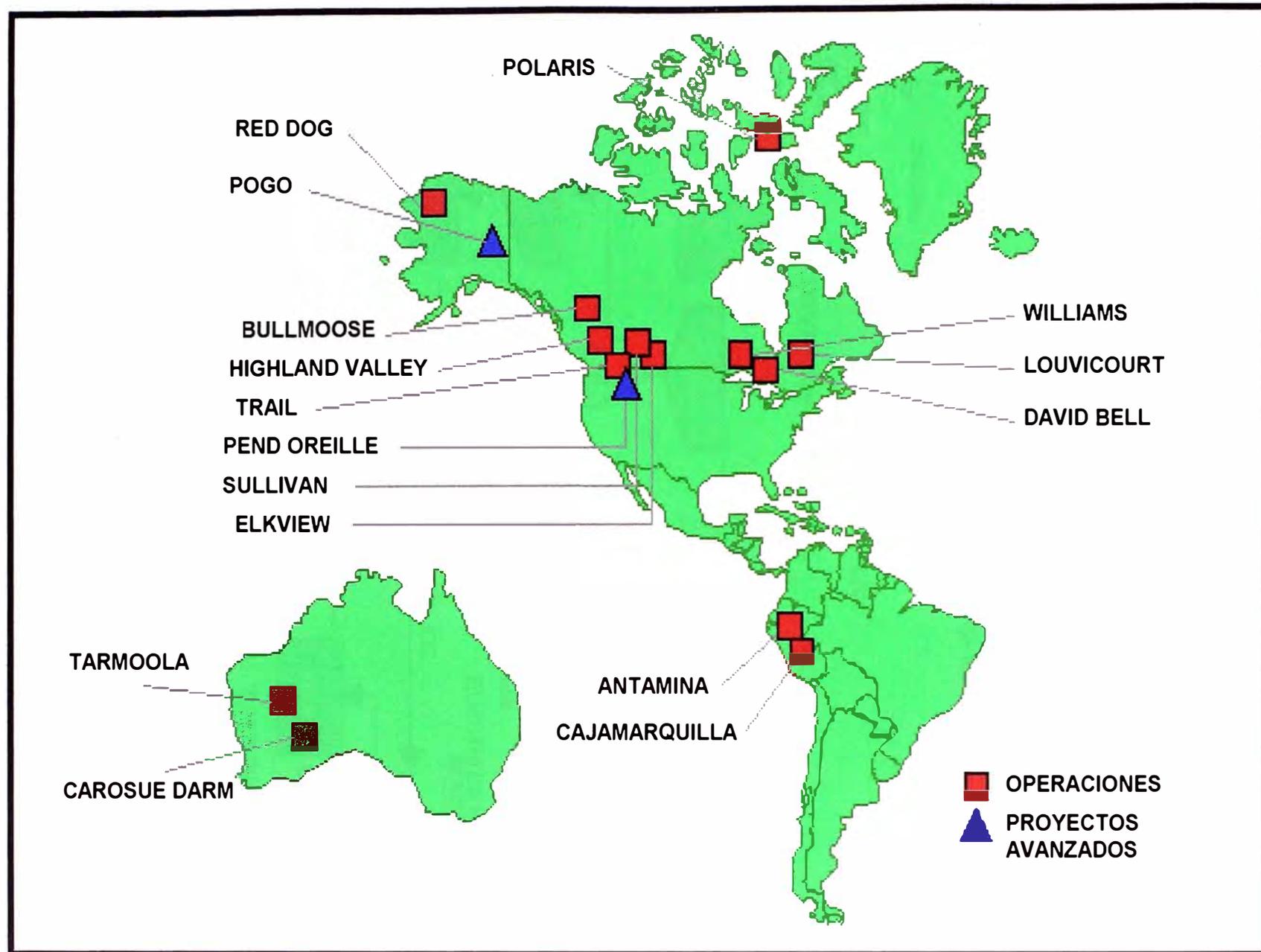


FIG. N° 2: UNIDADES DE PRODUCCIÓN DE COMINCO EN EL ÁMBITO MUNDIAL

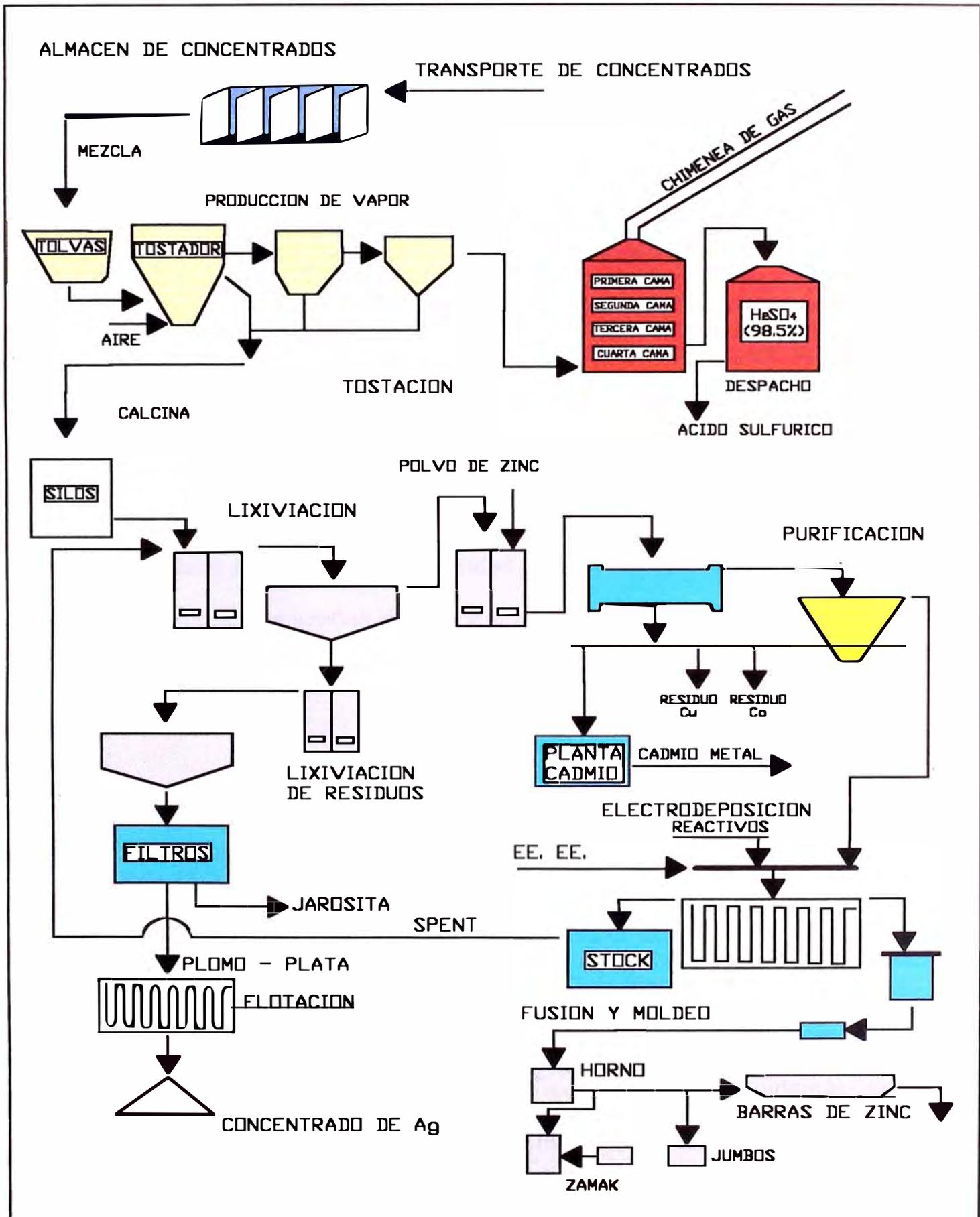


FIG. N° 3: PROCESO DE REFINACIÓN DE ZINC EN LA REFINERÍA DE CAJAMARQUILLA

En el proceso de lixiviación, la calcina es disuelta en ácido sulfúrico produciendo una solución rica en sulfatos de zinc, cadmio, cobre, cobalto y níquel, un residuo conteniendo plomo y plata, y otro residuo compuesto mayormente de fierro. La solución es entonces enviada a través de etapas de purificación fría y caliente. La solución purificada de sulfato de zinc es enviada a la casa de celdas, donde se induce corriente eléctrica de alto voltaje para convertir el sulfato en zinc catódico. Estos cátodos de zinc son luego fundido y transformados en una variedad de productos de zinc.

El objetivo de Cajamarquilla está en exceder las expectativas de los clientes brindando productos de alta calidad y un servicio al cliente y soporte técnicos superiores. Los jumbos de zinc y el zinc en barra están disponibles en grados SHG (registrado en el LME) y CGG o aleación para galvanizado continuo (sólo jumbos).

3.3. CIRCUITO DE PURIFICACIÓN DE CAJAMARQUILLA

A continuación, se presenta una breve explicación del circuito de purificación de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla, con el fin de tener una amplia visión del proceso que es objeto del presente estudio; además, se mostrará las variables independientes que se toman en cuenta en cada etapa del proceso de purificación y las condiciones en las que se trabajan, para aplicarlas en las pruebas a realizar.

3.3.1. Descripción del Proceso

El sobrenadante (overflow) del espesador de Lixiviación neutra contiene aún numerosas impurezas (como ha sido explicado en forma genérica anteriormente), las cuales deben eliminarse para que la electrólisis se lleve a cabo con un rendimiento óptimo y se obtenga un depósito de zinc de buena calidad (ver FIG. N° 4 y FIG. N° 5).

Las principales impurezas son: Cu, Cd, Co, Ni, As, Tl y Ge. Estas impurezas se encuentran en las siguientes concentraciones:

Cu – Cd	=	0.2 a 1.2 g/l
Co	=	20 a 40 mg/l
Ni	=	+/- 10mg/l

El máximo contenido de impurezas permitido para el Cu, Cd y Co, luego de la purificación es de 0.2 mg/l. Para el Ni, Ge, Sb, As, Se, es de 0.01 mg/l y Tl 0.001 mg/l.

La purificación se basa en el hecho que todos los elementos tienen un potencial electroquímico más elevado que el zinc, esto significa que mediante la adición de zinc metálico a la solución, las impurezas se cementarán por reducción galvánica en la purificación en frío.

Sin embargo, la eliminación del cobalto, requiere una segunda purificación, donde la temperatura es elevada a 90°C añadiéndose Sb_2O_3 (trióxido de antimonio) como catalizador.

Después de estas dos etapas, la solución purificada es alimentada al decantador de lodos blancos, se acidifica, se enfría y se bombea a la electrólisis.

3.3.2. Purificación en Frío

Los elementos precipitados en la primera etapa son el cobre y el cadmio, junto con el As, Sb, Ge y Ni (en parte) donde el tiempo de reacción debe ser aproximadamente 45 minutos con el fin de obtener una buena velocidad de filtración. La solución debe calentarse ligeramente por inyección de vapor en la última cuba de reacción donde el cobre y aproximadamente el 99% del Cd, se precipitarán en la primera etapa. El tiempo de reacción es importante debido a que el Cd se redisuelve después de 55 minutos.

La cementación en esta etapa es realizada en dos tanques de reacción agregando polvo de zinc de 75 – 200 micrones de diámetro a la solución impura a más o menos 65°C de temperatura y un pH de 5 aproximadamente.

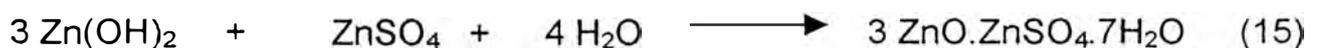
La cantidad de polvo de zinc a agregar puede ser calculado de la siguiente manera:

$$Zn_t \text{ (g/l)} = 0.5 \text{ g/l} + 1.2 [\text{Cu}] \text{ (g/l)} + 1.5 [\text{Cd}] \text{ (g/l)}$$

Es recomendable prever una posibilidad de adicionar polvo de zinc en el segundo reactor para eliminar completamente el Cd que podría pasar. La presencia de As y Sb favorece la precipitación del Co y principalmente la del Ni.

En consecuencia, si el contenido de As y Sb en la solución neutra es demasiado alto, el Co y el Ni, se precipitan en parte durante la purificación en frío y acompañan los lodos de Cu – Cd al repulpado, produciendo un alto contenido indeseable de Co y Ni en la solución de CdSO₄.

Es útil calentar de nuevo la solución con una ligera inyección de vapor a fin de evitar la formación de sulfatos básicos de zinc y la precipitación de yeso por enfriamiento.



Este precipitado disminuye la velocidad de filtración del cemento. El filtrado es enviado hacia la purificación caliente y la torta es enviada al

tratamiento del residuo Cu – Cd para la recuperación del zinc, el cadmio y el cobre.

3.3.3. Purificación en Caliente

El cobalto y el níquel junto con otras impurezas como el Ge, se eliminan en la purificación en caliente, por aumento en la temperatura a 90°C y con adición de polvo de zinc, trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y sulfato de plomo (PbSO_4).

La cantidad de polvo de zinc se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Zn}_t \text{ (g/l)} = 1 \text{ g/l} + 100 [\text{Co}] \text{ (g/l)} + 50 [\text{Ni}] \text{ (g/l)}$$

El Sb_2O_3 activa la disolución del Zinc y la precipitación del Co y del Ni. Su actividad se parece a la formación de una pila eléctrica con el zinc metálico añadido, catalizando la disolución del zinc y la cementación del cobalto y del níquel. Sin embargo, la cantidad de Sb_2O_3 debe limitarse, debido a que un exceso de Sb_2O_3 provocaría una redisolución del Co y como consecuencia el exceso de Sb no se precipitaría por completo dejando un contenido de Sb demasiado alto en la solución purificada.

Se añade sulfato de plomo por las siguientes razones:

1. El plomo disminuye la formación de sulfato básico de zinc.
2. El plomo disminuye la tendencia de la redisolución del Co.
3. El plomo mejora la eliminación del Talio.

El tamaño de partícula del polvo de zinc debe ser inferior a 75 micrones para evitar un consumo excesivo del zinc. La velocidad de disolución es proporcional a la superficie del zinc, luego el polvo fino será más activo que el polvo grueso, compensando esta pérdida de actividad por un exceso de polvo.

El tiempo de reacción es de 240 minutos a una temperatura entre 90°C y 95°C. Luego de la filtración se envía el filtrado a la sección de enfriamiento. La torta se envía al tratamiento del residuo de cobalto para la recuperación del Zinc.

3.3.4. Acidificación y Enfriamiento

Después de la purificación la temperatura será de aproximadamente 80°C. Con el fin de evitar la cristalización del sulfato básico de zinc y el recubrimiento de las tuberías. Se añade electrolito gastado para obtener +/- 2 g/l de H₂SO₄ libre. Luego la solución pura se enfría a 30°C.

El enfriamiento basado sobre la evaporación del agua y efectuado en las torres de enfriamiento ofrece las siguientes ventajas:

1. Elimina el agua del circuito.
2. Precipita un máximo de yeso para reducir lo máximo posible la limpieza de celdas y de tuberías en la casa de celdas.

3.3.5. Residuo de Cobalto

El objetivo requerido es de extraer lo máximo de zinc por disolución, mediante electrólito agotado. El cobalto y el níquel subsisten en forma metálica y se evacúan con la torta.

Después de la filtración la solución de zinc es reciclada a lixiviación. El Co permanece insoluble en un 90% bajo las siguientes condiciones:

Temperatura	60°C
pH	4 – 4.5
Tiempo de Reacción	+/- 12 horas

3.3.6. Residuo de Cobre

Tiene el mismo objetivo que el residuo de cobalto, siendo las condiciones para esta operación:

Temperatura	60 - 70°C
Acidez	10 g/l en el filtrado
Tiempo de Reacción	48 horas

IV.- ASPECTOS TEÓRICOS INVOLUCRADOS EN EL DESARROLLO DE LA TESIS

4.1. PRINCIPIOS METALÚRGICOS

La etapa de purificación es de vital importancia para la electrodeposición del zinc. Los efectos individuales de las impurezas no son absolutos y los mecanismos involucrados en el proceso de electrólisis son extremadamente complejos y muchas veces la presencia o ausencia de alguna impureza compromete o inhibe la influencia de otra.

La purificación se basa sobre el hecho de que todos los elementos a eliminar tienen un potencial electroquímico más elevado que el zinc. Esto significa teóricamente que mediante la adición de polvo de zinc (Zn^0 , zinc metálico) a la solución, las impurezas se cementarán por reducción en la purificación en frío; sin embargo, la cementación del cobalto requiere una segunda purificación a $90^{\circ}C$ de temperatura y añadiendo Sb_2O_3 como aditivo conjuntamente con $PbSO_4$, como uno de los esquemas comúnmente aplicados.

La cementación viene a ser la transformación de un ión metálico disuelto a su estado elemental, por la acción de un metal más electropositivo. La forma

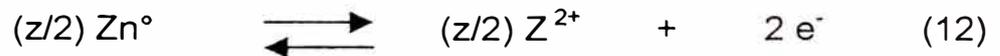
más elemental de una reacción de cementación puede ser representada en la siguiente ecuación química:



Donde: M puede ser Cd, Cu, Co, Sb, As, Ge, Te, Se, Ni.

z es la valencia del M.

Esta ecuación puede ser analizada en términos de sus respectivas medias celdas:



Estas reacciones son denominadas electroquímicas y son distintas a las reacciones redox, debido a que los electrones no se intercambian en el mismo sitio; pero tanto el zinc como el ión están separados por una distancia finita, la cual necesita que la fase sólida sea un conductor o semiconductor.

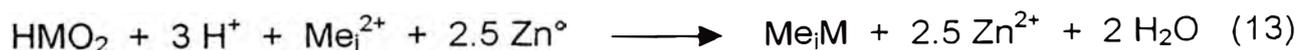
En los sistemas de cementación el ánodo y el cátodo están en corto circuito y la velocidad de reacción (o corriente) es frecuentemente determinada por el transporte de los iones metálicos salientes del lugar catódico propio de un

proceso difusional. En electrólisis esta corriente limitante, frecuentemente no se alcanza.

La eliminación de cobalto y níquel en la solución de sulfato de zinc juega un papel importante en la electrodeposición del zinc, sin embargo, es casi imposible precipitar cobalto a temperaturas menores a 60°C. A pesar que consideraciones termodinámicas indican que el cobalto debe ser removido con polvo de zinc, en la práctica la remoción es difícil y parece que el sulfato de zinc suprime completamente la ionización del sulfato de cobalto. Es importante, observar que el cobalto o el níquel pueden ser precipitados por acción del polvo de zinc pero a temperaturas mayores a 80°C.

La desventaja de esta cementación es la alta tendencia de redisolución de cobalto por lo que es necesario usar otros reactivos para formar compuestos más estables de cobalto, los compuestos de arsénico o antimonio se viene usando en la mayoría de plantas de zinc

Los compuestos intermetálicos de Co, Ni y Cu con arsénico o antimonio pueden ser representados en la siguiente ecuación[2]:



Donde Me puede ser Co, Ni ó Cu; y M puede ser As ó Sb

4.2. TERMODINÁMICA DE LA PURIFICACIÓN

La precipitación del Cu, Cd, Co y Ni de la solución se debe a que el potencial de éstos es menor que el del zinc. El manganeso permanecerá en solución, pues su potencial es mayor.

Podemos apreciar los siguientes potenciales de reducción:



Las reacciones de desplazamiento que se producen son:



$$\mu^{\circ}_{\text{Cd}^{++}} = - 77.586 \text{ kJ/mol}$$

$$E^{\circ}_{\text{th}} = - 0.4022$$

$$(E^{\circ}_{\text{th}})_{\text{cc}} = 0.35968912$$



$$\mu^\circ_{\text{Cu}^{++}} = + 65.396 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{\text{th}} = + 0.33883938$$

$$(E^\circ_{\text{th}})_{\text{cc}} = 1.1005285$$



$$\mu^\circ_{\text{Co}^{++}} = - 54.51 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{\text{th}} = - 0.28243523$$

$$(E^\circ_{\text{th}})_{\text{cc}} = 0.47925389$$



$$\mu^\circ_{\text{Ni}^{++}} = - 45.636 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{\text{th}} = - 0.23645596$$

$$(E^\circ_{\text{th}})_{\text{cc}} = 0.52523316$$

Según podemos analizar, las reacciones 19, 20, 21 y 22 serán posibles y espontáneas a 25°C. Además las reacciones de desplazamiento se producen de acuerdo a la diferencia de potenciales, por lo que precipitaría primero el Cu, Ni, Co y Cd. Es por ello que al chequear el Cd en concentraciones inferiores a 0.5 mg/l, habrá precipitado prácticamente todo el cobre.

