



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Lixiviación Alcalina de Polvos de Hornos Eléctricos

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN METALURGIA

PRESENTA:

Ana Elizabet Serna Ibarra

HERMOSILLO, SONORA.

DICIEMBRE DE 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Ana Elizabet Serna Ibarra

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

15-Nov-2010
Fecha


Dr. Martin Antonio Encinas Romero
Presidente


15-Nov-2010
Fecha


Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Secretario

15-Nov-2010
Fecha


Dr. Victor Manuel Sánchez Corrales
Vocal

15-Nov-2010
Fecha


M.C. Antelmo Robles Vega
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Noviembre 30, de 2010.

Por la presente se hace constar que el estudiante **ANA ELIZABET SERNA IBARRA**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Metalurgia Extractiva.


DR. JOSE RONALDO HERRERAURBINA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

DEDICATORIA

A Dios, por darme la oportunidad de existir y brindarme la vida tan privilegiada que he tenido, intento corresponderte día con día de la mejor forma.

A mi padre Francisco, por su ejemplo de responsabilidad, entrega a su familia y la visión y deseo que tuvo durante toda su vida de que sus hijas logran ser profesionistas ... lo lograste!. Gracias Papa, que mejor regalo nos has dado.

A mi madre Rosario, por su sencillez y ser tan practica en la vida, te dedicaste en cuerpo y alma a nosotras, somos tus frutos y te amamos.

A mis hermanas Rosario, Gabriela, Silvia y Rosalina, mis mejores amigas y quienes han sido también mi ejemplo de dedicación, esfuerzo y entrega a su profesión e hijos.

A mi amor, José María con quien he compartido casi la mitad de mi vida, te admiro por tu bondad, responsabilidad, ética y entrega a todos tus sueños. No pude encontrar un mejor hombre!.

A mis hijos del corazón, Lupita, Andrés y Ximena quienes me permitieron recibirme en una de las profesiones más completas y exigentes de la vida, el de ser MAMA. Día con día doy lo mejor de mí para ustedes.

A mis sobrinos, Emilse, Astrid, Esteban y Esmeralda les agradezco los momentos de felicidad y alegría por sus maravillosas ocurrencias mientras siguen creciendo, deseo que sean hombres y mujeres de bien para nuestro país.

Y a todos los que se han cruzado en el camino de la vida, porque yo soy un poco de lo que tú me das con tu cariño, tu compañía, tus conversaciones, tu ejemplo...

AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dando ánimo para finalizar la tesis, acompañándome en los momentos difíciles y también en los de felicidad.

Agradezco al Dr. Martin Antonio Encinas Romero por haber aceptado ser el director de tesis, haber confiado en mi persona, por la paciencia durante estos años y por la excelente asesoría que me brindo para la realización de este trabajo.

Al M.C Antelmo Robles Vega por su gran apoyo para la realización de las pruebas experimentales y sus consejos que me ayudaron a crecer profesionalmente.

A mis maestros de la Universidad de Sonora, Dr. José Ronaldo Herrera Urbina, Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales, Dr. Guillermo Tiburcio Munive, Dr. Manuel Pérez Tello, Dr. Salvador Aguayo Salinas, Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García, MC. Héctor Díaz Galaviz por haber aceptado el reto de viajar cientos de kilómetros desde Hermosillo hasta Nacozari de García, cada fin de semana, durante dos años a fin de compartir sus conocimientos y experiencias profesionales del mundo de la metalurgia.

A mis compañeros de la Maestría con quienes durante dos años de convivencia dentro y fuera del salón de clases, compartimos y nos enriquecimos mutuamente en nuestra profesión y conocimientos, logrando una verdadera amistad, ellos son: Antonio, Benito, Héctor, Antelmo, Francisco, Leobardo, Antonino y José María. Gracias.

Y por supuesto, agradezco la oportunidad que me brindó la compañía Mexicana de Cobre S.A de C.V Unidad Complejo Metalúrgico, por haberme brindado la oportunidad de desarrollarme profesionalmente en los departamentos de Ingeniería de Proceso, Laboratorio Control de Calidad e Investigación y Nuevos Procesos durante nueve años y medio, así también por los cursos de la maestría que nos financio y

cursamos en sus instalaciones, por brindarme los materiales y reactivos para la realización de la experimentación de la investigación y además por permitirme presentar y divulgar a la comunidad científica los resultados de ésta investigación.

GRACIAS A TODOS

RESUMEN

Durante el procesamiento de concentrados sulfurosos de cobre para la obtención de cobre catódico, se generan diferentes desechos tales como gases de combustión con altas concentraciones de dióxido de azufre, polvos del horno instantáneo y polvos de horno eléctrico. Con respecto a estos últimos, además de ser partículas muy finas, provocando consecuentemente problemas serios para su manejo, son químicamente muy complejos pues contienen una gran variedad de elementos químicos, algunos de gran valor económico como el zinc, cobre y bismuto, y otros como el arsénico, plomo y cadmio que lo hacen tóxico y difícil de disponer al medio ambiente por estar en contra de las legislaciones ambientales actuales.

Los procesos de tratamiento de polvos de fundición, generalmente están enfocados a la recuperación de cobre y alguno de los metales valiosos, así como para eliminar impurezas y/o contaminantes, para su disposición final. La mayoría de estos procesos siguen una ruta hidrometalúrgica, siendo el resto de naturaleza pirometalúrgica y procesos mixtos.

En el presente trabajo de investigación, se procesaron hidrometalúrgicamente los polvos de hornos eléctricos generados en la Compañía Mexicana de Cobre en Nacozari Sonora, extrayendo mediante lixiviación con hidróxido de sodio, algunos de los elementos que lo hacen tóxico como son el arsénico y plomo. La disolución de arsénico y plomo se incrementó a medida que se aumentó la concentración del hidróxido de sodio en la solución, dando como resultado procesos de disolución muy rápidos del orden de los 5 minutos, resultando en ligeros incrementos hasta llegar a los 30 minutos. El orden de reacción para la lixiviación de ambos elementos con respecto a la concentración de hidróxido de sodio resultó de primer orden. El mecanismo de control cinético de la disolución de arsénico y plomo resultó en un proceso de difusión a través de la capa de sólido, con valores de energía de activación que oscilan entre 3.6-4.6 Kcal/mol para

arsénico y 3.92 Kcal/mol para plomo. La presencia de permanganato de potasio como agente oxidante provocó un aumento en el porcentaje de extracción de arsénico de alrededor de 200%, pero resultó adverso para el caso del plomo, ya que la cantidad de plomo disuelto disminuyó abruptamente con la adición de dicho agente.

ABSTRACT

Electric Furnace Dusts generated in electric furnace during copper slag treatment from flash smelting furnace to copper recovery, it generates around 1200-1400 tonnes per year. Dusts are rich in zinc (50-60%) and at the present time are sent to electrolytic zinc plants for zinc recovery, it cannot be landfilled because it is classified as a hazardous waste.

A hydrometallurgical process is considered to be suitable for Electric Furnace Dust, at laboratory scale, using sodium hydroxide as a leaching agent to extract some of the elements that are classified as a hazardous waste, like arsenic and lead. The influence of sodium hydroxide concentration, temperature, solid-liquid ratio and oxidant agent presence (potassium permanganate) were examined. Maximum extractions of As and Pb at 2M of NaOH, 50°C and 10% of solids were 80% and 60%, respectively. The shrinking core model was used to explain the kinetics behavior of As and Pb, and both are controlled by diffusion through product layer with activation energy of 3.6 Kcal/mol and 3.92 kcal/mol for arsenic and lead respectively.