Sin embargo, como la termodinámica no nos dice la velocidad de reacción, el Co y el Ni no habrán precipitado sino solamente en parte, por esto

se le aumenta la temperatura y se le agregan catalizadores para precipitarlos en la purificación caliente.

Como las reacciones son exotérmicas entonces debe haber un aumento en la temperatura, la cual vamos a hallar teniendo como parámetros, para la purificación fría:

Densidad de solución impura	=	1380 g/l
Zn	=	153 g/l
Flujo de solución impura	=	120 m ³ /h
Cd	=	450 mg/l
Cu	=	1000 mg/l

Calculando el número de moles tenemos:

$$\text{Cd}^{++} = 0.45 \text{ g/l} \times 120\,000 \text{ l/h} \times (1/112.4) = 480 \text{ mol/hora}$$

$$\text{Cu}^{++} = 1 \text{ g/l} \times 120\,000 \text{ l/h} \times (1/63.54) = 1951.52 \text{ mol/hora}$$

Tomando los valores de ΔH° de tablas termodinámicas obtenemos los calores desprendidos.

$$\text{Cd}^{++} = 480 \text{ mol/hora} \times -19.1300 \text{ Kcal/mol} = -9\,182.4 \text{ Kcal/hora}$$

$$\text{Cu}^{++} = 1951.52 \text{ mol/hora} \times -53.400 \text{ Kcal/mol} = -104\,183 \text{ Kcal/hora}$$

Asumiendo que la solución este compuesta como una solución de sulfato de zinc, tenemos que en un litro hay:

$$\text{ZnSO}_4 \text{ g/l} = 153 \text{ g/l} \times (161.4 / 65.4) = 377.6 \text{ g/l} = 2.34 \text{ mol/l}$$

$$\text{Peso del agua en la solución} = 1380 - 377.6 \text{ g/l} = 1002.4 \text{ g/l} = 55.69 \text{ mol/l}$$

De donde podemos concluir que 1 mol de sulfato esta disuelto en 24 moles de agua. Del Handbook de C.H. Hodgman, podemos ver que aproximadamente es 0.79 Kcal/Kg-°C, el calor específico de la solución.

El peso de la solución será:

$$M = V \times G = 120\,000 \text{ l/h} \times 1.380 \text{ g/l} = 165\,600 \text{ Kg/h}$$

Hallando la variación de temperatura:

$$\Delta T = Q / (m \times C_e)$$

$$\Delta T = 62.066 \text{ Kcal/hora} / (0.79 \text{ Kcal/Kg} \cdot ^\circ\text{C} \times 171\,120 \text{ Kg/h}) = 0.83^\circ\text{C}$$

4.3. FORMACIÓN DE ARSENAMINA

En la etapa de Purificación hay que tener mucho cuidado, pues hay formación de arsenamina, el cual es un gas muy venenoso que proviene de las siguientes reacciones:



4.4. CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE CEMENTACIÓN

Como se ha visto anteriormente, la termodinámica del proceso de cementación es muy favorable, por consiguiente, se desea un estudio cinético para determinar la velocidad en la cual se lleva a cabo la reacción. Existen dos razones principales de un estudio cinético, estas son:

- Establecer la secuencia de las reacciones individuales, las cuales ocurren en sucesión o aún simultáneamente y juntas constituyen la reacción completa.
- Determinar la etapa controlante.

Con respecto al primer objetivo, los modelos han sido presentados mostrando los pasos de toda la reacción de cementación en conjunto y estos parecen ser razonablemente exactos desde un punto de vista fundamental. Sin

embargo, ha sido muy poco considerado la transferencia de carga, la cual es involucrada inevitablemente en cualquier reacción electroquímica.

Al revisar el segundo objetivo, Miller [12] sustenta que la gran mayoría de reacciones de cementación parecen obedecer la cinética de primer orden controlada por el transporte, al menos durante la etapa inicial de la reducción. Además, al analizar el proceso de cementación, los investigadores han empleado la siguiente relación, la cual describe el cambio de concentración en la solución de las especies a reducir:

$$-\frac{dc}{dt} \propto C \quad (26)$$

En la cual se puede lograr una igualdad introduciendo una constante tal como se indica a continuación:

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (27)$$

En este punto, vale la pena recordar que la cementación es una reacción heterogénea. Por esta razón, la constante de velocidad no sólo es una función de la temperatura, sino también depende del área interfacial y del volumen de la solución.

La forma integrada de la ecuación anterior a condiciones iniciales $t = 0$, $C=C_0$, es:

$$\ln (C/C_0) = -k t \quad (28)$$

Para modelar tal sistema heterogéneo controlado por transferencia de masa de la cementación se ha tomado en cuenta el estudio de Levich [13] para un disco rotatorio, el cual llega a la siguiente relación:

$$J = 0.62 D^{2/3} \mu^{-1/6} \omega^{1/2} C_B \quad (29)$$

Donde:

J = Flujo de masa (o molar) de las especies reactantes hacia el electrodo ($M L^{-2} t^{-1}$)

D = Coeficiente de difusión de los iones ($L^2 t^{-1}$)

μ = viscosidad cinemática de la solución ($L^2 t^{-1}$)

ω = velocidad angular (t^{-1})

C_B = concentración en volumen del ión reactante (ML^{-3})

La relación anterior se puede usar en la ecuación 29. Además, a temperatura constante y conociendo los valores de D , μ y ω , es posible predecir la concentración en volumen conforme avanza la reacción y compararla con los datos experimentales.

La principal ventaja del disco del electrodo es que permite determinar si la reacción de cementación es o no es controlada por un proceso de difusión. Por otro lado, es importante remarcar que esta técnica es solo válida para períodos iniciales de la reacción y no toma en cuenta la influencia de la superficie del depósito, especialmente cuando se forman superficies muy rugosas en la superficie del disco.

Otro criterio que es usado comúnmente para determinar si la reacción de cementación es controlada por difusión o químicamente (electroquímicamente) es midiendo la sensibilidad de la velocidad de reacción conforme cambia la temperatura. Esto se correlaciona frecuentemente usando la ecuación de Arrhenius; aunque originalmente fue desarrollado para sistemas homogéneos [14], esta ha sido aplicada frecuentemente al estudio de reacciones de cementación por investigadores de este campo.

Esta ecuación puede ser escrita como sigue:

$$k = k_0 e^{-\Delta E_a/RT} \quad (30)$$

Donde:

- k constante de velocidad de reacción a determinada temperatura t (cm/sec).
- K₀ frecuencia o factor pre-exponencial, el cual es casi a temperatura independiente.

ΔE_a : energía de activación (Kcal/mol).

R : constante (1.987 cal/mol.°K)

T : temperatura absoluta (°K)

Al emplear logaritmo natural, se puede linealizar la ecuación anterior:

$$\ln k = \ln k_0 - (\Delta E_a/RT) \quad (31)$$

Además un ploteo de $\ln k$ vs. $1/T$ podría resultar una línea recta con pendiente $-(\Delta E_a/R)$, de donde se puede calcular la energía de activación. Las energías de activación en el rango de 2 a 6 Kcal/mol son características de procesos controlados por difusión, mientras que las energías mayores a 10 Kcal/mol son inherentemente procesos controlados químicamente (electroquímicamente) [15]. Sin embargo, debemos tener mucho cuidado cuando medimos este parámetro, porque las condiciones hidrodinámicas del sistema pueden ejercer una fuerte influencia en el valor obtenido. Además, en cualquier experimento también debe asegurarse la obtención de un flujo máximo para la reacción de interfase a cada temperatura considerada.

Debido a la diferencia de valores de la energía de activación para reacciones de cementación controladas por difusión o químicamente, los investigadores han descubierto que los mecanismos de control de una reacción de cementación puede cambiar conforme se aumente la temperatura. El cambio puede ser de un proceso controlado químicamente a bajas temperaturas a un

proceso controlado por difusión a altas temperaturas. La temperatura (o el rango de temperatura) en la cual ocurre el cambio en el mecanismo es conocida como temperatura de transición y los sistemas que siguen este comportamiento, se encuentran entre 30°C y 40°C.

Sin embargo, un informe presentado por Beckstead [16] muestra que bajo ciertas condiciones, las reacciones de cementación pueden ser controladas por difusión en todas las temperaturas (de 10°C a 60°C). Estas conclusiones fueron obtenidas usando una técnica de ultrasonido que muestra la superficie del precipitante durante toda la corrida del experimento. Esta investigación se desarrolla en un sistema Cu^{++}/Fe y la energía de activación a este rango de temperatura fue aproximadamente 5 Kcal/mol.

V.- ESQUEMA EXPERIMENTAL DE LABORATORIO Y PROGRAMA DE PRUEBAS METALÚRGICAS

5.1. PROPUESTA TÉCNICA ESPECÍFICA DEL TRABAJO DE TESIS

Debido a los planes de expansión al doble de su capacidad de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla, es necesario analizar en la práctica el efecto de las variables independientes en ambas etapas de purificación, debido a una variación en la calidad de los concentrados y por ende de las soluciones impuras.

El presente trabajo de tesis estudiará la influencia de estas posibles variaciones de las soluciones impuras y el efecto de las variables independientes al variar la calidad de las soluciones.

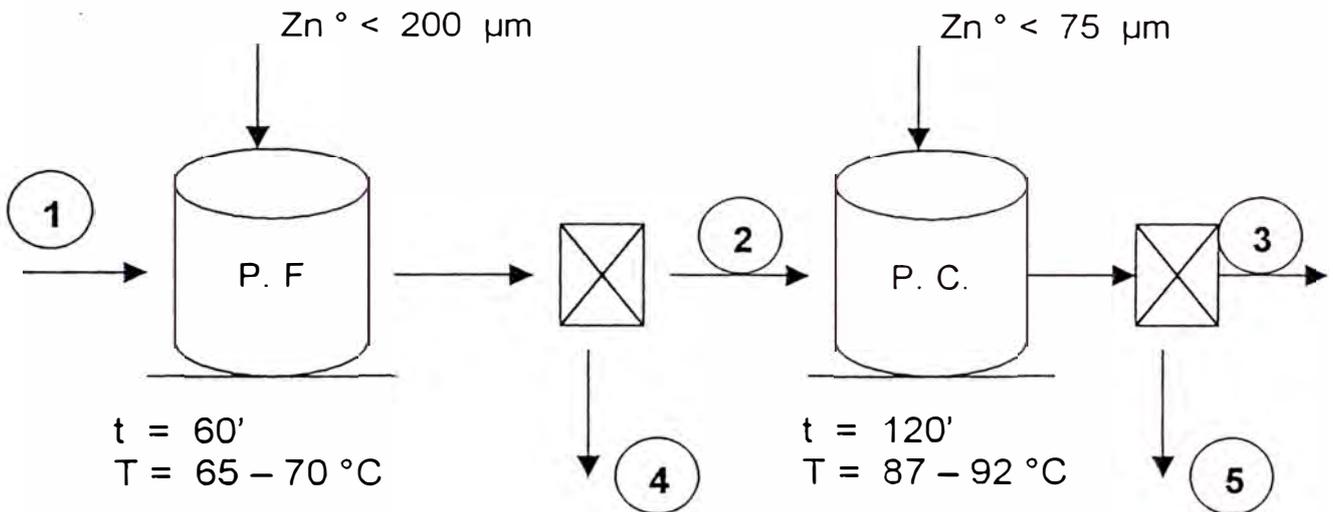
5.1.1. JUSTIFICACIÓN

El análisis práctico de las variables que influyen en la cinética de reacción de precipitación a fin de mejorar el rendimiento del proceso integro, dado los planes de expansión de la Refinería al doble de su capacidad y por una posible variación en la calidad de las soluciones impuras en lo que a contenidos de impurezas (sub-productos) se refiere.

5.2. OBJETIVOS

- ◆ Conocer el efecto de las variables independientes (influyentes en la cinética de las reacciones de precipitación) temperatura, tiempo y adición de polvo de zinc en la eficiencia colectiva / selectiva de recuperación de cobre y cadmio, en la calidad del producto precipitado y en la calidad de las soluciones al final de la etapa.
- ◆ Analizar la posibilidad de recuperación selectiva de cobre y cadmio que usualmente son recuperados en una sola etapa. Identificar algún elemento controlante en la precipitación colectiva, en caso no sea posible efectuar una precipitación selectiva.
- ◆ Estudiar el efecto de las variables independientes en la precipitación de cobalto en la etapa donde precipita cobre y cadmio.
- ◆ Examinar el efecto de las variables independientes en la precipitación de cobalto durante la etapa de purificación caliente.
- ◆ Analizar el efecto de la mayor concentración de cobalto en el exceso de polvo de zinc utilizado.
- ◆ Calidad final de la solución pura. Determinar el rango de calidad en cada etapa.

5.3. ESQUEMA EXPERIMENTAL



En un vaso de 3 litros de acuerdo al diagrama anterior analizar lo siguiente:

- ① ρ , Cd, Cu, Co, As, Sb, Zn, Aspecto, Fe^{+2}
- ② Cd, Cu, Co, Fe^{+2} .
- ③ Cd, Cu, Co, Fe^{+2} .
- ④ Cd, Cu, Co, Zn.
- ⑤ Cd, Cu, Co, Zn.

5.4. TRABAJO PREPARATORIO

A continuación se indicará los materiales y equipos utilizados para las primeras pruebas describiendo el procedimiento de las mismas.

5.4.1. Materiales y Equipos

- Equipos.
 - Reactor: 1 vaso pirex de 4 litros (sin deflectores) con tapa de plástico.
 - 1 vaso pirex de 1 litro.
 - 1 agitador de paletas.
 - 1 estufa eléctrica (hotplate).
 - 1 kitazato de 1 litro.
 - 1 bomba de vacío.
 - 1 filtro de porcelana de 14 cm de diámetro.
 - 1 termómetro.
 - 1 termocupla.
 - 1 calentador.
 - 1 pizeta (frasco lavador).
 - 1 pipeta de 25 ml.
 - 1 pipeta de 2 ml.
 - 1 bombilla.
 - 1 probeta de 1 litro.
 - 1 embudo.

- Materiales.
 - Polvo de Zinc <75 μm para pruebas de purificación fría.
 - Polvo de zinc <200 μm para pruebas de purificación caliente.
 - Solución de Sb_2O_3 (trióxido de antimonio).
 - PbSO_4 (sulfato de plomo) en polvo.
 - Agua ultra pura para compensar.
 - Papel Whatman N° 2

5.5. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- Toma de muestra.

Tomar la muestra del overflow neutro aproximadamente 30.0 litros para las pruebas del 1 al 8.

Efectuar las siguientes mediciones: pH, aspecto, densidad.

Realizar los siguientes análisis: [Co] en mg/l, [Cd] en mg/l, [Cu] en mg/l, [Ni] en mg/l, [Zn] en g/l, [Fe] en mg/l, [As] en mg/l y [Sb] en mg/l.

Homogeneizar bien la muestra.

Muestrear aproximadamente 1 Kg. de polvo de zinc < 75 μm de la tolva de almacenamiento y llevar a analizar el contenido de Fe y Pb (en %) en dicha muestra.

- Muestrear aproximadamente 1 Kg. de polvo de zinc < 200 μm de la tolva de almacenamiento, luego analizar el contenido de Fe y Pb (en %) en dicha muestra.
- Muestrear aproximadamente 200 ml de Sb_2O_3 en solución.
- Muestrear aproximadamente 50 gr. de PbSO_4 en polvo.

Calidad del Polvo de Zinc

Purificación Fría:

Tamaño < 200 μm .

% Fe = 0.01

% Pb = 0.002

Purificación Caliente:

Tamaño < 75 μm .

% Fe = 0.01

% Pb = 0.002

El tamaño de grano promedio del polvo se muestra en el Anexo A3.

5.5.1 Pruebas variando la temperatura o las cantidades de polvo de zinc con respecto a la concentración de Cadmio, Cobre y Cobalto tanto en la purificación fría como en la purificación caliente.

Se ha tomado 3 litros de muestra para cada prueba y se ha trabajado en cada con los parámetros indicados a continuación:

Prueba 1 T= 40°C Zn°= 2.5 g/l

Prueba 2 T= 47°C Zn°= 2.0 g/l

Prueba 3 T= 40°C Zn°= 2.0 g/l

Prueba 4 T= 60°C Zn°= 2.5 g/l

Prueba 5 T= 65°C Zn°= 2.5 g/l

Prueba 6 T= 65°C Zn°= 2.0 g/l

5.5.1.1 Procedimiento de las pruebas de Purificación Fría.

Colocar el agitador de paletas dentro del vaso de 4 litros.

Agregar al vaso 3 litros de muestra.

Colocarlo sobre la plancha, encender el agitador y calentar hasta llegar a la temperatura a la cual se va a trabajar.

Marcar el nivel de la solución para poder compensarla con agua ultra pura cuando empiece a evaporarse, el agua ultra pura debe encontrarse en un vaso de 1 litro a la misma temperatura ayudada con un calentador. Luego tapar la solución.

Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada agregar la cantidad de polvo de zinc real que se ha calculado para los 3 litros de muestra. A partir de este momento la prueba deberá durar 45 minutos, sin retirar la muestra de la plancha con el fin de mantener su temperatura.

- Se tomará muestras a 10, 20, y 30 minutos en una cantidad de 50 ml. que será compensado con agua ultra pura caliente. Además se tomará una muestra a los 45 minutos en una cantidad de 150 ml.
- En las muestras tomadas a los 10, 20 y 30 minutos se analizarán los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l) y Co (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica. Ver Anexo A2.
- En la muestra tomada a los 45 minutos se analizará los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l), Co (mg/l), Ni (mg/l), Zn (g/l), Fe (mg/l), As (mg/l) y Sb (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica. Ver Anexo A2.
- Cada muestra debe de ser filtrada previamente a su análisis.
- Una vez que han pasado 45 minutos se retira el vaso de la estufa y procede a filtrar la solución con la ayuda del kitazato, el filtro de porcelana, la bomba de vacío y el papel filtro.
- Luego de la filtración se mide el volumen restante, y los sólidos se envía al laboratorio central para analizar lo siguiente: %Zn, %Cd, %Cu, %Co, %As, %Sb, %Fe. Ver Anexo A2.

5.5.2 Prueba continua de purificación caliente después de la prueba 6 de purificación fría. Se ha tomado 3 litros de muestra para cada prueba y se ha trabajado en cada con los parámetros indicados a continuación:

Prueba 7 $T = 87^{\circ}\text{C} - 92^{\circ}\text{C}$ $Zn^{\circ}_r = 1.5 \text{ g/l}$

5.5.2.1 Procedimiento para la prueba de purificación caliente.

- Colocar el agitador de paletas dentro del vaso de 4 litros.
- Agregar la solución filtrada después de la purificación fría.
- Colocarlo sobre la plancha, encender el agitador y calentar hasta llegar a una temperatura que oscile entre los 87°C y 92°C .
- Marcar el nivel de la solución para poder compensarla con agua ultra pura cuando empiece a evaporarse, el agua ultra pura debe encontrarse en un vaso de 1 litro a la misma temperatura (entre 87°C y 92°C) ayudada con un calentador. Luego tapar la solución.
- Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada agregar la cantidad de sulfato de plomo y trióxido de antimonio de acuerdo al siguiente calculo y para el volumen de la solución con la que se esta trabajando procedente de la purificación fría.

TRIOXIDO DE ANTIMONIO

$$\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ (ml/l)} = 0.37 * Zn_r \text{ (g/l)}.$$

SULFATO DE PLOMO.

$$\text{PbSO}_4 \text{ (g/l)} = 0.0029 * Zn_r \text{ (g/l)}.$$

Donde:

Zn_r (g/l): Cantidad de polvo de zinc real que se le agrega a la muestra para la purificación caliente; en este caso es 1,5.

- Luego se agrega la cantidad de polvo de zinc real. A partir de este momento la prueba durará 160 minutos.
- Se tomará muestras a 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 140 minutos en una cantidad de 50 ml. que será compensado con agua ultra pura caliente. Además se tomará una muestra a los 160 minutos en una cantidad de 150 ml.
- En las muestras tomadas a los 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 140 minutos se analizarán los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l) y Co (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica.

En la muestra tomada a los 160 minutos se analizará los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l), Co (mg/l), Ni (mg/l), Zn (g/l), Fe (mg/l), As (mg/l) y Sb (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica.

- Cada muestra debe de ser filtrada previamente a su análisis.
- Una vez que han pasado 160 minutos se apaga el agitador y se mantiene caliente la muestra para evitar redisolución de cobalto y luego se procede a filtrar la solución con la

ayuda del kitazato, el filtro de porcelana, la bomba de vacío y el papel filtro.