TABLA DE CONTENIDO

| | Página |
|---|---------------|
| RESUMEN | v |
| ABSTRACT | vii |
| LISTA DE FIGURAS | ix |
| LISTA DE TABLAS | xiii |
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Objetivos | 3 |
| 1.2.1 Objetivo General | 3 |
| 1.2.2 Objetivos Particulares | 3 |
| 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 Origen de los Polvos | 4 |
| 2.2 Métodos Convencionales de Tratamiento de Polvos de Horno Eléctrico | 5 |
| 2.2.1 Recirculación de Polvos | 5 |
| 2.2.2 Venta de Polvos | 7 |
| 2.2.3 Tratamiento de Polvos con Procesos Pirometalúrgicos | 8 |
| 2.2.4 Tratamiento de Polvos con Procesos Hidrometalúrgicos | 11 |
| 2.3 Análisis Termodinámico | 15 |
| 2.3.1 Sistema Arsénico-Agua a 25°C | 15 |
| 2.3.2 Sistema Plomo-Agua a 25°C | 18 |
| 2.3.3 Sistema Zn-H ₂ O a 25°C | 20 |
| 2.4 Descripción del Modelo Cinético de Núcleo Decreciente | 22 |
| 3. METODOLOGÍA | 26 |
| 3.1 Materiales | 26 |
| 3.1.1 Polvos del Horno Eléctrico | 26 |
| 3.1.2 Solución Lixivante | 29 |
| 3.2 Procedimiento Experimental | 29 |
| 3.3 Métodos Analíticos | 30 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Variables de Estudio | 32 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 33 |
| 4.1 Efecto de la Concentración de Hidróxido de Sodio, para la Extracción de Metales Presentes en Polvos del Horno Eléctrico | 33 |
| 4.2 Cinética de Extracción del Arsénico y Plomo | 34 |
| 4.2.1 Cinética de Extracción del Arsénico | 34 |
| 4.2.2 Cinética de Extracción del Plomo | 38 |
| 4.3 Determinación de la Etapa de Controlante de la Velocidad para la Lixiviación de Arsénico y Plomo con Hidróxido de Sodio | 43 |
| 4.3.1 Etapa Controlante de la Velocidad en Lixiviación de Plomo | 43 |
| 4.3.1.1 Evaluación de Modelos de Núcleo Decreciente | 43 |
| 4.3.1.2 Efecto de la Temperatura | 44 |
| 4.3.2 Etapa Controlante de la Velocidad en Lixiviación de Arsénico | 53 |
| 4.3.2.1 Evaluación de Modelos de Núcleo Decreciente | 53 |
| 4.3.2.2 Efecto de la Temperatura | 58 |
| 4.4 Efecto de la Relación Sólido-Líquido | 63 |
| 4.6 Efecto del Agente Oxidante | 65 |
| 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 69 |
| 5.1 Conclusiones | 69 |
| 5.1.1 Lixiviación de Arsénico con Soluciones de NaOH a partir de Polvos de Horno Eléctrico | 69 |
| 5.1.2 Lixiviación de Plomo con Soluciones de NaOH a partir de Polvos de Horno Eléctrico | 70 |
| 5.2 Recomendaciones | 72 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 73 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|--|---------------|
| 2.1 Diagrama de Flujo del Proceso de Generación de Polvos de Hornos Eléctricos en Compañía Mexicana de Cobre, S.A. de C.V. | 6 |
| 2.2 Diagrama Eh-pH para As-H ₂ O a 25°C a Diferente Concentración de Especies Solubles. | 17 |
| 2.3 Diagrama Eh-pH para Pb-H ₂ O a 25°C a Diferente Concentración de Especies Solubles. | 20 |
| 2.4 Diagrama Eh-pH para el Sistema Zn-H ₂ O a 25°C y a Diferente Concentración de Especies Solubles. | 21 |
| 2.5 Modelo de Núcleo Decreciente. | 25 |
| 3.1 Diagrama Esquemático del Arreglo Experimental. | 31 |
| 4.1 Efecto de la Concentración de NaOH en la Solución Lixivante para la Extracción de As, Pb y Zn. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% de Sólidos y 60 Minutos | 36 |
| 4.2 Cinética de Extracción para Arsénico con Diferentes Concentraciones de hidróxido de sodio. Condiciones: 1000 rpm, 10% de sólidos y 50°C. | 37 |
| 4.3 Gráfico de la Ecuación 4.3, para Calcular del Orden de Reacción para la Lixiviación de Arsénico con Hidróxido de Sodio | 39 |
| 4.4 Cinética de Extracción para Plomo con Diferentes Concentraciones de hidróxido de sodio. Condiciones: 1000 rpm, 10% de sólidos y 50°C. | 40 |
| 4.5 Gráfico de la Ecuación 4.3, para Calcular del Orden de Reacción para la Lixiviación de Plomo con Hidróxido de Sodio. | 42 |
| 4.6 Gráfico del Modelo Núcleo de Decreciente para Pb, (a) 0.125 M NaOH, (b) 0.250 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$ para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3) \alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos. | 45 |