- Luego de la filtración se mide el volumen restante, y los sólidos se envía al laboratorio central para analizar lo siguiente: %Zn, %Cd, %Cu, %Co, % Ni, %As, %Sb, %Fe. Ver resultados en el Anexo A2.

5.5.3 Prueba de purificación fría para observar la redisolución de cobalto a mayor tiempo de reacción. Se ha tomado 3 litros de muestra para prueba y se ha trabajado con los parámetros indicados a continuación:

Prueba 8 $T = 65^{\circ}\text{C}$ $\text{Zn}^{\circ} = 2 \text{ g/l}$

5.5.3.1 Procedimiento de la prueba de Purificación Fría.

Se procede de la misma manera que las pruebas de purificación fría del 1 al 6, con la diferencia que esta vez la prueba dura 60 minutos y se toma muestra cada 5 minutos, es decir, a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 minutos y la muestra final a los 60 minutos. Ver resultados en los anexos.

Los procedimientos aplicados para las siguientes pruebas se describe en el Anexo A1. Estas pruebas incluyen:

- ◆ Pruebas de purificación fría y/o caliente adicionando polvo de zinc en exceso tomando como base las fórmulas estequiométricas (de Prueba N°9 a Prueba N°15).
- ◆ Pruebas complementarias. Pruebas continuas incluyendo las dos etapas de purificación variando la concentración de Cobalto al inicio de la purificación fría. (Prueba N°16 y 17)

VI.- PRESENTACIÓN, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para lograr los objetivos de este estudio, es necesario comprender el efecto que las variables independientes a analizar ejercen tanto en la purificación fría como en la caliente en las distintas reacciones de cementación involucradas con el fin de conseguir un esquema optimizado que abarque ambas etapas. Para lograr una visión adecuada de estos esquemas complejos de cementación se analizaron los siguientes sistemas mas simples: Cd^{++}/Zn ; Cu^{++}/Zn ; Co^{++}/Zn .

Los datos experimentales de las pruebas seleccionadas se muestran en el Anexo A1. Asimismo, se ha determinado la energía de activación para los sistemas Cd^{++}/Zn ; Cu^{++}/Zn ; usando los datos de velocidad inicial.

6.1. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Durante la parte inicial del trabajo de investigación, se llevaron a cabo los experimentos para comprender el desarrollo de cada uno de los sistemas e identificar las variables independientes y dependientes que se tendrían en cuenta.

Las primeras pruebas preliminares (de Prueba N°1 a Prueba N°8) se realizaron con el fin de averiguar qué variables independientes y dependientes eran las que predominaban en la purificación tanto fría como caliente; las variables independientes que se tomaron en cuenta son: cantidad de polvo de zinc, temperatura y tiempo de residencia. De otro lado, las variables dependientes fueron: porcentaje de precipitación metálica, calidad de las soluciones finales de cada etapa, calidad de los cementos obtenidos considerando el contenido de zinc y de los elementos impurificantes / sub-productos.

Luego de obtener los primeros resultados, se decidió realizar un segundo grupo de pruebas (de prueba N° 9 a prueba N°15); el objetivo de este segundo grupo de pruebas fue obtener la cantidad necesaria de polvo de zinc en exceso para la purificación tanto fría como caliente, con el fin de obtener una solución de sulfato de zinc con contenidos de cadmio, cobalto y cobre dentro del rango permisible de calidad para seguir con la siguiente etapa.

Para las pruebas N°16 y 17, se utilizó el exceso de polvo de zinc que normalmente se usa en planta tanto en la purificación fría como en la caliente; aquí se pudo estudiar el comportamiento del cadmio, cobre y cobalto en ambas etapas antes y después de incrementar la concentración de cobalto al inicio de la purificación fría

A continuación, presentaremos los resultados de las pruebas seleccionadas, observando el comportamiento de cada elemento (cobre, cadmio y cobalto) a precipitar:

◆ **Cobre**

Al comparar el comportamiento del cobre con respecto a la variación de cada una de las variables independientes podemos decir que:

Temperatura; el cobre precipita con mayor facilidad cuando se encuentra a baja temperatura, 40°C (aquí se comparó las Pruebas N°1 y 2), ver FIG. N° 6.

Tiempo de Reacción; si comparamos las pruebas N°16 y 17, se observa que en un máximo de 15 minutos se logra precipitar todo el cobre requerido, precipitando además casi el 97% del cobre total en los primeros 5 minutos, para un exceso de 25% de polvo de zinc. Ver FIG. N° 7.

Polvo de Zinc; el cobre solo necesita cantidades estequiométricas de polvo de zinc para precipitar en su totalidad. Ver FIG. N° 8.

◆ **Cadmio**

Se analizará el comportamiento del cadmio con respecto a la variación de cada una de las variables independientes:

Temperatura; al comparar la Pruebas N° 2, 3 y 16 podemos decir que el cadmio precipita mejor cuando se encuentra por encima de los 60°C, ver FIG. N° 9.

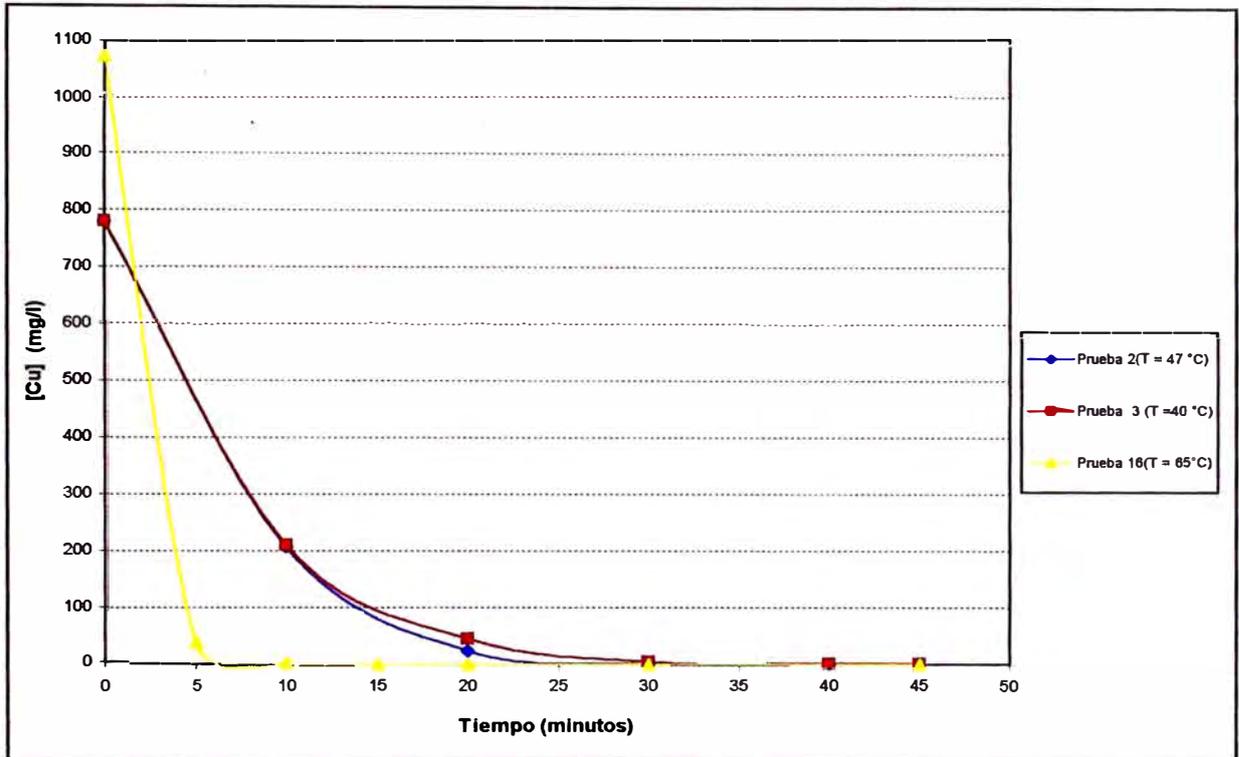


FIG. N° 6: Comportamiento del Cobre variando la Temperatura de Trabajo

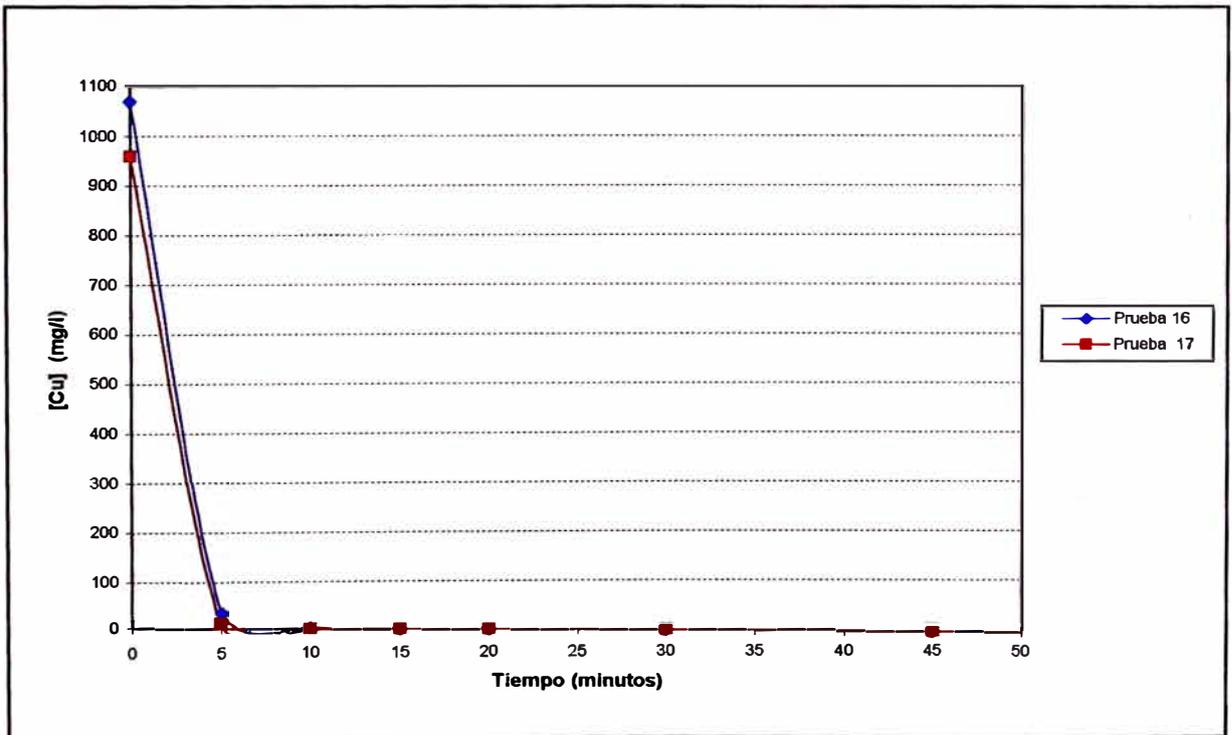


FIG. N° 7: Comportamiento del Cobre de acuerdo al Tiempo de Reacción

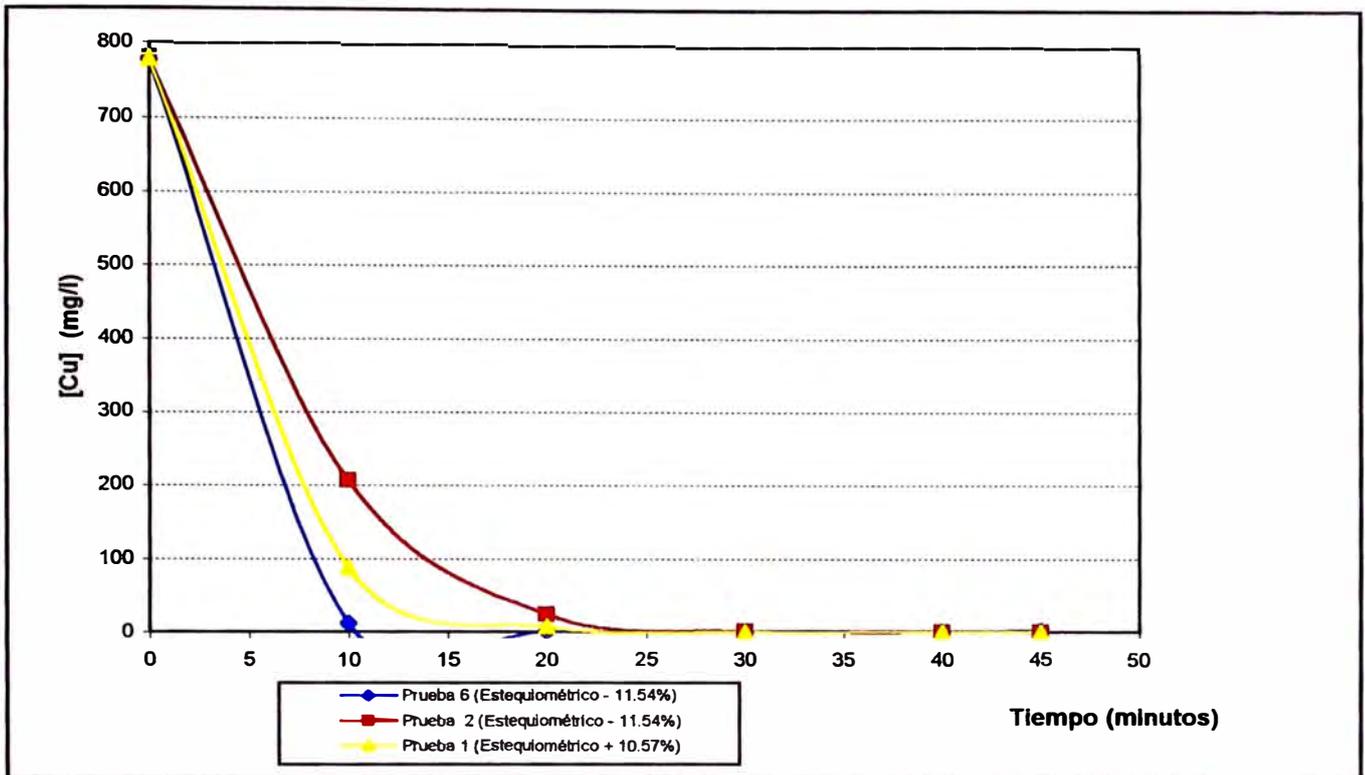


FIG. N° 8: Comparación del Cobre de acuerdo a la cantidad de Polvo de Zinc

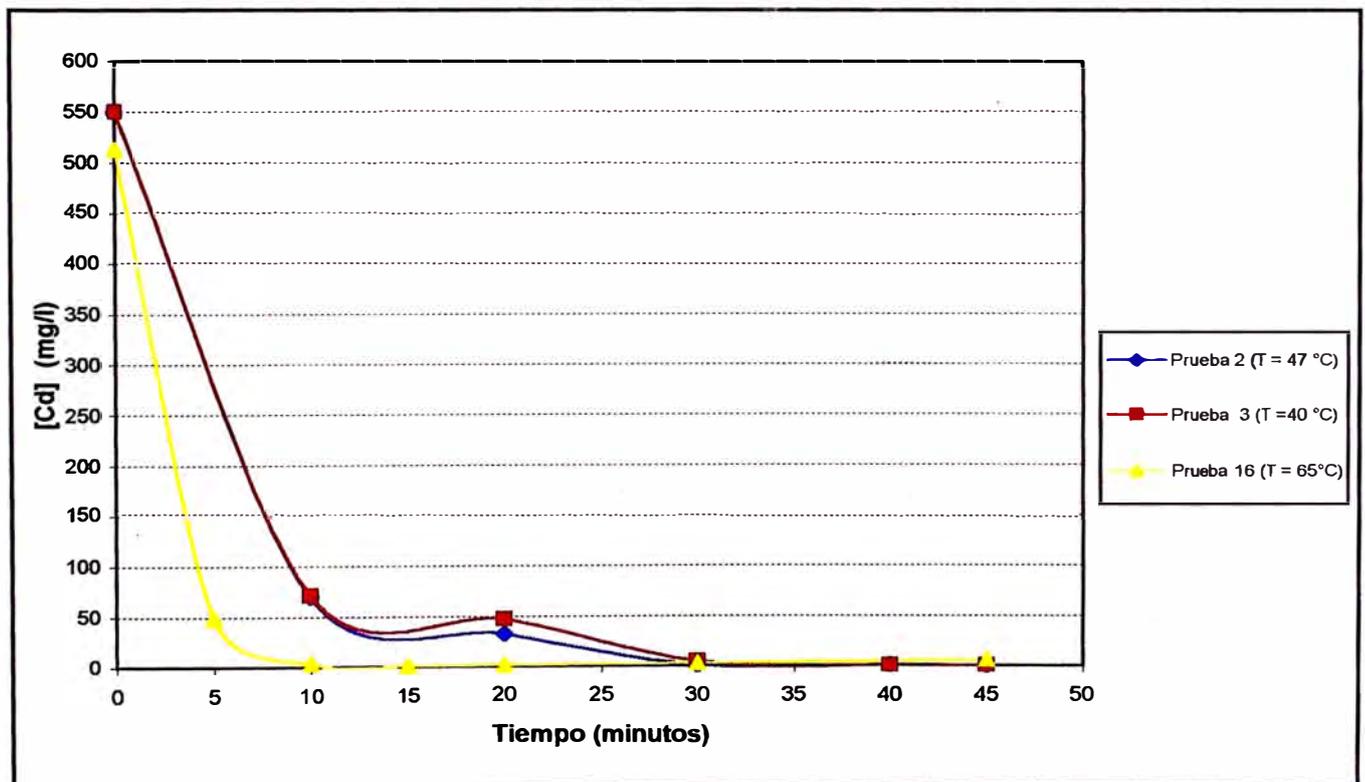


FIG. N° 9: Comparación del Cadmio variando la Temperatura de Trabajo

Tiempo de Reacción; para que el cadmio precipite en un alto porcentaje, es decir, para que la solución fría tenga menos de 10ppm, necesita un tiempo de reacción no menor a 30 minutos ni mayor a 45 minutos, debido a que después de los 45 minutos se empieza a redisolverse. Ver FIG. N° 10.

Polvo de Zinc; se necesita un exceso de 25% de polvo de zinc para precipitar todo el cadmio necesario. Para observar ello se ha comparado las Pruebas N° 3, 11 y 16. Ver FIG. N° 11.

◆ **Cobalto**

En la purificación fría, no se quiere precipitar cobalto debido a que contamina el cemento Cu-Cd. Sin embargo, al agregar el polvo de zinc se produce una reacción exotérmica, es decir, se incrementa la temperatura, hasta 60° C como mínimo; temperatura en la cual precipita el cobalto indeseablemente.

A las temperaturas en las que se han efectuado las pruebas de purificación fría se ha observado que el cobalto precipita en un 25% aproximadamente durante todo el tiempo que éstas han durado (45 minutos aproximadamente) y las diferentes cantidades de polvo de zinc, incluso a cantidades estequiométricas. Ver FIG. 12.

Para analizar las muestras tomadas durante la purificación caliente, en las pruebas N° 16 y 17 se utilizó el equipo de polarografía (Methron) en lugar del espectrómetro de absorción atómica, esto es, se realizó con el fin de obtener resultados más exactos debido al rango de concentración de los elementos, especialmente del cobalto. Luego en la purificación caliente, donde se debe precipitar todo el cobalto, se obtuvo la cantidad requerida en la solución pura tanto en la Prueba N°16 como en la N° 17.

Luego de realizar los cambios indicados anteriormente se observó una alta precipitación en la purificación caliente llegando a obtener una concentración de cobalto de 0.028 ppm al final de la prueba N°16, y siendo necesario solo 140 minutos para obtener los resultados requeridos.

Se observó que en la purificación fría se necesita un exceso de 25% de polvo de zinc y en la purificación caliente un exceso de 2.5% de polvo de zinc, de acuerdo a lo que se utiliza en planta. Con esto se obtuvo mejores resultados tanto en la prueba 16 como en la prueba 17.

Al aumentar la concentración de cobalto antes de iniciar la purificación fría se observó que la prueba sigue la misma tendencia de purificación tanto en la prueba 16 como en la prueba 17(ver Fig. N° 13).