- 4.7 Gráfico del Modelo Núcleo de Decreciente para Pb, (a) 0.50 M NaOH, (b) 10 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$, para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos. 46
- 4.8 Gráfico del Modelo Núcleo de Decreciente para Pb, 2 M NaOH, para Control por Reacción $F(x)=1-(1-\alpha)^{1/3}$, para Control por Difusión $F(x)=1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos. 47
- 4.9 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para Pb, (a) 0.250 M NaOH, (b) 1.0 M NaOH. Para Control Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$, para Control Mixto $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} + a[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ 48
- 4.10 Efecto de la Temperatura en la Cinética de Extracción de Pb. Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% de sólidos. 49
- 4.11 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para Pb, (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C. Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos. 50
- 4.12 Gráfico de Arrhenius que presenta la relación entre Ln de la Constante de Velocidad de Disolución de Pb en Soluciones de NaOH con Respecto al Recíproco de la Temperatura Absoluta. Condiciones 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos. 52
- 4.13 Gráfico del Modelo Núcleo de Decreciente para As, (a) 0.125 M NaOH, (b) 0.250 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$ para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos. 54
- 4.14 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As, (a) 0.50 M NaOH, (b) 1.0 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$ para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos. 55

| | | |
|------|---|----|
| 4.15 | Gráfico del Modelo de Núcleo de Decreciente para As, 2.0 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$, para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos. | 56 |
| 4.16 | Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As, (a) 1.0 M NaOH, (b) 2.0 M NaOH. Para Control Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$. Para Control Mixto $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} + a[1-(1-\alpha)^{1/3}]$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos. | 57 |
| 4.17 | Efecto de la Temperatura en la Cinética de Extracción de As. Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% de sólidos. | 59 |
| 4.18 | Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As a 25°C. Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$, (b) Control Mixto $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} + a[1-(1-\alpha)^{1/3}]$. Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos. | 60 |
| 4.19 | Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As a 50°C. (a) Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$, (b) Control Mixto $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} + a[1-(1-\alpha)^{1/3}]$. Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos. | 61 |
| 4.20 | Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para Pb a 75°C. (a) Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$, (b) Control Mixto $F(x) =$ $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} + a[1-(1-\alpha)^{1/3}]$. Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos. | 62 |
| 4.21 | Gráfico de Arrhenius que presenta la relación entre Ln de la Constante de Velocidad de Disolución de Pb en Soluciones de NaOH con Respecto al Recíproco de la Temperatura Absoluta. (a) Ln K_d , (b) Ln K_m) Condiciones 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos. | 64 |
| 4.22 | Efecto de la Cantidad de Sólidos en la Extracción del Arsénico y Plomo. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 2M NaOH y 60 minutos | 66 |