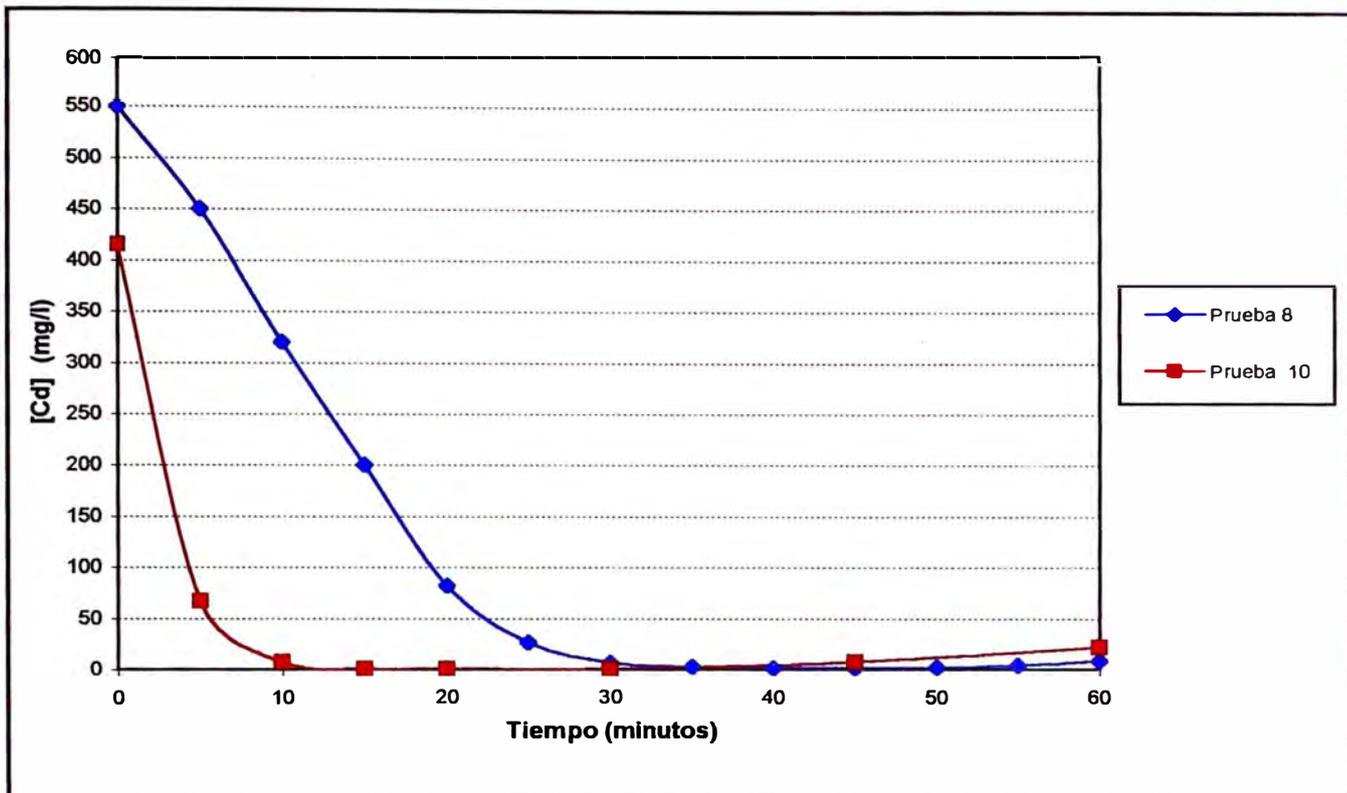


FIG. N° 10: Análisis de los Tiempos de Reacción para el Cadmio

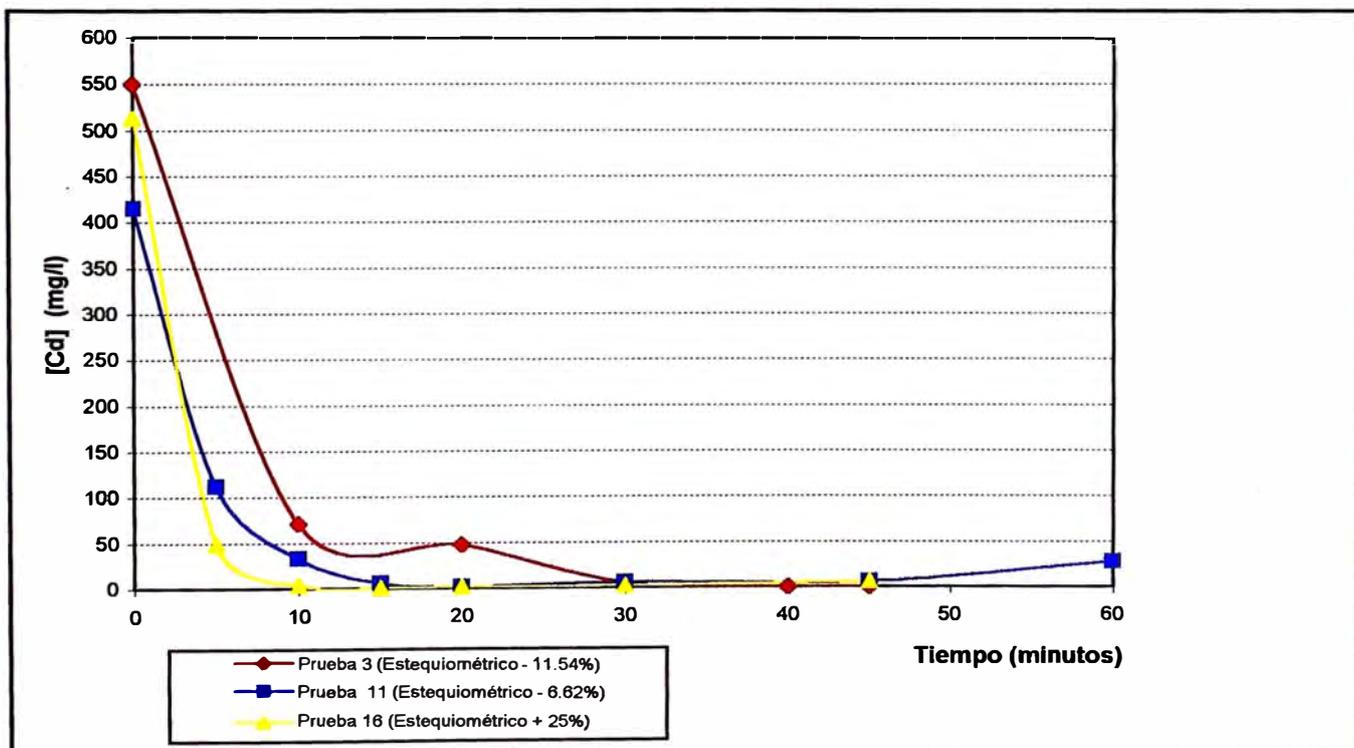


FIG. N° 11: Comparación de Cadmio variando la cantidad de Polvo de Zinc

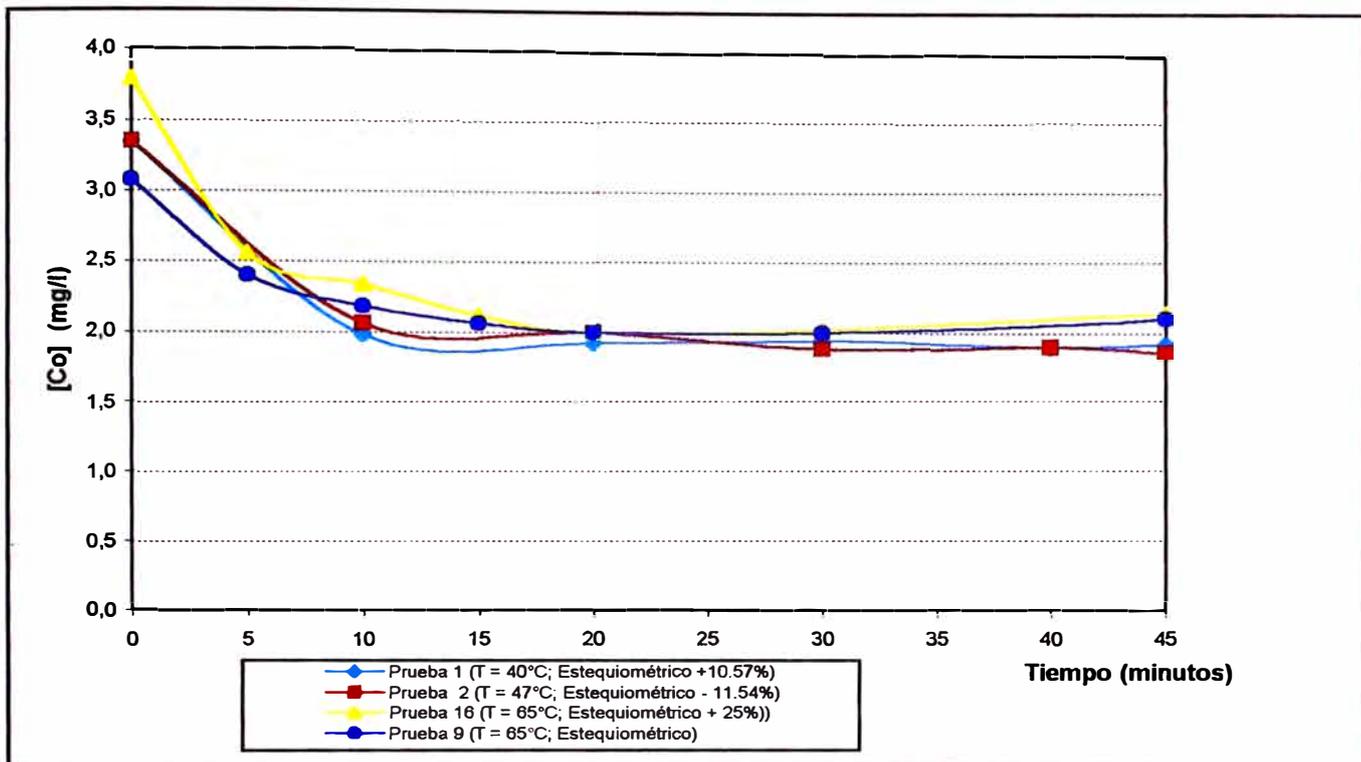


FIG. N° 12: Comportamiento del Cobalto en la Purificación Fría

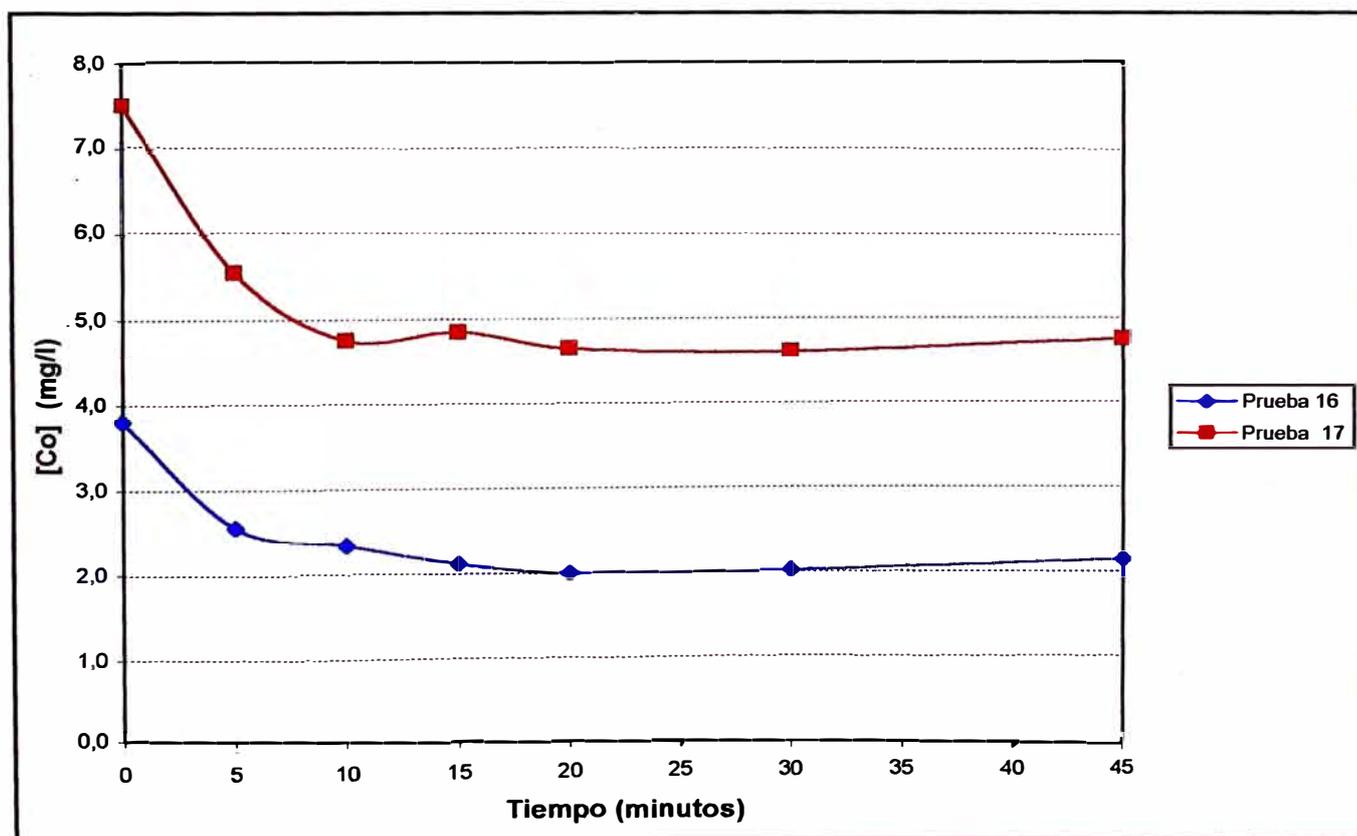


FIG. N° 13: Comparación de Resultados en la Purificación Fría variando la Concentración de Cobalto al Inicio de esta Etapa

6.2. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Luego de realizar el modelamiento para las pruebas anteriores considerando una cinética de primer orden para tiempos iniciales de reacción, se obtiene que estas pruebas son consistentes. Ver Fig. N° 14 y anexos (Anexo A4).

La energía de activación fue medida sobre un rango de temperatura de 40 °C a 65 °C, cubriéndose un rango de 25 °C.

En el anexo A5, se muestra la energía de activación para el sistema Cd^{++}/Zn , siendo este valor de 4.68 Kcal/mol. Asimismo, se muestra la energía de activación para el sistema Cu^{++}/Zn ; el valor de la energía de activación es 4.84 Kcal/mol. Estos valores se han calculado con los valores de k (constante de velocidad) a 40°C, 47°C y 65°C de temperatura, comparando los resultados a 2g/l y 2.5 g/l de polvo de zinc

6.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados experimentales presentados en la sección anterior son discutidos sobre la base del comportamiento observado en las pruebas efectuadas. Los puntos cubiertos son: efecto de la temperatura, efecto de la cantidad de polvo de Zn con respecto al estequiométrico, el tiempo de reacción

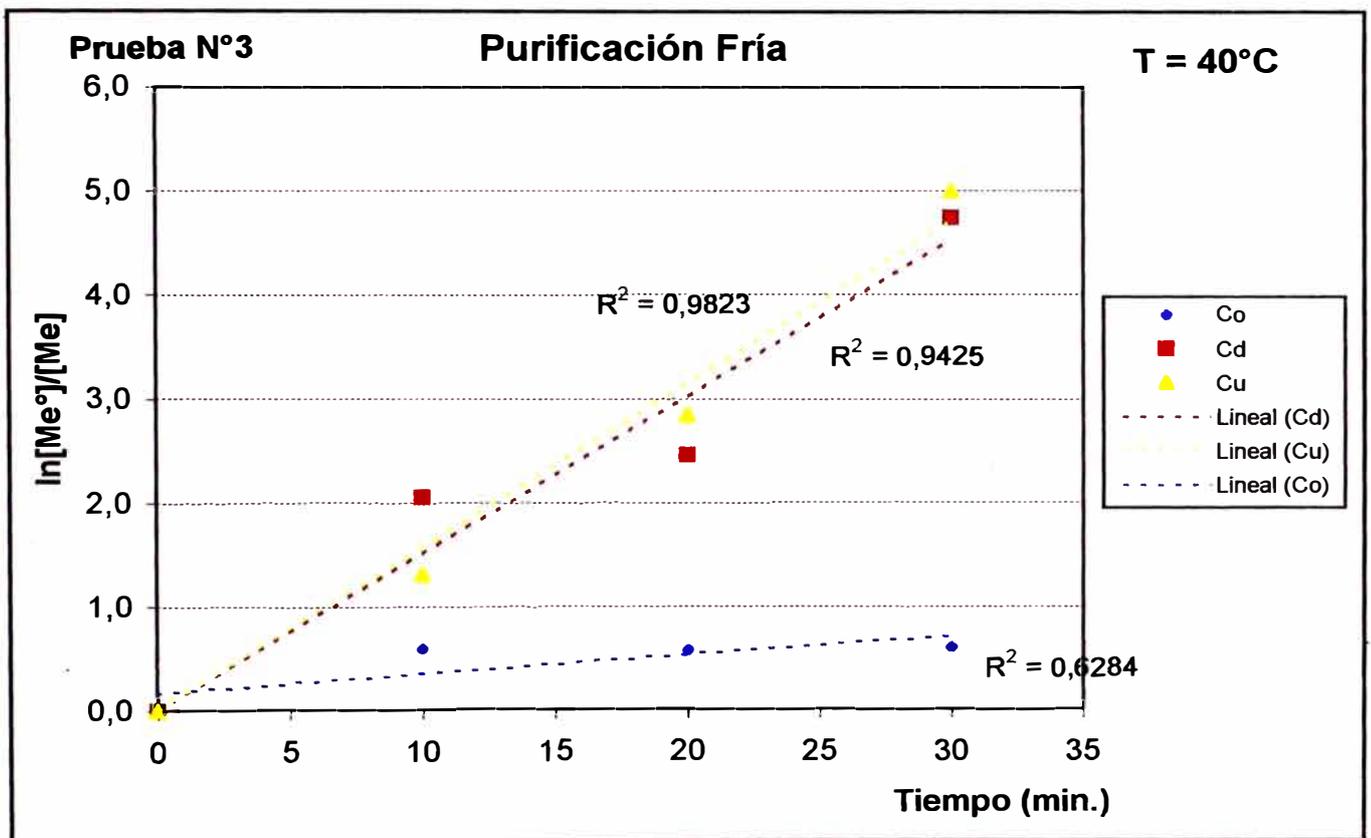


FIG. N° 14: Ejemplo Gráfico del Modelamiento Lineal y su respectiva Consistencia

para cada etapa. Asimismo, con el propósito de caracterizar el área superficial del cementante se halló el tamaño promedio de grano del polvo de zinc que se va a utilizar en cada etapa.

Los resultados encontrados fueron:

Purificación Caliente:

Tamaño de grano promedio (muestra 1) = 48.068 μm .

Purificación Fría:

Tamaño de grano promedio (muestra 2) = 29.245 μm .

6.3.1. ANÁLISIS DE LA PURIFICACIÓN EN DOBLE ETAPA Y SUS POSIBILIDADES DE OPTIMIZACIÓN

Al comparar las pruebas (del N°1 al N°6), en la purificación fría se consiguieron mejores resultados cuando se trabajó a bajas temperaturas (40°C) y con 2.5 g/l de polvo de zinc (Prueba N°2), esto referente al cadmio y cobre. Sin embargo, si consideramos al cobalto se obtienen mejores resultados cuando se trabajó con 65°C y 2.5 g/l de polvo de zinc. Por otro lado, sabemos que la reacción que se origina al agregar el polvo de zinc en la purificación fría es exotérmica, llegándose a obtener una temperatura hasta de 70°C sin necesidad de calentar la solución; generándose un mayor costo de operación si se quiere trabajar a

temperaturas menores a 65°C, debido a que es necesario enfriar para iniciar esta primera etapa y luego elevar la temperatura hasta 90°C para efectuar la purificación caliente.

Luego de efectuadas las pruebas (del N°9 al N°15), se notó que se lograba precipitar el cadmio, cobre y cobalto, tanto en la purificación fría como en la caliente, pero no en los rangos que se necesitaban para continuar en la siguiente etapa.

Debido a ello, se decidió cambiar el agitador de paletas por un agitador magnético con el fin de obtener una agitación más lenta, además de darle un tiempo de reacción previo de 9 minutos a los reactivos Sb_2O_3 y $PbSO_4$ antes de iniciar la purificación caliente, es decir, antes de agregar el polvo de zinc y realizar los análisis químicos de la purificación caliente con el Methron (analiza mediante polarografía) debido a que es más exacto con contenidos desde 10 hasta 0.01 ppm, los contenidos de cadmio, cobalto y cobre que se obtienen durante la purificación caliente se encuentran en este rango, especialmente el cobalto.

Al comparar las pruebas cuando se agrega un exceso de cobalto (pruebas 16 y 17), se observa que tanto en la purificación fría como en la caliente, se obtiene la solución de sulfato de zinc con contenidos de cobalto, cadmio y cobre que se requiere con una calidad de cemento muy

buena y con la misma cantidad en exceso del estequiométrico de polvo de zinc (ver Anexos A2).

A continuación se evaluará la posibilidad de separar selectivamente el cobre y cadmio en la purificación fría y el cobalto en la caliente.

6.3.1.1. Análisis de variables y sus Efectos en la Precipitación Individual

Al evaluar el análisis de cada variable, esto es; temperatura, tiempo de reacción, cantidad de polvo de zinc y la influencia de estos podemos decir que:

El cobre precipita mejor cuando la etapa de purificación fría se lleva a cabo a temperaturas menores a 50°C, durante los primeros 10 minutos y solo necesita cantidades estequiométricas de polvo de zinc. Ver FIG. N° 15.

El cadmio necesita un 25% en exceso del estequiométrico de polvo de zinc, tiempo de reacción no menor a 35 minutos ni mayor a 50 minutos, precipitando mejor cuando se encuentra a una temperatura de 60°C. Ver FIG. N° 16.

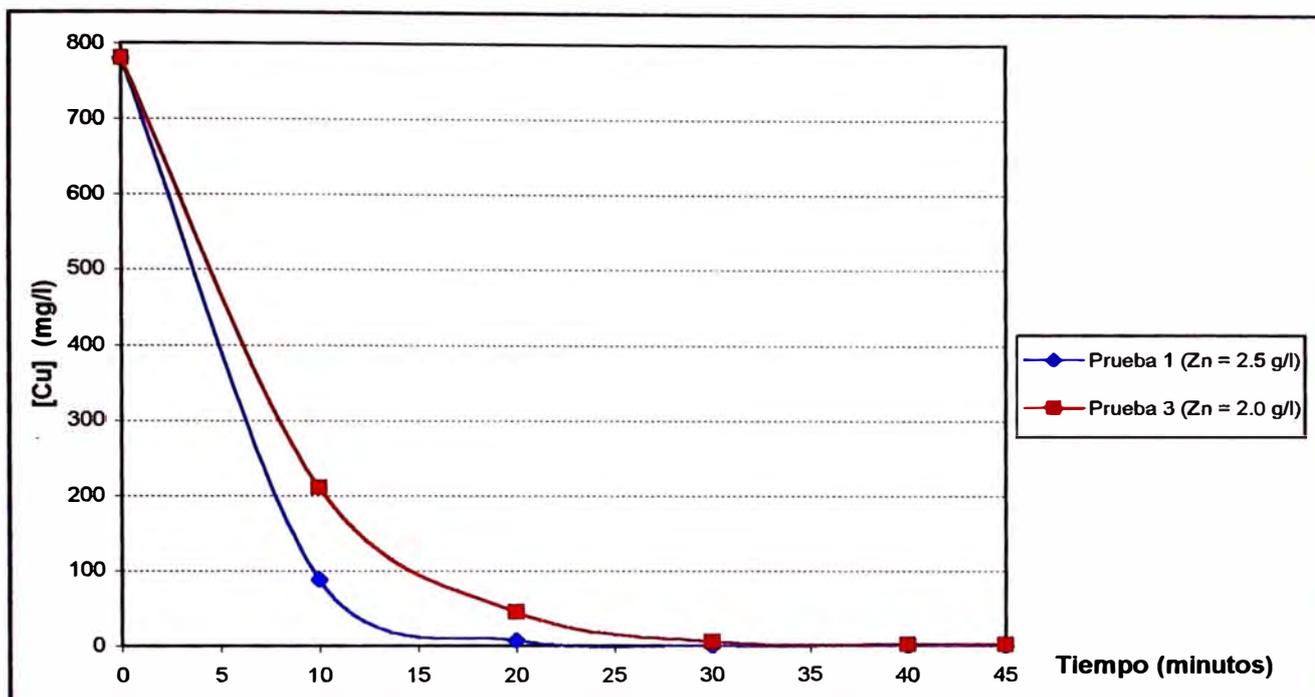


FIG. N° 15: Comportamiento del Cobre en la Purificación Fría a Baja Temperatura (40°C)

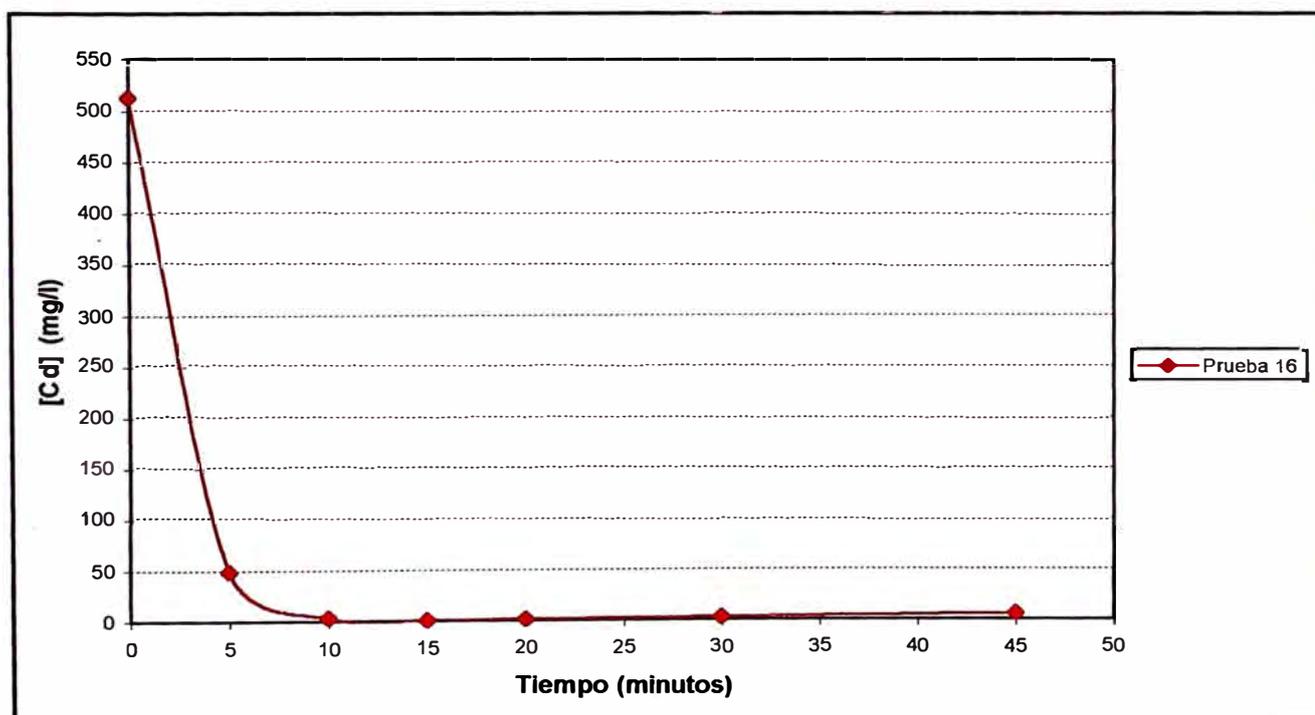


FIG. N° 16: Comportamiento del Cadmio en la Purificación Fría a 65°C

El cobalto en la purificación fría logra precipitar debido a que se trabaja a una temperatura de 65°C, su comportamiento es lineal ver FIG. N° 17; en la purificación caliente necesita 120 minutos como mínimo para que precipite todo el cobalto necesario sin que la cantidad de cobre y cadmio sea mayor a lo que se requiere en la solución caliente.

6.3.1.2. Separabilidad Cobre / Cadmio

Las condiciones para llevar a cabo una separación selectiva en la purificación fría no son suficientes en términos de relación Cu/Cd, debido a que esta relación al final de la purificación fría es de 3 á 2 aproximadamente, esto es, se encuentran casi equitativamente en porcentajes. Si bien existen condiciones que podrían favorecer la precipitación de cobre, es decir, a bajas temperaturas (menores a 50°C), cantidades estequiométricas de polvo de zinc, tiempos cortos, sin embargo, el cadmio también precipita en gran cantidad a estas condiciones aunque necesita mayor tiempo de reacción.

6.3.1.3. Control de la Purificación por el Cadmio

Se ha observado que la purificación fría esta controlada por la cementación de cadmio, las variables controlantes influyen de

la siguiente manera: la cantidad de polvo de zinc que se obtenga una solución con contenidos de Cd menores al máximo permisible, de acuerdo a las pruebas se necesita un exceso de 25% de polvo de zinc estequiométrico para cumplir lo anterior; la temperatura debe ser tal que precipite demasiado el cobalto, pero si todo el cadmio y cobre ($\pm 65^{\circ}\text{C}$); y el tiempo de reacción no debe ser mayor a 45 minutos ya que el cadmio tiende a redisolverse después de este tiempo.

6.3.1.4. Precipitación de Cobalto

- Purificación Fría

En esta etapa no se busca precipitar cobalto debido a que contamina el cemento Cu-Cd. Sin embargo, el cobalto precipita siguiendo una tendencia lineal, ver FIG. N° 17, aquí precipita en un 25% aproximadamente debido a la temperatura en la cual se realiza esta etapa.

- Purificación Caliente

El cobalto en la purificación caliente necesita un exceso de 2,5% de polvo de zinc para precipitar todo lo requerido, el tiempo de reacción es aproximadamente 120 minutos y se trabaja a 90°C de temperatura. En esta etapa, la

precipitación de cobalto es más brusca, es decir, no sigue la tendencia lineal anterior, ver Fig. N° 18.

6.3.2. CALIDAD DE LA SOLUCIÓN FRÍA Y CALIENTE

La solución fría debe cumplir con ciertos requerimientos tales como:

Aspecto, claridad > 40

Cadmio < 20 mg/l

Cobre < 0.2 mg/l

As + Sb < 1 mg/l

La solución caliente debe estar en el siguiente rango:

Solución pura densidad 1410 a 1430 g/cm³

Cobalto < 0,2 mg/l

Cadmio < 0,2 mg/l

Zn en solución pura 165 a 170 g/l

Estos requerimientos se obtuvieron en las pruebas finales, Prueba N° 16 y 17 (ver anexos, A2)

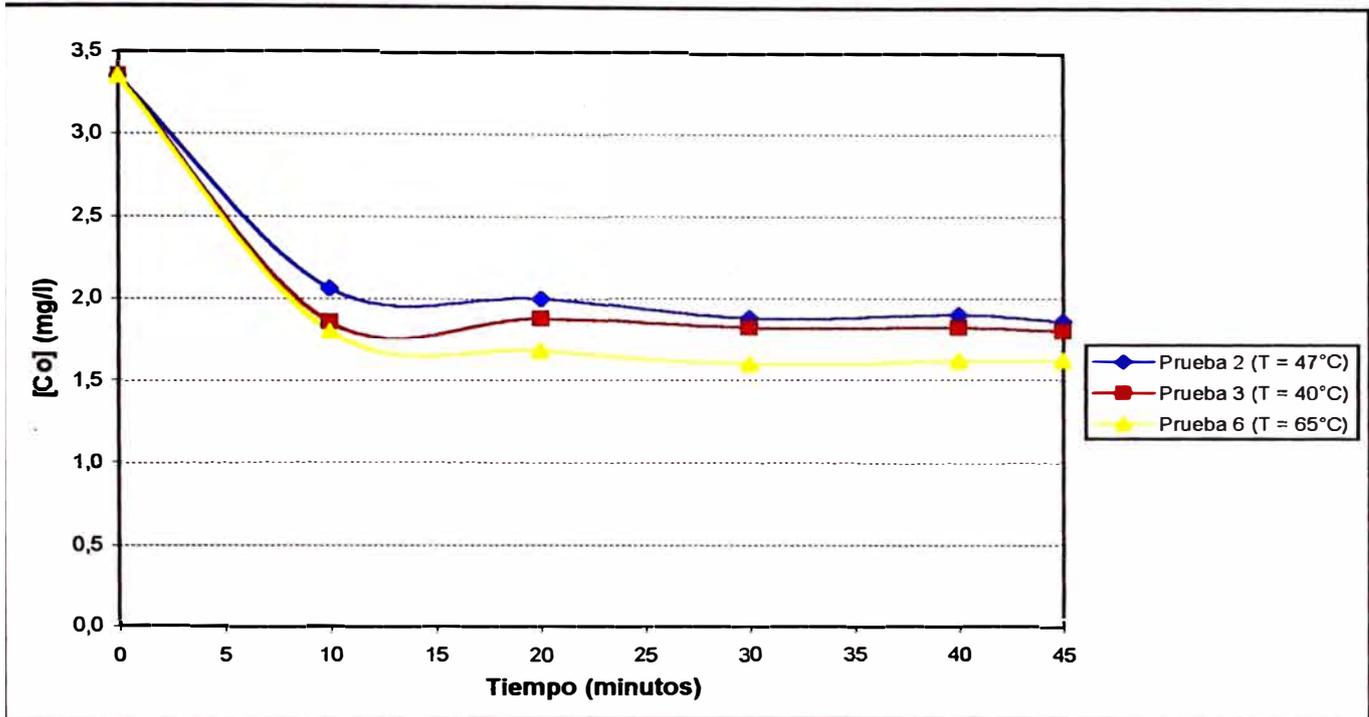


FIG. N° 17: Comportamiento del Cobalto en la Purificación Fría a Diferentes Temperaturas (Zn°=2 g/l)

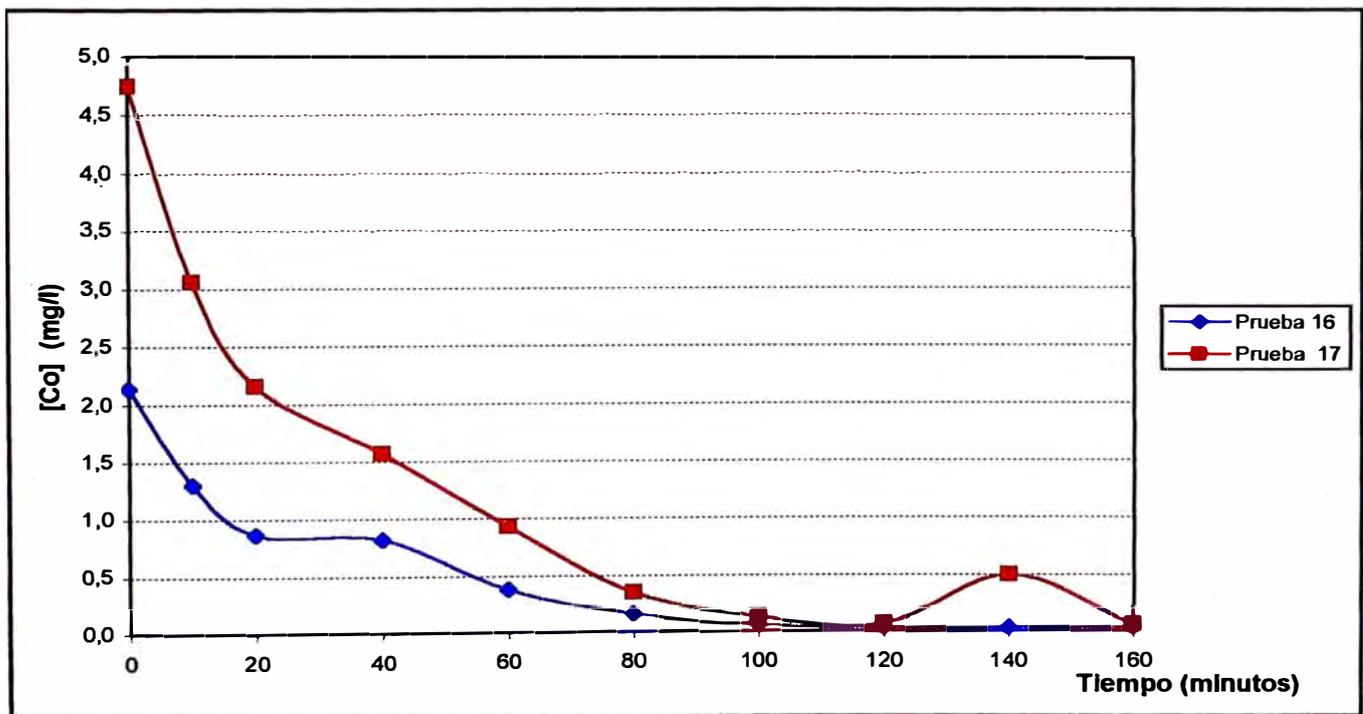


FIG. N° 18: Comportamiento del Cobalto en la Purificación Caliente variando la Concentración de Cobalto al Iniciar la Purificación Fría

6.3.3. EFECTO DEL POLVO DE ZINC SOBRE EL EXCESO DE COBALTO EN LA PURIFICACIÓN CALIENTE

Al adicionar exceso de cobalto (solución patrón 100 ppm) al inicio de la purificación caliente, se requiere mayor cantidad de polvo de zinc en la purificación fría, es decir, mayor exceso. Mientras que en la purificación caliente la cantidad de polvo de zinc con respecto al estequiométrico no variará, pero si es necesario que haya un mayor tiempo de reacción en esta etapa para poder conseguir los requerimientos de esta etapa principalmente para el cobalto sin que afecte al cadmio y/o al cobre.

6.3.4. MEJORES CONDICIONES.

- Luego, de lo explicado anteriormente, se llegó a la conclusión que resulta totalmente impracticable, realizar una separación selectiva de cobre y cadmio debido a que se encuentran entrelazados al efectuar cambios en la temperatura y la cantidad de polvo de zinc, siendo al final de todo el cobre el que necesita menor tiempo para precipitar en un 99%. Además la etapa de separación cobre, cadmio después de la purificación fría se encuentra muy bien controlada.

- Después de comparar todas las pruebas de purificación fría y con el fin de optimizar la misma se puede decir:
 - Solo se necesita un 25% en exceso de polvo de zinc para precipitar todo el cobre y cadmio necesario para obtener la mínima cantidad permisible en la solución final de esta etapa. Además, solo es necesario 15 minutos para la reacción.
 - Si adicionamos un exceso de cobalto al inicio de la purificación fría, se observa que debemos adicionar mayor cantidad en exceso, es decir mas del 25% en exceso del estequiométrico, con el fin de obtener en la solución cantidades de cadmio y cobre menores a las máximas permisibles para la solución final de la purificación fría.

- Después de comparar todas las pruebas de purificación caliente y con el fin de optimizar la misma se puede decir:
 - Al analizar la purificación caliente, es decir, la cementación de cobalto, se observó que se obtuvo la mayor precipitación de cobalto a una temperatura de 90°C, y solo con un exceso de 2,5% de polvo de zinc solo se necesitan 120 minutos para que se obtengan valores menores a los

niveles máximos permisibles de los contenidos de cobalto, cadmio y cobre al final de toda la purificación caliente.

- En el futuro, debido a la expansión de la Refinería al doble de su capacidad y a la recepción de una mayor cantidad y variedad de concentrados, aumentaría el contenido de cobalto desde el inicio de la purificación fría. En las pruebas realizadas para este fin (Prueba N°16 y 17) se observa que se necesita mayor tiempo de reacción en la purificación caliente, es decir, 120 minutos para obtener los resultados requeridos.

En cualquier proceso cinético se espera el incremento de su velocidad de reacción, esto se observó en los sistemas Cd^{++}/Zn ; Cu^{++}/Zn ; Co^{++}/Zn . La energía de activación fue determinada de acuerdo a la ecuación de Arrhenius para los sistemas Cd^{++}/Zn ; Cu^{++}/Zn los resultados fueron 4.68 Kcal/mol y 4.84 Kcal/mol respectivamente, dentro del rango de temperatura estudiado. El valor de ambos resultados llevó a la conclusión que el proceso es controlado por difusión de iones y no electroquímicamente.

VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- i) Resulta totalmente impracticable, realizar una separación selectiva de cobre y cadmio debido a que se encuentran superpuestos al efectuar cambios en la temperatura y la cantidad de polvo de zinc, siendo al final de todo el cobre el que necesita menor tiempo para precipitar en un 99%. Además la etapa de separación cobre, cadmio después de la purificación fría se encuentra muy bien controlada.