- 4.23. Efecto del % de Sólidos en la Concentración (gramos/litro) de Arsénico y Plomo en Solución Lixivante. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 2M NaOH y 60 minutos. 67
- 4.23 Efecto del Permanganato de Potasio como Agente Oxidante en la Extracción de Arsénico y Plomo. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% sólidos, 0.25 M NaOH y 60 minutos. 68

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|---------------|
| 3.1 Análisis químico de polvos de hornos eléctricos. | 27 |
| 3.2 Caracterización mineralógica de polvos de hornos eléctricos de enero de 1998. | 28 |

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La palabra medio ambiente proviene del latín “viron” que significa “círculo”. Para las especies vivientes el medio ambiente es un complejo conjunto de factores climáticos, edáficos y bióticos que actúan sobre un organismo o comunidad ecológica y es el que determina su forma y supervivencia.

Desde los inicios de la civilización, la humanidad ha hecho grandes esfuerzos para satisfacer sus principales necesidades y así poco a poco mejorar sus condiciones de vida. Actualmente con una población de 7000 millones de habitantes y con la constante lucha de cada individuo de volver realidad sus sueños y alcanzar su meta, se ha abusado de los recursos limitados como los combustibles fósiles, los minerales de alta calidad, el agua subterránea que data del pleistoceno, la capa de suelo y la biodiversidad, provocando una rápida e inevitable degradación de la calidad del medio ambiente de nuestro planeta.

De manera que hoy enfrentamos a un nuevo reto, la supervivencia de nosotros y nuestra progeie con una menor cantidad de recursos naturales. Para lograrlo todos los individuos de las diferentes disciplinas productivas estamos obligados a trabajar en proyectos basados en el desarrollo sostenible.

Sabiendo que en nuestro país una de las actividades económicas más antiguas, como consecuencia de la riqueza existente, ha sido la explotación y recuperación de minerales de oro, plata, hierro y cobre, entre otros. La comunidad minero-metalúrgica está comprometida en desarrollar y aplicar nuevas técnicas y procesos durante las actividades de minado, extracción y purificación de los metales y no metales de interés a favor de afectar en lo más mínimo al medio ambiente.

Hablando específicamente de la industria del cobre, el origen de este elemento tiene dos fuentes; el cobre primario es aquel que proviene de la producción de mina y el cobre secundario el cual es recuperado desde chatarra de cobre y/o aleaciones. La producción de cobre primario es entre 6 a 10 veces la producción de cobre secundario. Los recursos mineros de la producción de mina corresponden a dos tipos de menas, las oxidadas y las sulfuradas; las menas sulfuradas son el principal recurso primario de cobre, pues la producción de cobre primario desde éstas sobrepasa en 4 veces la producción de cobre desde las menas oxidadas. Las menas sulfuradas de cobre son mezclas de minerales sulfurados de cobre, hierro y otros elementos. El proceso de producción de cobre desde estas menas es a alta temperatura, es un proceso pirometalúrgico, el cual produce cobre metálico con un nivel de pureza inadecuado para las necesidades y exigencias del mercado; por esta razón el cobre producido en este proceso debe ser refinado electrolíticamente.

Durante el procesamiento de los concentrados sulfurosos de cobre para la obtención de cobre catódico, se generan diferentes desechos tales como: gases de combustión con altas concentraciones de dióxido de azufre, polvos del horno instantáneo y polvos de horno eléctrico. Con respecto a estos últimos, además de ser partículas muy finas y que como consecuencia provocan problemas serios para su manejo, son químicamente muy complejos pues contienen una gran variedad de elementos químicos, algunos de gran valor económico como el zinc, cobre y bismuto, y otros como el arsénico, plomo y cadmio que lo hacen tóxico y difícil de disponer al medio ambiente por estar en contra de las legislaciones ambientales actuales. (NOM053, 1993).