- ii) Al final de todo este estudio, debido a que en un futuro habrá una mayor cantidad y variedad de concentrados por la expansión de la Refinería al doble de su capacidad; se puede concluir que al aumentar la concentración de Cobalto el consumo de polvo de Zinc se incrementa en la misma proporción, es decir con el mismo porcentaje en exceso que se utiliza sin incrementar la concentración de cobalto, es decir, económicamente es recomendable por ello y porque se obtiene una muy buena calidad de cemento al final de cada etapa de purificación, con una buena eficiencia.

- iii) El uso de polvo de zinc como material precipitante parece ser de suma importancia para lograr una alta velocidad de reacción.

- iv) El antimonio puede ser considerado como el principal contribuyente para las altas velocidades de precipitación del cobalto. El rol más importante probablemente se debe a su habilidad para formar compuestos intermetálicos con el cobalto, lo cual incrementa el potencial de cementación para los iones de cobalto.

- v) Si aumentamos el contenido de cobalto desde el inicio de la purificación fría se observa que necesitan mayor tiempo de reacción es decir 120 minutos para obtener los resultados requeridos.

VIII.- TRABAJOS FUTUROS

Luego de haber analizado los resultados obtenidos es posible efectuar algunos trabajos futuros los cuales se presentan a continuación:

- i) Realizar un estudio sobre la cinética de precipitación en la calidad de los cementos en el transcurso del tiempo, con el fin de apuntar hacia una purificación continua.

- ii) Evaluar el efecto del polvo de zinc variando el tamaño de grano, la reactividad con el fin de evaluar la calidad de cemento obtenido

IX.- ANEXOS

A1 PROCEDIMIENTOS APLICADOS PARA EL SEGUNDO Y TERCER GRUPO DE PRUEBAS

❖ SEGUNDO GRUPO DE PRUEBAS: Pruebas de purificación fría y/o caliente adicionando polvo de zinc en exceso tomando como base las fórmulas estequiométricas (de Prueba N°9 a Prueba N°15).

❖ TERCER GRUPO DE PRUEBAS: Pruebas Complementarias, pruebas continuas incluyendo las dos etapas de purificación variando la concentración de Cobalto al inicio de la purificación fría (Prueba N°16 y 17).

1) Pruebas de purificación fría y/o caliente adicionando polvo de zinc en exceso tomando como base las fórmulas estequiométricas (de Prueba N°9 a Prueba N°15).

- Tomar la muestra del overflow neutro aproximadamente 30.0 litros.

- Efectuar las mismas mediciones y los mismos análisis que las pruebas anteriores.

Nota: Se utilizarón los mismos materiales y equipos que las pruebas anteriores (de Prueba N° 1 a Prueba N° 8). Ver 5.4.1.

Las pruebas se realizaron de acuerdo a la siguiente tabla:

N° de prueba	Cantidad de polvo de zinc a utilizar (Zn°_r)	
	Purif. Fría	Purif. Caliente
9	Estequiométrico	Estequiométrico
10	Estequiométrico + 50%	----
11	Estequiométrico - 6.62%	Estequiométrico
12	Estequiométrico + 100%	----
13	----	Estequiométrico + 100%
14	----	Estequiométrico + 300%
15	----	Estequiométrico + 400%

a) Pruebas de Purificación Fría.

Colocar el agitador de paletas dentro del vaso de 4 litros.

Agregar al vaso 4 litros de muestra.

Colocarlo sobre la plancha, encender el agitador y calentar hasta llegar a una temperatura que oscile entre los 65°C y 70°C.

Marcar el nivel de la solución para poder compensarla con agua ultra pura cuando empiece a evaporarse, el

agua ultra pura debe encontrarse en un vaso de 1 litro a la misma temperatura (entre 65°C y 70°C) ayudada con un calentador. Luego tapar la solución.

- Con la ayuda de los resultados de los análisis realizados a la solución inicial calcular la cantidad de polvo de zinc < 75 µm que se necesita para agregar a la muestra de acuerdo a la siguiente fórmula:

Estequiométrico (teórico).

$$Zn_t \text{ (g/l)} = 0.5 \text{ g/l} + 1.2 [\text{Cu}] \text{ (g/l)} + 1.5 [\text{Cd}] \text{ (g/l)}$$

Real (estequiométrico + exceso): Ver tabla de las pruebas 9 a 15.

$Zn_r \text{ (g/l)}$: de acuerdo a tabla.

- Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada agregar la cantidad de polvo de zinc real que se ha calculado para los 4 litros de muestra. A partir de este momento la prueba deberá durar 60 minutos, sin retirar la muestra de la plancha con el fin de mantener su temperatura.
- Se tomará muestras a 5, 10, 15, 20, 30, y 45 minutos en una cantidad de 50 ml. que será compensado con agua ultra pura caliente. Además se tomará una muestra a los 60 minutos en una cantidad de 150 ml.

- En las muestras tomadas a los 5, 10, 15, 20, 30 y 45 minutos se analizarán los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l) y Co (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica.
- En la muestra tomada a los 60 minutos se analizará los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l), Co (mg/l), Ni (mg/l), Zn (g/l), Fe (mg/l), As (mg/l) y Sb (mg/l) en el Espectrómetro de Absorción Atómica.
- Cada muestra debe de ser filtrada previamente a su análisis.
- Una vez que han pasado 60 minutos se retira el vaso de la estufa y procede a filtrar la solución con la ayuda del kitazato, el filtro de porcelana, la bomba de vacío y el papel filtro.
- Luego de la filtración se mide el volumen restante, y los sólidos se envía al laboratorio central para analizar lo siguiente: %Zn, %Cd, %Cu, %Co, %As, %Sb, %Fe.
- Luego se procede a la prueba de purificación caliente. Ver resultados en el Anexo A2.

Nota: Las pruebas de purificación fría se realizaron con el procedimiento indicado anteriormente, con el exceso de polvo de zinc que se observa en la tabla.

b) Pruebas de Purificación Caliente.

- Colocar el agitador de paletas dentro del vaso de 4 litros.
- Agregar la solución filtrada después de la purificación fría.
- Colocarlo sobre la plancha, encender el agitador y calentar hasta llegar a una temperatura que oscile entre los 87°C y 92°C.
- Marcar el nivel de la solución para poder compensarla con agua ultra pura cuando empiece a evaporarse, el agua ultra pura debe encontrarse en un vaso de 1 litro a la misma temperatura (entre 87°C y 92°C) ayudada con un calentador. Luego tapar la solución.
- Con la ayuda de los resultados de los análisis realizados a la solución filtrada calcular la cantidad de polvo de zinc < 200 µm, Sb₂O₃ y PbSO₄ que se necesita para agregar a la muestra de acuerdo a la siguiente fórmula:

POLVO DE ZINC.

Estequiométrico (teórico).

$$Zn_t \text{ (g/l)} = 1 \text{ g/l} + 100 [\text{Co}] \text{ (g/l)} + 50 [\text{Ni}] \text{ (g/l)}$$

Real (estequiométrico + exceso).

Zn_r (g/l): ver tabla que especifica el exceso para cada prueba.

Nota: Si no se tuviera la concentración de Ni se considera que es la mitad de la concentración de Co.

TRIOXIDO DE ANTIMONIO

$$\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ (ml/l)} = 0.37 * \text{Zn}_r \text{ (g/l)}.$$

SULFATO DE PLOMO.

$$\text{PbSO}_4 \text{ (g/l)} = 0.0029 * \text{Zn}_r \text{ (g/l)}.$$

Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada agregar la cantidad de sulfato de plomo y trióxido de antimonio que se ha calculado para el volumen de la solución con la que se esta trabajando procedente de la purificación fría.

Transcurridos los 9 minutos se agrega la cantidad de polvo de zinc real que se ha calculado para el volumen de muestra. A partir de este momento la prueba durará 160 minutos.

Se tomará muestras a 10, 20, 30, 60, y 90 minutos en una cantidad de 50 ml. que será compensado con agua ultra pura caliente. Además se tomará una muestra a los 120 minutos en una cantidad de 150 ml.

- En las muestras tomadas a los 10, 20, 30, 60, y 90 minutos se analizarán los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l) y Co (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica.
- En la muestra tomada a los 120 minutos se analizará los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l), Co (mg/l), Ni (mg/l), Zn (g/l), Fe (mg/l), As (mg/l) y Sb (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica.
- Cada muestra debe de ser filtrada previamente a su análisis.
- Una vez que han pasado 120 minutos se apaga el agitador y se mantiene caliente la muestra para evitar redisolución de cobalto y luego se procede a filtrar la solución con la ayuda del kitazato, el filtro de porcelana, la bomba de vacío y el papel filtro.
- Luego de la filtración se mide el volumen restante, y los sólidos se envía al laboratorio central para analizar lo siguiente: %Zn, %Cd, %Cu, %Co, % Ni, %As, %Sb, %Fe. Ver resultados en el Anexo A2.

Nota: Las pruebas de purificación caliente se realizaron con el procedimiento indicado anteriormente, con el exceso de polvo de zinc que se observa en la tabla.

2) PRUEBAS COMPLEMENTARIAS: pruebas continuas incluyendo las dos etapas de purificación variando la concentración de Cobalto al inicio de la purificación fría (Prueba N°16 y 17).

a. MATERIALES Y EQUIPOS

• Equipos.

- Reactor: 1 vaso pirex de 4 litros (sin deflectores) con tapa de plástico.
- 1 vaso pirex de 1 litro.
- 1 agitador magnético.
- 1 estufa eléctrica (hotplate).
- 1 kitazato de 1 litro.
- 1 bomba de vacío.
- 1 filtro de porcelana de 14 cm de diámetro.
- 1 termómetro.
- 1 termocupla.
- 1 calentador.
- 1 pizeta (frasco lavador).
- 1 pipeta de 25 ml.
- 1 pipeta de 2 ml.
- 1 bombilla.
- 1 probeta de 1 litro.
- 1 embudo.

- **Materiales.**

- Polvo de Zinc <75 μm para pruebas de purificación fría.
- Polvo de zinc <200 μm para pruebas de purificación caliente.
- Solución de Sb_2O_3 (trióxido de antimonio).
- PbSO_4 (sulfato de plomo) en polvo.
- Solución patrón de Co de 1000 ppm.
- Agua ultra pura para compensar.
- Papel Whatman N° 2

b. Toma de muestra

- Tomar la muestra del overflow neutro aproximadamente 10.0 litros.
- Efectuar las siguientes mediciones: pH, aspecto, densidad,.
- Realizar los siguientes análisis: [Co] en mg/l, [Cd] en mg/l, [Cu] en mg/l, [Ni] en mg/l, [Zn] en g/l, [Fe] en mg/l, [As] en mg/l y [Sb] en mg/l.
- Homogeneizar bien la muestra y tomar 4.0 litros de muestra.
- Se utilizó los reactivos muestreados al inicio.

c. Prueba con la cantidad de cobalto que se tiene en el overflow neutro (Prueba N° 16).

➤ Prueba de Purificación Fría.

- Colocar el agitador magnético dentro del vaso de 4 litros.
- Agregar al vaso 4 litros de muestra.
- Colocarlo sobre la plancha, encender el agitador y calentar hasta llegar a una temperatura que oscile entre los 65°C y 70°C.
- Marcar el nivel de la solución para poder compensarla con agua ultra pura cuando empiece a evaporarse, el agua ultra pura debe encontrarse en un vaso de 1 litro a la misma temperatura (entre 65°C y 70°C) ayudada con un calentador. Luego tapar la solución.
- Con la ayuda de los resultados de los análisis realizados a la solución inicial calcular la cantidad de polvo de zinc < 75 µm que se necesita para agregar a la muestra de acuerdo a la siguiente fórmula:

Estequiométrico (teórico).

$$Zn_t \text{ (g/l)} = 0.5 \text{ g/l} + 1.2 [\text{Cu}] \text{ (g/l)} + 1.5 [\text{Cd}] \text{ (g/l)}$$

Real (estequiométrico + 20% exceso).

$$Zn_r \text{ (g/l)} = 1.2 * Zn_t \text{ (g/l)}$$

- Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada agregar la cantidad de polvo de zinc real que se ha calculado para los 4 litros de muestra. A partir de este momento la prueba deberá durar 45 minutos, sin retirar la muestra de la plancha con el fin de mantener su temperatura.
- Se tomará muestras a 5, 10, 15, 20, y 30 minutos en una cantidad de 50 ml. que será compensado con agua ultra pura caliente. Además se tomará una muestra a los 45 minutos en una cantidad de 150 ml.
- En las muestras tomadas a los 5, 10, 15, 20 y 30 minutos se analizarán los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l) y Co (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica.
- En la muestra tomada a los 45 minutos se analizará los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l), Co (mg/l), Ni (mg/l), Zn (g/l), Fe (mg/l), As (mg/l) y Sb (mg/l) en el espectrómetro de absorción atómica.
- Cada muestra debe de ser filtrada previamente a su análisis.
- Una vez que han pasado 45 minutos se retira el vaso de la estufa y procede a filtrar la solución con la ayuda del kitazato, el filtro de porcelana, la bomba de vacío y el papel filtro.

- Luego de la filtración se mide el volumen restante, y los sólidos se envía al laboratorio central para analizar lo siguiente: %Zn, %Cd, %Cu, %Co, %As, %Sb, %Fe.

Luego se procede a la prueba de purificación caliente. Ver resultados en el Anexo A2.

➤ Prueba de Purificación Caliente.

- Colocar el agitador magnético dentro del vaso de 4 litros.
- Agregar la solución filtrada después de la purificación fría.
- Colocarlo sobre la plancha, encender el agitador y calentar hasta llegar a una temperatura que oscile entre los 87°C y 92°C.
- Marcar el nivel de la solución para poder compensarla con agua ultra pura cuando empiece a evaporarse, el agua ultra pura debe encontrarse en un vaso de 1 litro a la misma temperatura (entre 87°C y 92°C) ayudada con un calentador. Luego tapar la solución.
- Con la ayuda de los resultados de los análisis realizados a la solución filtrada calcular la cantidad de polvo de zinc < 200 µm, Sb₂O₃ y PbSO₄ que se necesita para agregar a la muestra de acuerdo a la siguiente fórmula:

POLVO DE ZINC.

Estequiométrico (teórico).

$$Zn_t \text{ (g/l)} = 1 \text{ g/l} + 100 [\text{Co}] \text{ (g/l)} + 50 [\text{Ni}] \text{ (g/l)}$$

Real (estequiométrico + 2.5% exceso).

$$Zn_r \text{ (g/l)} = 1.025 * Zn_t \text{ (g/l)}$$

Nota: Si no se tuviera la concentración de Ni se considera que es la mitad de la concentración de Co.

TRIOXIDO DE ANTIMONIO

$$Sb_2O_3 \text{ (ml/l)} = 0.37 * Zn_r \text{ (g/l)}.$$

SULFATO DE PLOMO.

$$PbSO_4 \text{ (g/l)} = 0.0029 * Zn_r \text{ (g/l)}.$$

- Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada agregar la cantidad de sulfato de plomo y trióxido de antimonio que se ha calculado para el volumen de la solución con la que se está trabajando procedente de la purificación fría. Dejar reaccionar durante 9 minutos.
- Transcurridos los 9 minutos se agrega la cantidad de polvo de zinc real que se ha calculado para el volumen de

muestra. A partir de este momento la prueba durará 160 minutos.

- Se tomará muestras a 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 140 minutos en una cantidad de 50 ml. que será compensado con agua ultra pura caliente. Además se tomará una muestra a los 160 minutos en una cantidad de 150 ml.
- En las muestras tomadas a los 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 140 minutos se analizarán los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l) y Co (mg/l) en el methron para mayor exactitud.
- En la muestra tomada a los 160 minutos se analizará los contenidos de Cd (mg/l), Cu (mg/l), Co (mg/l), Ni (mg/l), Zn (g/l), Fe (mg/l), As (mg/l) y Sb (mg/l) en el methron.
- Cada muestra debe ser filtrada previamente a su análisis.
- Una vez que han pasado 160 minutos se apaga el agitador y se mantiene caliente la muestra para evitar redisolución de cobalto y luego se procede a filtrar la solución con la ayuda del kitazato, el filtro de porcelana, la bomba de vacío y el papel filtro.
- Luego de la filtración se mide el volumen restante, y los sólidos se envía al laboratorio central para analizar lo siguiente: %Zn, %Cd, %Cu, %Co, % Ni, %As, %Sb, %Fe. Ver resultados en Apéndice A2.

d. Prueba contaminando con cobalto (Prueba N° 17).

Esta prueba se efectuarán agregando solución patrón de Co 1000 ppm a la muestra tomada del Overflow Neutro para obtener las siguientes concentraciones de Cobalto aproximadamente:

$$[\text{Co}] \text{ (mg/l o ppm)} = 8 \text{ ppm.}$$

Esta contaminación se realiza agregando la solución patrón de cobalto 1000 ppm de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$C_f * V_f = C_0 * V_0 \dots\dots\dots (*)$$

Por ejemplo, si a un volumen de 4.0 litros con una concentración de Co de 4 ppm se le desea agregar una solución patrón de Co de 1000 ppm se puede hallar el volumen de la solución patrón que se necesita añadir a la solución inicial para que aumente en 4, 8, 12, 16, 21 ppm. Para obtener al final 8, 12, 15, 20 y 25 ppm de Co.

Ejemplo:

Si se Tiene $[Co]_{\text{inicial}} = 4 \text{ ppm}$ $V_{\text{inicial}} = 4.0 \text{ litros} = 4000 \text{ ml}$.

Se quiere obtener $[Co]_{\text{final}} = 8 \text{ ppm}$ agregando la solución patrón de $[Co]_{\text{patrón}} = 1000 \text{ ppm}$.

Se puede hallar el volumen que se debe agregar de solución patrón a la muestra inicial aplicando la fórmula (*):

$$V_f = \frac{V_o * (C_f - C_o)}{C_p}$$

Donde:

V_f : volumen que se debe agregar de solución patrón a la muestra.

V_o : volumen inicial de la muestra en mililitros.

C_f : concentración de Cobalto a la que se desea llegar en ppm.

C_o : concentración Cobalto inicial en ppm.

C_p : concentración de la solución patrón de Cobalto en ppm.

Resolviendo la fórmula para el ejemplo se obtiene:

$$V_f = \frac{4000 \cdot (8 - 4)}{1000}$$

$$\rightarrow V_f = 16 \text{ ml.}$$

Es decir, se necesita agregar 16 ml. de solución patrón de Co de 1000 ppm. Para que la muestra del overflow neutro llegue a una concentración de Co de 8 ppm.

Una vez hallado el volumen requerido para llegar a 8 ppm. Se agrega dicho volumen, es decir, en este caso 16 ml. de solución patrón a 4 litros de muestra; se homogeniza y toma muestra para efectuar análisis de [Co] en mg/l, [Cd] en mg/l, [Cu] en mg/l, [Ni] en mg/l en el espectrómetro de absorción atómica. Luego estos resultados se utilizan para realizar las pruebas de purificación fría como se indica en el procedimiento 5.5.2.1. y purificación caliente indicado en el mismo procedimiento. Ver resultados en anexos (A2).

A2. DATOS EXPERIMENTALES DE LAS PRUEBAS SELECCIONADAS

PRUEBA N° 1

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T= 40°C Vo = 3 litros Zn°= 2.5 g/l (Estequiométrico + 10.57% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados :

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)							
	Co	Cd	Cu	Zn (g/l)	Ni	Fe	As	Sb
0	3,35	550,00	780,00	156,00	4,50	3,65	0,20	0,10
10	1,98	58,00	87,80			3,40		
20	1,92	11,00	7,20			3,00		
30	1,94	0,02	0,01			2,80		
40	1,90	0,01	0,01			2,60		
45	1,92	0,10	0,01	143,00	2,00	2,60	0,01	0,02

PRUEBA N° 2

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T= 47°C Vo = 3 litros Zn°= 2.0 g/l (Estequiométrico - 11.54% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)							
	Co	Cd	Cu	Zn (g/l)	Ni	Fe	As	Sb
0	3,35	550,00	780,00	156,00	4,50	3,65	0,20	0,10
10	2,06	69,60	207,00			2,60		
20	2,00	32,60	23,60			2,20		
30	1,88	0,40	1,00			2,40		
40	1,90	0,40	0,20			2,20		
45	1,86	0,20	0,20	142,00	2,00	2,40	0,01	0,01

PRUEBA N° 3

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T= 40°C Vo = 3 litros Zn°= 2.0 g/l (Estequiométrico - 11.54% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)							
	Co	Cd	Cu	Zn (g/l)	Ni	Fe	As	Sb
0	3,35	550,00	780,00	156,00	4,50	3,65	0,20	0,10
10	1,86	71,00	210,60			1,00		
20	1,88	47,20	45,40			1,20		
30	1,82	4,80	5,20			1,00		
40	1,82	0,02	1,40			1,00		
45	1,80	0,01	1,60	143,00	2,00	1,40	0,01	0,02

PRUEBA N° 4

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T= 60°C Vo = 3 litros Zn°= 2.5 g/l (Estequiométrico + 10.57% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)							
	Co	Cd	Cu	Zn (g/l)	Ni	Fe	As	Sb
0	3,35	550,00	780,00	156,00	4,50	3,65	0,20	0,10
10	1,96	66,28	70,60			2,60		
20	1,86	19,00	10,20			2,20		
30	1,78	0,42	0,26			2,20		
40	1,76	0,46	0,36			2,00		
45	1,76	0,40	0,12	146,00	1,00	2,20	0,01	0,01

PRUEBA N° 5

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T= 65°C Vo = 3 litros Zn°= 2.5 g/l (Estequiométrico + 10.57% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Analisis Quimico (mg/l)							
	Co	Cd	Cu	Zn (g/l)	Ni	Fe	As	Sb
0	3,35	550,00	780,00	156,00	4,50	3,65	0,20	0,10
10	1,78	51,03	31,10			1,38		
20	1,58	0,50	0,56			1,48		
30	1,50	0,52	0,48			1,50		
40	1,48	0,72	0,48			1,54		
45	1,44	1,44	0,02		1,20	1,54	0,01	0,01

PRUEBA N° 6

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T= 65°C Vo = 3 litros Zn°= 2.0 g/l (Estequiométrico - 11.54% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Analisis Quimico (mg/l)							
	Co	Cd	Cu	Zn (g/l)	Ni	Fe	As	Sb
0	3,35	550,00	780	156,00	4,50	3,65	0,20	0,10
10	1,80	44,87	11,64			1,12		
20	1,68	0,62	0,66			1,16		
30	1,60	0,52	0,58			1,22		
40	1,62	1,38	0,58			1,20		
45	1,62	2,18	1,56		1,15	1,60	0,01	0,01

PRUEBA N° 7

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T= 87°C - 92°C Vo = 3 litros Zn°= 1.5 g/l (Estequiométrico + 21.70% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)							
	Co	Cd	Cu	Zn (g/l)	Ni	Fe	As	Sb
0	1,86	5,63	1,04	156,00	1,60	4,30	0,10	0,01
20	1,80	0,86	0,44			4,40		
40	1,58	0,36	0,34			4,20		
60	1,40	0,42	0,38			4,18		
80	1,20	0,36	0,32			3,76		
100	1,12	0,38	0,34			3,64		
120	1,02	0,38	0,34			3,22		
140	0,98	0,38	0,36			2,92		
160	0,92	0,40	0,34	142	1,00	2,58	0,01	0,01

PRUEBA N° 8

(Prueba para observar la redisolución de cobalto a mayor tiempo de reacción)

Purificación Fria

Condiciones Iniciales:

T = 65°C Vo = 3 litros Zn° = 2 g/l (Estequiométrico - 11.54% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	CONCENTRACION					
	Co (mg/l)	Cd (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (g/l)	As (mg/l)	Sb (mg/l)
0	3,4	550,0	780,0	156,0	0,20	0,10
5	3,1	450,0	440,0			
10	3,0	320,0	210,0			
15	2,9	200,0	160,0			
20	2,9	82,0	56,5			
25	2,7	26,5	19,0			
30	2,6	6,5	3,5			
35	2,2	2,5	1,8			
40	2,2	1,3	1,0			
45	2,0	1,3	0,9			
50	1,9	2,0	0,8			
55	1,9	4,1	0,8			
60	2,0	8,5	1,1	126,0	0,01	0,01

PRUEBA 9

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T = 65°C-70°C Vo = 3 litros Zn° = 1.8425 g/l (Estequiométrico: Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados: Vf = 2.86 litros

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)				
	Co	Cd	Cu	Fe++	Zn (g/l)
0	3,08	415,00	600	2	140
5	2,40	204,94	192,00		
10	2,18	36,90	21,42		
15	2,06	3,00	3,82		
20	2,00	0,46	0,82		
30	2,00	4,06	0,80		
45	2,10	32,76	0,74		
60	2,38	73,12	0,44	2	

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,01	9,80	20,80	34,60

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T = 87°C-92°C

Vo = 2.60 litros

Zn° = 1.3552 g/l (Estequiométrico: Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados: Vf = 2.25 litros

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)			
	Co	Cd	Cu	Fe++
0	2,38	73,12	0,44	2
5	1,20	37	0,42	
10	1,18	27,6	0,40	
20	1,09	9,4	0,36	
30	1,03	2,24	0,28	
60	0,78	0,4	0,26	
90	1,06	0,34	0,24	
120	0,98	0,36	0,26	2

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,12	2,20	0,18	46,00

PRUEBA 10

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T = 65°C-70°C Vo = 3 litros Zn° = 2.7635 g/l (Estequiométrico + 50% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados: Vf = 2.85 litros

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)				
	Co	Cd	Cu	Fe++	Zn
0	3,08	415,00	600	2	140
5	2,44	66,71	148,20		
10	2,08	7,00	3,26		
15	1,88	0,46	0,48		
20	1,72	0,48	0,40		
30	1,68	0,60	0,42		
45	1,78	7,20	0,38		
60	2,00	22,00	0,42	1	

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,03	7,80	13,00	46,80

PRUEBA 11

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T = 65°C-70°C Vo = 3 litros Zn° = 1.7204 g/l (Estequiométrico - 6.62% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados: Vf = 2.95 litros

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)				
	Co	Cd	Cu	Fe++	Zn
0	3,08	415,00	600	2	140
5	2,52	112,00	13,92		
10	2,28	32,80	13,90		
15	2,18	5,60	0,90		
20	2,16	1,60	0,01		
30	2,18	5,80	0,01		
45	2,24	6,11	0,01		
60	2,20	27,60	0,00	1	

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,02	14,00	21,00	40,00

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T = 87°C-92°C V_o = 2.70 litros

Zn° = 1.33 g/l (Estequiométrico: Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados: V_f = 2.10 litros

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)			
	Co	Cd	Cu	Fe ⁺⁺
0	2,20	27,6	0,00	1
5	2,30	18,6	0,00	
10	2,26	10,4	0,00	
20	2,22	2,12	0,00	
30	2,08	1,28	0,00	
60	1,66	0,48	0,0	
90	1,26	0,48	0,0	
120	1,12	1,22	0,0	1

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,05	0,63	0,01	40,00

PRUEBA 12

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T = 65°C-70°C V_o = 3 litros Zn° = 5.51 g/l (Estequiométrico + 100 % : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados: V_f = 2.86 litros

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)				
	Co	Cd	Cu	Fe ⁺⁺	Zn
0	3,40	530,00	1217	1,0	140
5	1,96	11,40	74,20		
10	1,74	3,80	3,20		
15	1,62	34,60	1,40		
20	1,50	0,44	1,40		
30	1,38	6,00	1,20		
45	1,42	8,00	1,20		
60	1,68	19,60	0,80	0,5	

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,02	5,20	13,60	51,60

PRUEBA 13

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T = 87°C-92°C V_o = 3 litros Zn° = 2.342 g/l (Estequiométrico + 100% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados: V_f = 2.30 litros

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)		
	Co	Cd	Cu
0	1,14	140,00	1,00
5	1,07	120,60	0,80
10	1,06	80,70	0,60
20	1,01	30,20	0,40
30	0,99	17,80	0,35
60	0,86	6,30	0,28
90	0,71	2,80	0,16
120	0,70	0,75	0,10

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,08	3,50	0,05	77,60

PRUEBA 14

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T = 87°C-92°C V_o = 4 litros Zn° = 5.212 g/l (Estequiométrico + 300% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)			
	Co	Cd	Cu	Fe++
0	2,02	16,60	1,80	3
10	1,82	0,66	0,08	
20	1,50	0,36	0,08	
30	1,24	0,36	0,06	
60	1,00	0,36	0,06	
90	0,96	0,34	0,06	
120	0,94	0,36	0,04	
160	0,94	0,44	0,02	3

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,05	0,24	0,04	77,30

PRUEBA 15

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T = 87°C-92°C $V_0 = 4$ litros $Zn^{\circ} = 6.47$ g/l '(Estequiométrico + 400% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)		
	Co	Cd	Cu
0	1,96	28,20	0,16
10	1,58	0,84	0,14
20	1,26	0,32	0,10
30	1,04	0,32	0,09
60	0,80	0,30	0,08
90	0,72	0,32	0,08
120	0,70	0,32	0,06
160	0,72	0,40	0,06

PRUEBA 16

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T = 65°C-70°C Vo = 4 litros Zn° = 3.1919 g/l (Estequiométrico + 25% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)			
	Co	Cd	Cu	Fe++
0	3,80	513,00	1070	3,9
5	2,56	48,38	37,54	1,18
10	2,34	3,54	2,60	1,28
15	2,12	0,52	0,12	1,38
20	2,00	1,42	0,28	1,44
30	2,02	2,42	0,18	1,50
45	2,14	6,17	0,12	2,40

	% Co	% Cd	% Cu	% Zn
Residuo	0,03	17,00	14,30	40,10

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T = 87°C-92°C

Vo = 3.80 litros

Zn° = 1.2992 g/l (Estequiométrico + 2.5% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)			
	Co	Cd	Cu	Fe++
0	2,140	6,170	0,12	2,4
10	1,300	4,900	0,08	
20	0,870	1,500	0,07	
40	0,820	0,260	0,06	
60	0,380	0,071	0,06	
80	0,160	0,044	0,05	
100	0,061	0,038	0,02	
120	0,030	0,051	0,01	
140	0,027	2,300	0,00	
160	0,028	10,000	0,00	1

PRUEBA 17

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

T = 65°C-70°C Vo = 4 litros Zn° = 3.1131 g/l (Estequiométrico + 25% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)			
	Co	Cd	Cu	Fe++
0	7,50	460,00	959	3,90
5	5,55	19,40	11,58	1,60
10	4,75	15,80	0,09	1,64
15	4,85	2,90	0,07	1,64
20	4,65	4,11	0,04	1,66
30	4,60	6,17	0,10	1,62
45	4,75	33,40	0,12	1,70

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales:

T = 87°C-92°C Vo = 3.8 litros

Zn° = 1.6336 g/l (Estequiométrico + 2.5% : Considerando la Fórmula del Manual)

Resultados:

Tiempo (min)	Análisis Químico (mg/l)			
	Co	Cd	Cu	Fe++
0	4,75	33,4	0,12	1,7
10	3,06	14,00	0,08	
20	2,16	4,60	0,07	
40	1,57	3,40	0,06	
60	0,93	2,10	0,06	
80	0,35	1,30	0,05	
100	0,13	0,70	0,02	
120	0,06	0,26	0,01	
140	0,50	0,28	0,00	
160	0,06	15,00	0,00	1

A3. Cálculo del Tamaño de Grano Promedio para las dos calidades de Polvo de Zinc

Se considera que es más exacto hallar el tamaño de grano promedio mediante promedio ponderado debido a que si se halla de la forma gráfica es necesario obtener un coeficiente de correlación (r^2) de por lo menos 0.99. Se aplica el mismo criterio al usar la fórmula para Gates-Gaudin –Schumann, además esta fórmula solo es válida para materiales finos, se pudo comprobar al efectuar el cálculo y obtener un coeficiente de correlación bajo (0.80 aproximadamente) en el más grueso.

MUESTRA : (1) Polvo de Zinc < 75 μm (Tolva de Almacenamiento)
 (2) Polvo de Zinc Filtro de Mangas 136 H

Muestra 1: Purificación Caliente

Malla (mm)	f (1)%	G(x)	F(x)	$f_i \cdot (m_i \cdot m_{i-1})^{1/2}$
90	0,00	0,00	100,00	0,00
75	0,40	0,40	99,60	32,86
53	36,73	37,13	62,87	2315,74
45	21,33	58,46	41,54	1041,68
32	30,10	88,56	11,44	1142,21
20	8,60	97,16	2,84	217,56
20	2,84	100,00	0,00	56,80

100,00

Tamaño de grano promedio (muestra 1) =

4806,86

48,06863 μm

Muestra 2: Purificación Fría

Malla (mm)	(2) %	G(x)	F(x)	$f_i \cdot (m_i \cdot m_{i-1})^{1/2}$
90	0,40	0,40	99,60	36,00
75	0,37	0,77	99,23	30,40
53	5,00	5,77	94,23	315,24
45	5,10	10,87	89,13	249,07
32	21,27	32,14	67,86	807,14
20	24,43	56,57	43,43	618,04
20	43,43	100,00	0,00	868,60
	100,00			2924,48

Tamaño de grano promedio (muestra 2) =

29,24478 μm

A4 CÁLCULO DE LA CINÉTICA DE PRIMER ORDEN

$$1 - \alpha_i = \text{EXP}(-kt)$$

A continuación se presenta la leyenda de los Cálculos Estadísticos para la Cinética de Primer Orden

	Cd			Cu			Co					
	m_n	m_{n-1}		m_n	m_{n-1}		m_n	m_{n-1}				
	v1	se _n	se _{n-1}	v1	se _n	se _{n-1}	v1	se _n	se _{n-1}			
	Valor de v1	r ₂	se _v	Valor de v1	r ₂	se _v	Valor de v1	r ₂	se _v			
F crítico	v2	F observado	df	T observado	v2	F observado	df	T observado	v2	F observado	df	T observado
T crítico	Valor de v2	ss _{reg}	ss _{resid}	valor de T _{obs}	Valor de v2	ss _{reg}	ss _{resid}	valor de T _{obs}	Valor de v2	ss _{reg}	ss _{resid}	valor de T _{obs}

Estadística Descripción

se1,se2,...,sen	Los valores de error estándar para los coeficientes m1,m2,...,mn.
Seb	El valor de error estándar para la constante b (seb = #N/A cuando constante es FALSO).
r ²	El coeficiente de determinación. Compara los valores y estimados y reales, y los rangos con valor de 0 a 1. Si es 1, hay una correlación perfecta en la muestra, es decir, no hay diferencia entre el valor y estimado y el valor y real. En el otro extremo, si el coeficiente de determinación es 0, la ecuación de regresión no es útil para predecir un valor y.
sey	El error estándar para la estimación y.
F	La estadística F o valor F observado. Utilice la estadística F para determinar si la relación observada entre las variables dependientes e independientes se produce por azar.
df	Grados de libertad. Utilice los grados de libertad para encontrar valores F críticos en una tabla estadística. Compare los valores que encuentre en la tabla con la estadística F devuelta por ESTIMACION.LINEAL para determinar un nivel de confianza para el modelo.
ssreg	La suma de regresión de los cuadrados.
ssresid	La suma residual de los cuadrados.
b	Intercepción Y
m	Pendiente

$$T_{\text{observado}} = v1 / v2 \quad v1 = k \quad v2 = n - (k + 1)$$

Donde: k es el número de variables del análisis de regresión
n es el número de puntos de datos.

Nota: Para que la prueba sea consistente se debe cumplir lo siguiente:

$$T_{\text{observado}} > T_{\text{crítico}} \quad \text{y} \quad F_{\text{observado}} > F_{\text{crítico}}$$

PRUEBA N° 1

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: T= 40°C Zn°= 2.5 g/l

Resultados:

	Cd	0,290995322	0		Cu	0,323914647	0		Co	0,023413935	0	
	v1	0,03873770	#N/A		v1	0,040003765	#N/A		v1	0,005284553	#N/A	
	1	0,89086078	1,449431831		1	0,905865392	1,4968038		1	0,470623104	0,1977299	
18,5	v2	24,4878270	3	T observado	v2	28,86925695	3	T observado	v2	2,667039976	3	T observado
2,353	2	51,44531576	6,30255790	7,511942088	2	64,67930989	6,7212651	8,09710401	2	0,104273541	0,1172913	4,4206366

Tiempo (min)	Co	Cd	Cu	Fe
	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)
0	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
10	0,525864	2,249475	2,184232	0,070952
20	0,556635	3,912023	4,685213	0,196115
30	0,546272	10,221941	11,264464	0,265108
40	0,567106	10,915088	11,264464	0,339216
45	0,556635	8,612503	11,264464	0,339216

PRUEBA N° 2

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: T= 47°C Zn°= 2.0 g/l

Resultados:

	Co	0,023221046	0		Cd	0,209978519	0		Cu	0,202146795	0	
	v1	0,00440040	#N/A		v1	0,025578545	#N/A		v1	0,016429314	#N/A	
	1	0,616966823	0,164647968		1	0,901004820	0,9570615		1	0,955318350	0,6147286	
18,5	v2	4,832219705	3	T observado	v2	27,30450570	3	T observado	v2	64,14165635	3	T observado
2,353	2	0,130996418	0,08132686	5,277028222	2	25,01001942	2,747900	8,20916589	2	24,23857429	1,1336739	12,304031

T (minutos)	Co	Cd	Cu	Fe
	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)
0	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
10	0,4862544	2,0671537	1,3265751	0,3392157
20	0,5158132	2,8256060	3,4980472	0,5062698
30	0,5776886	7,2262090	6,6592939	0,4192584
40	0,5671065	7,2262090	8,2687318	0,5062698
45	0,5883839	7,9193562	8,2687318	0,4192584

PRUEBA N° 3

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: T= 40°C Zn°= 2.0 g/l

Resultados:

	Co	0,025529518	0		Cd	0,151301388	0		Cu	0,157348592	0	
	v1	0,00576756	#N/A		v1	0,012457350	#N/A		v1	0,007651701	#N/A	
	1	0,469688209	0,215802335		1	0,942511438	0,4661113		1	0,982327305	0,286300	
18,5	v2	2,65704940	3	T observado	v2	49,18429326	3	T observado	v2	166,7533949	3	T observado
2,353	2	0,123740511	0,139711943	4,426398355	2	10,68576870	0,6517793	12,1455521	2	13,66843053	0,2459038	20,563872

T (minutos)	Co	Cd	Cu	Fe
	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
10	0,5883839	2,0472384	1,3093333	1,2947272
20	0,5776886	2,4555244	2,8437818	1,1124056
30	0,6101238	4,7413024	5,0106353	1,2947272
40	0,6101238	10,2219413	6,3228217	1,2947272
45	0,6211737	10,9150885	6,1892903	0,9582549

PRUEBA N° 4

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: T= 60°C Zn°= 2.5 g/l

Resultados:

	Co	0,025784461	0		Cd	0,216994609	0		Cu	0,250679849	0	
	v1	0,004942466	#N/A		v1	0,018244707	#N/A		v1	0,012956032	#N/A	
	1	0,608154576	0,184930156		1	0,948709032	0,6826544		1	0,979460135	0,484770	
18,5	v2	4,656080215	3	T observado	v2	55,48983016	3	T observado	v2	143,0574379	3	T observado
2,353	2	0,159234045	0,102597488	5,216921935	2	25,85920832	1,3980512	11,8935649	2	33,61882211	0,7050068	19,348505

T (minutos)	Co	Cd	Cu	Fe
	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)
0	0	0	0	0
10	0,5360159	2,1160301	2,4022638	0,3392157
20	0,5883839	3,3654793	4,3369062	0,5062698
30	0,6323470	7,1774188	8,0063676	0,5062698
40	0,6436465	7,0864471	7,6809452	0,6015800
45	0,6436465	7,2262090	8,7795575	0,5062698

PRUEBA N° 5

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: T= 65°C Zn°= 2.5 g/l

Resultados:

	Co	0,032470741	0		Cd	0,266250932	0		Cu	0,284857859	0	
	v1	0,005652313	#N/A		v1	0,030647840	#N/A		v1	0,030258124	#N/A	
	1	0,675975343	0,21149020		1	0,891637482	1,1467372		1	0,898141016	1,1321553	
18,5	v2	6,258554653	3 T _{observado}		v2	24,68484951	3 T _{observado}		v2	26,45248298	3 T _{observado}	
2,353	2	0,279933278	0,13418431	5,744681726	2	32,46072925	3,9450185	8,68742886	2	33,90614966	3,8453271	9,4142604

T (minutos)	Co	Cd	Cu	Fe
	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)
0	0	0	0	0
10	0,6323470	2,3774654	3,2220861	0,9726437
20	0,7515355	7,0030655	7,2391124	0,9026851
30	0,8034952	6,9638447	7,3932631	0,8892621
40	0,8169183	6,6384223	7,3932631	0,8629448
45	0,8443172	5,9452752	10,5713169	0,8629448

PRUEBA N° 6

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: T= 65°C Zn°= 2.0 g/l

Resultados:

	Co	0,030131264	0		Cd	0,264097080	0		Cu	0,285475204	0	
	v1	0,005715338	#N/A		v1	0,027628752	#N/A		v1	0,036309033	#N/A	
	1	0,616042855	0,213848355		1	0,907797670	1,0337732		1	0,838192509	1,358560	
18,5	v2	4,81337199	3 T _{observado}		v2	29,53713880	3 T _{observado}		v2	15,54055080	3 T _{observado}	
2,353	2	0,220120888	0,137193357	5,272000602	2	31,56595930	3,2060613	9,55877708	2	28,68295027	5,5370528	7,8623741

T (minutos)	Co	Cd	Cu	Fe
	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)	Ln (Mo/Me)
0	0	0	0	0
10	0,6211737	2,5061489	4,2048465	1,1813985
20	0,6901666	6,7879541	7,0748094	1,1463072
30	0,7389567	6,9638447	7,2040211	1,0958763
40	0,7265342	5,9878348	7,2040211	1,1124056
45	0,7265342	5,5305934	6,2146081	0,8247235

PRUEBA N° 7
Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: T= 87°C - 92°C Zn°= 1.5 g/l

Resultados:

	Co				Cd				Cu			
	0,003590931	0			0,073784537	0			0,03096262	0		
	v1 0,000689938	#N/A			v1 0,007128372	#N/A			v1 0,004259414	#N/A		
	1 0,872176026	0,030854974			1 0,948542728	0,318790			1 0,894130593	0,1904868		
161	v2 13,64651771	2	T observado		v2 36,86719850	2	T observado		v2 16,89113871	2	T observado	
2,92	1 0,012991886	0,001904059	5,204714098		2 3,746716138	0,2032547	10,3508265		2 0,612900885	0,072570	7,26922	

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)	Fe Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
20	0,0327898	1,8789323	0,8602013	-0,0229895
40	0,1631516	2,7497607	1,1180304	0,0235305
60	0,2841043	2,5956100	1,0068047	0,0283038
80	0,4382549	2,7497607	1,1786550	0,1341961
100	0,5072478	2,6956935	1,1180304	0,1666313
120	0,6007739	2,6956935	1,1180304	0,2892337
140	0,6407792	2,6956935	1,0608720	0,3870314
160	0,7039581	2,6444002	1,1180304	0,5108256

PRUEBA N° 8

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: Zn°= 2.0 g/l

Resultados:

	Co	0,010426036	0		Cd	0,136342344	0		Cu	0,158680504	0	
	v1	0,000496063	#N/A		v1	0,007557375	#N/A		v1	0,005649501	#N/A	
	1	0,939352036	0,041872558		1	0,932451443	0,6379158		1	0,966430013	0,4768727	
5,32	v2	139,3973965	9	T observado	v2	124,2374879	9	T observado	v2	259,0966162	9	T observado
1,83	8	0,244407007	0,01577980	21,01755318	2	50,55678415	3,662430	18,0409665	2	58,92054218	2,0466685	28,087527

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
5	0,0775582	0,2006707	0,5725192
10	0,1103481	0,5415973	1,3121864
15	0,1442496	1,0116009	1,5841201
20	0,1442496	1,9031990	2,6250533
25	0,2157086	3,0327735	3,7148549
30	0,2534489	4,4381161	5,4065310
35	0,4205030	5,3936275	6,0715073
40	0,4205030	6,0475540	6,6592939
45	0,5158132	6,0475540	6,7646544
50	0,5671065	5,6167711	6,8824375
55	0,5671065	4,8989313	6,8824375
60	0,5158132	4,1698521	6,5639837

PRUEBA N° 9

Purificación Fria

Condiciones Iniciales: Vo = 3 litros Zn° = 1.8425 g/l

Resultados: Vf = 2.86 litros

	Co	0,025829805	0		Cd	0,317026154	0		Cu	0,329041357	0	
	v1	0,00313630	#N/A		v1	0,022966393	#N/A		v1	0,009529830	#N/A	
	1	0,757014963	0,085891064		1	0,951752772	0,6289606		1	0,990756881	0,2609851	
10,1	v2	12,4619190	4	T observado	v2	78,90631823	4	T observado	v2	428,7543666	4	T observado
2,13	3	0,09193500	0,02950910	8,235761947	2	31,21466190	1,5823657	13,8039156	2	29,20384914	0,272453	34,527517

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0	0	0
5	0,24946086	0,705561267	1,139434283
10	0,34560472	2,420066969	3,33260459
15	0,402223614	4,929666232	5,056679233
20	0,431782416	6,80480731	6,595380594
30	0,431782416	4,627095547	6,620073207
45	0,382992252	2,539070261	6,698034748
60	0,257829109	1,736176593	7,217910207

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: Vo = 2.60 litros Zn° = 1.3552 g/l

Resultados: Vf = 2.25 litros

	Co	0,03591892	0		Cd	0,111400286	0		Cu	0,013163979	0	
	v1	0,008725553	#N/A		v1	0,003901425	#N/A		v1	0,001247362	#N/A	
	1	0,07005201	0,32938240		1	0,988314576	0,1472756		1	0,931550630	0,0470869	
10,1	v2	0,301315817	4	T observado	v2	338,3067843	4	T observado	v2	54,43735266	4	T observado
2,13	3	0,032690585	0,433971051	4,116520878	2	7,337905877	0,086760	28,5537416	2	0,120697118	0,0088687	10,553455

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0	0	0
5	0,6847789	0,6811840	0,0465200
10	0,7015860	0,9742862	0,0953102
20	0,7809228	2,0513922	0,2006707
30	0,8375417	3,4856261	0,4519851
60	1,1155618	5,2083927	0,5260931
90	0,8088316	5,3709116	0,6061358
120	0,8873032	5,3137532	0,5260931

PRUEBA N° 10

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

Vo = 3 litros

Zn°= 2.7635 g/l

Resultados:

Vf = 2.85 litros

Co		Cd		Cu	
	0,035700406	0	0,434386890	0	0,474592405
v1	0,00238611	#N/A	0,016043074	#N/A	0,033383801
1	0,956971284	0,044640031	0,989563249	0,3001384	0,964296855
18,5	v2	66,72088173	3	T observado	81,02621131
2,35	2	0,132956862	0,00597820	14,96176015	31,60568107
			27,0762875	1,1702021	14,216248

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
5	0,2329316	1,8279237	1,3983669
10	0,3925617	4,0823684	5,2152025
15	0,4936578	6,8048073	7,1308988
20	0,5826053	6,7622477	7,3132204
30	0,6061358	6,5391041	7,2644302
45	0,5483162	4,0541975	7,3645137
60	0,4317824	2,9372361	7,2644302

PRUEBA N° 11

Purificación Fría

Condiciones Iniciales:

Vo = 3 litros

Zn°= 1.7204 g/l

Resultados:

Vf = 2.95 litros

Co		Cd		Cu	
	0,021721858	0	0,276900767	0	0,498726363
v1	0,00271927	#N/A	0,005245066	#N/A	0,041312747
1	0,745527067	0,074470282	0,995870806	0,143642	0,922813326
10,1	v2	11,71876409	4	T observado	47,82241675
2,13	3	0,06499019	0,022183291	7,988120364	61,21543263
				52,7926199	5,1202291
					12,071973

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
5	0,2006707	1,3097796	3,7636030
10	0,3007542	2,5378500	3,7650408
15	0,3456047	4,3055119	6,5022902
20	0,3548214	5,5582749	11,0020998
30	0,3456047	4,2704206	11,5129255
45	0,3184537	4,2183517	11,5129255
60	0,3364722	2,7104627	12,2060726

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: Vo = 2.70 litros Zn° = 1.33 g/l

Resultados: Vf = 2.10 litros

Co				Cd			
	Co	0,003563928	0	Cd	0,079263111	0	
	v1	0,00092340	#N/A	v1	0,008859804	#N/A	
	1	0,711326588	0,06545745	1	0,850089367	0,628047	
7,71	v2	12,32061142	5 T observado	v2	28,35320453	5 T observado	
2,01	4	0,05278985	0,021423389 3,859560912	2	11,18372385	1,9722151 8,94637306	

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000
5	-0,0444518	0,3946542
10	-0,0269075	0,9760100
20	-0,0090498	2,5663997
30	0,0560895	3,0709557
60	0,2816398	4,0517849
90	0,5573456	4,0517849
120	0,6751287	3,1189649

PRUEBA N° 12

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: Vo = 3 litros Zn° = 5.51 g/l

Resultados: Vf = 2.86 litros

Co				Cd				Cu			
	Co	0,01860763	0	Cd	0,123455905	0		Cu	0,328501042	0	
	v1	0,00089027	#N/A	v1	0,085620913	#N/A		v1	0,058872045	#N/A	
	1	0,978534059	0,016655431	1	0,260053103	1,6018206		1	0,659692061	1,1013951	
18,5	v2	136,756278	3 T observado	v2	1,054244995	3 T observado		v2	5,815545135	3 T observado	
2,35	2	0,037936654	0,00083221 20,90110317	2	2,705269270	7,6974879 1,4418896		2	7,054670292	3,6392136 5,5799156	

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0	0	0
5	0,1190594	1,0986123	3,1436133
10	0,1905183	-1,1102403	3,9702919
15	0,2674794	3,2545939	3,9702919
20	0,3508610	0,6418539	4,1244426
30	0,3222876	0,3541718	4,1244426
45	0,1541507	-0,5419162	4,5299077
60	0,7049816	3,2973474	7,3272876

PRUEBA N° 13

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: Vo = 3 litros Zn° = 2.342 g/l

Resultados: Vf = 2.30 litros

	Co	0,00489740	0		Cd	0,056690498	0		Cu	0,026352715	0	
	v1	0,000333268	#N/A		v1	0,003986706	#N/A		v1	0,003905364	#N/A	
	1	0,939617821	0,023624429		1	0,946243026	0,2826066		1	0,691473155	0,276840	
7,71	v2	77,80588839	5 T observado		v2	88,01118848	5 T observado		v2	11,20604522	5 T observado	
2,01	4	0,043424528	0,002790568	14,69508676	2	7,029142993	0,3993324	14,2198841	2	0,858838234	0,3832031	6,7478264

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
5	0,0633696	0,1491631	0,2231436
10	0,0727594	0,5509038	0,5108256
20	0,1210779	1,5338005	0,9162907
30	0,1410786	2,0624440	1,0498221
60	0,2818512	3,1010928	1,2729657
90	0,4735186	3,9120230	1,8325815
120	0,4877032	5,2293245	2,3025851

PRUEBA N° 14

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: Vo = 4 litros Zn° = 5.212 g/l

Resultados:

	Co	0,02525210	0		Cd	0,249630874	0		Cu	0,218527004	0	
	v1	0,001335693	#N/A		v1	0,066849129	#N/A		v1	0,061128133	#N/A	
	1	0,979873727	0,030604569		1	0,304660898	1,531706		1	0,243584164	1,4006215	
10,1	v2	146,0588958	3 T observado		v2	1,314441673	3 T observado		v2	0,966072441	3 T observado	
2,35	2	0,13680455	0,002809919	18,90561727	2	3,083842107	7,0383696	3,73424271	2	1,895183495	5,8852217	3,5749007

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
5	0,1042610	3,2249181	3,1135153
10	0,2976324	3,8310539	3,1135153
20	0,4879861	3,8310539	3,4011974
30	0,7030975	3,8310539	3,4011974
60	0,7439195	3,8882124	3,4011974
90	0,7649729	3,8310539	3,8066625
120	0,7649729	3,6303832	4,4998097

PRUEBA N° 15
Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: Vo = 4 litros Zn° = 6.47 g/l

Resultados:

	Co	0,021431117	0		Cd	0,185053262	0		Cu	0,019997365	0	
	v1	0,000249187	#N/A		v1	0,032812005	#N/A		v1	0,001537275	#N/A	
	1	0,998848849	0,009323713		1	0,667066452	1,2277128		1	0,955356328	0,057520	
18,1	v2	2603,086279	3	T observado	v2	6,010807159	3	T observado	v2	64,19877383	3	T observado
2,35	2	0,22629050	0,000260795	86,00425723	2	9,059961823	4,5218362	5,63980355	2	0,212401633	0,0099255	13,008321

T (minutos)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
10	0,2155196	3,5136754	0,1335314
20	0,4418328	4,4787563	0,4700036
30	0,6337238	4,4787563	0,5753641
60	0,8960880	4,5432948	0,6931472
90	1,0014485	4,4787563	0,6931472
120	1,0296194	4,4787563	0,9808293
160	1,0014485	4,2556127	0,9808293

PRUEBA N° 16

Purificación Fría

Condiciones Iniciales: Vo = 4 litros Zn° = 3.1919 g/l

Resultados:

	Co	0,044506415	0		Cd	0,471372779	0		Cu	0,609669204	0	
	v1	0,006046161	#N/A		v1	0,009758848	#N/A		v1	0,009726370	#N/A	
	1	0,804428518	0,113113312		1	0,996328114	0,1825713		1	0,997790092	0,1819637	
18,5	v2	12,33981976	3	T observado	v2	814,0189183	3	T observado	v2	1354,522358	3	T observado
2,35	2	0,157881273	0,038383864	7,361103314	2	27,13311562	0,0999969	48,3020916	2	44,84931388	0,0993324	62,68209

Tiempo (min)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
5	0,3949938	2,3611893	3,3500069
10	0,4848501	4,9761491	6,0199025
15	0,5835850	6,8942023	9,0956775
20	0,6418539	5,8896190	8,2483796
30	0,6319036	5,3565083	8,6902124
45	0,5741952	4,4205770	9,0956775

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: Vo = 3.80 litros Zn° = 1.2992 g/l

Resultados:

	Co	0,032954712	0		Cd	0,060162652	0		Cu	0,015084287	0	
	v1	0,001619961	#N/A		v1	0,004224567	#N/A		v1	0,001657137	#N/A	
	1	0,962891429	0,24082450		1	0,918659569	0,6280271		1	0,800378979	0,2463512	
6,61	v2	155,6877134	6	T observado	v2	67,76405494	6	T observado	v2	24,05695476	6	T observado
1,943	5	9,029332966	0,347978634	20,34290627	2	26,72736441	2,3665081	14,2411394	2	1,459989953	0,3641334	9,102618

Tiempo (min)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
10	0,4984416	0,2304636	0,4054651
20	0,9000679	1,4142337	0,5389965
40	0,9592568	3,1667725	0,6931472
60	1,7283899	4,4647742	0,6931472
80	2,5933873	4,9432645	0,8754687
100	3,5576872	5,0898680	1,7917595
120	4,2673637	4,7956285	2,4849066
140	4,3727242	0,9867897	
160	4,3363566	-0,4828863	

PRUEBA N° 17

Purificación Fria

Condiciones Iniciales: Vo = 4 litros Zn° = 3.1131 g/l

Resultados:

	Co	0,048584876	0		Cd	0,396335461	0		Cu	0,918571399	0
	v1	0,00411400	#N/A		v1	0,083740967	#N/A		v1	0,012462431	#N/A
	1	0,960763741	0,045995892		1	0,754582794	0,9362525		1	0,999097744	0,1393342
161	v2	48,97325382	2	T observado	v2	6,149287859	2	T observado	v2	2214,664653	2 T observado
2,92	1	0,103608912	0,004231244	11,80965076	2	5,390360944	1,7531374	4,73287416	2	42,99555208	0,038828 73,70724

Tiempo (min)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
5	0,3011051	3,1659534	4,4166116
10	0,4567584	3,3712165	9,2738367
15	0,4359243	5,0665158	9,5251511
20	0,4780358	4,7178035	10,0847669
30	0,4888467	4,3115277	9,1684762
45	0,4567584	2,6226706	8,9861546

Purificación Caliente

Condiciones Iniciales: Vo = 3.80 litros Zn° = 1.6336 g/l

Resultados:

	Co	0,033065954	0		Cd	0,043074739	0		Cu	0,015084287	0
	v1	0,001467921	#N/A		v1	0,003916002	#N/A		v1	0,001657137	#N/A
	1	0,970445967	0,218222084		1	0,812277386	0,5821555		1	0,800378979	0,2463512
6,61	v2	197,0179763	6	T observado	v2	25,96205221	6	T observado	v2	24,05695476	6 T observado
1,94	5	9,382168978	0,285725267	22,5257105	2	8,798670402	2,033430	10,999673	2	1,459989953	0,3641334 9,102618

Tiempo (min)	Co Ln (Mo/Me)	Cd Ln (Mo/Me)	Cu Ln (Mo/Me)
0	0,0000000	0,0000000	0,0000000
10	0,4397297	0,8694986	0,4054651
20	0,7880364	1,9824996	0,5389965
40	1,1070690	2,2847805	0,6931472
60	1,6307153	2,7666186	0,6931472
80	2,6079667	3,2461916	0,8754687
100	3,5983654	3,8652308	1,7917595
120	4,3070168	4,8556295	2,4849066
140	2,2512918	4,7815216	
160	4,3715553	0,8005057	

A5. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Cd					Cu				
T(°C)	k	T (°K)	1/T (°K)	Ln (k)	T(°C)	K	T (°K)	1/T (°K)	Ln (k)
47	0.2099785	320	0.0031250	-1.560750042	47	0.2021468	320	0.0031250	-1.598761138
40	0.1513014	313	0.0031949	-1.888481488	40	0.1573486	313	0.0031949	-1.849291606
65	0.2640971	338	0.0029586	-1.331438515	65	0.2854752	338	0.0029586	-1.253600107

E_a (Kcal/mol) E_a (Kjoul/mol)

4.683899803 19.59836083

E_a (Kcal/mol) E_a (Kjoul/mol)

4.847581967 20.28323929

X.- REFERENCIAS

1. H. Kita, J. Electrochem. Soc. 113, 1095 (1966)
2. K. Tozawa, T. Nishimura, M. Akahorand M. A. Malaga, Hydrometallurgy 30, 445 (1992)
3. J. Dutrizac, in Crystallization and Precipitation, G. L. Strathdee, M. O. Klein and L. A. Melis (editores), Pergamon Press, New York, 259 (1987).
4. Liddell, Donald M., Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, Vol. II, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1926.
5. Ralston, Oliver C., Electrolytic Deposition and Hydrometallurgy of Zinc, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1921.
6. Bray, John L., Non-Ferrous Production Metallurgy, John Wiley and Sons, Inc., New York 1941.
7. Mathewson, C. H., Zinc The Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds, Reinhold Publishing Corporation, New York 1959.

8. Sevryukov, N., Kuzmin, B. and Chelishchev, Y., General Metallurgy, Peace Publishers, Moscow.
9. Getskin, L. and Rozov, V., Elimination of Cobalt in Electrowinning of Zinc, Tsvetnye Metally 15, N° 10/11, p. 78-82, 1940.
10. Sulman, H.L. and Field, S., United States Patent N°1, 336, April 6, 1920.
11. Petlicka, J. and Klir, L., Hydrolytic Removal of Iron and Cobalt from Solutions by Ozonized Air, Rudy 19 (5); pp. 132-5, 1971.
12. Miller, J.D., An Analysis of Concentration and Temperature Effects in Cementation Reactions, Mineral Science and Engineering, Vol. 5, N° 3, pp. 242-54, Julio 1973.
13. Levich, V.G., Phycochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, New Jersey, 1962.
14. Burkin, A.R., The Chemistry of Hydrometallurgical Processes, Spon, London, 1966.

15. Strickland, P.H. and Lawson, F., The Measurement and Interpretation of Cementation Rate Data, International Symposium on Hydrometallurgy, pp. 293-330, Chicago, Febrero 1973.
16. Miller, J.D. and Beckstead, L.W., Surface Deposit Effects in the Kinetics of Copper Cementation by Iron, Metallurgical Transactions, Vol. 4, pp. 1967-73, Agosto 1973.
17. Bonelli Arenas, Julio. Contact Co-Reduction of Cobalt in the presence of Copper and Arsenic by Zinc Metal in Aqueous Electrolytes, Colorado School of Mines, Julio 1976.
18. Karavasteva, M., The Effect of certain Surfactants on the Cementation of Cobalt from Zinc Sulfate Solutions by Suspended Zinc Particles in the Presences of Copper or Antimony, Sofia University, Bulgaria, Septiembre 2000.
19. Nelson A., Demopoulos G.P. and Houlachi G., The Effect of Solution Constituents and Novel Activators on Cobalt Cementation, Mc.Gill University, Agosto 1999.
20. Hong Yong Sohn, Wadsworth Milton, Cinética de los Procesos de la Metalurgia Extractiva, UTA University, 1986.