Los procesos de tratamiento de polvos de fundición, generalmente están enfocados a la recuperación de cobre y alguno de los metales valiosos, así como para eliminar impurezas y/o contaminantes, para su disposición final. La mayoría de estos procesos siguen una ruta hidrometalúrgica, siendo el resto de naturaleza pirometalúrgica y procesos mixtos.

La gran variedad de propuestas de procesos hidrometalúrgicos para tratar los polvos de fundición de cobre obedece a la gran diversidad de polvos de fundición existentes y a la gran cantidad de productos posibles a obtener. En la gran mayoría de los procesos la etapa de lixiviación es a pH ácidos, donde el reactivo químico es predominantemente el ácido sulfúrico. En algunos se considera la problemática de confinar el arsénico de una manera

aceptable ambientalmente. En muchos casos se detecta una complejidad de los procesos estudiados y propuestos que puede resultar en un costo económico global realmente elevado.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

El presente estudio tiene como objetivo general, procesar hidrometalúrgicamente los polvos de hornos eléctricos generados en la industria del cobre, extrayendo mediante lixiviación con hidróxido de sodio, algunos de los elementos que lo hacen tóxico como son el arsénico y plomo.

1.2.2 Objetivos Particulares

- a) Conocer el efecto de las principales variables del proceso de lixiviación alcalina de arsénico y plomo contenidos en polvos de hornos eléctricos.
- b) Analizar termodinámicamente el comportamiento de la disolución de impurezas como el arsénico y el plomo mediante diagramas Eh-pH.
- c) Proponer un tratamiento de lixiviación alcalina para los polvos de hornos eléctricos, así como también, analizar la cinética de disolución de arsénico y plomo en este sistema.

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Origen de los Polvos

Durante la fusión de concentrados sulfurosos de cobre con fundente (SiO_2) y aire enriquecido con oxígeno en el horno de fusión instantánea a una temperatura aproximada de 1300-1500°C, suceden reacciones que en su mayoría son exotérmicas y que generan dos fases líquidas: una más densa que se asienta en el fondo del horno llamada mata, la que contiene el metal de interés (cobre) en forma de sulfuro y una capa que flota llamada escoria constituida por compuestos no deseados como: hierro, sílice, calcio, entre otros y de un 3-5% de cobre en forma de óxido. La mata es enviada al proceso de conversión (convertidores Peirce-Smith) para la siguiente etapa de purificación mediante la adición de sílice, y la inyección de oxígeno enriquecido en el baño fundido, formando así el cobre ampollado (98-99%) y la escoria de convertidores (6-8%).

Reconociendo que la principal fuente de pérdida de cobre en los procesos pirometalúrgicos son las escorias de descarga, en las cuales es acarreado del 1-3% de éste metal alimentado a la fundición (Biswas, 1994), tanto la escoria procedente del horno instantáneo como la de convertidores deben de ser procesadas para la recuperación del metal.

El cobre en las escorias se encuentra: a) un 50 a 60% como partículas de mata, metal de cobre o como concentrado parcialmente fundido mezclados, atrapados y arrastrados en la fase de escoria debido a sus altos contenidos de magnetita (Fe_3O_4) y b) como catión (Cu^+) en su forma oxidada, que está disuelto en la matriz de escoria fundida. Para disminuir la cantidad de cobre perdido se han utilizado varias tecnologías fundamentadas en dos criterios: 1) propiciar el asentamiento o sedimentación del metal atrapado de la escoria fundida, y 2) realizar la flotación de la escoria finamente triturada.

En Mexicana de Cobre se utiliza la primera opción, usando para ello hornos eléctricos, equipos que contienen 3 electrodos de coque que son sumergidos en la escoria líquida y caliente a través de los cuales se les pasa corriente eléctrica, con la finalidad de :

- a) Brindar las condiciones reductoras, con coque, transformando gran parte de la magnetita (Fe_3O_4) presente en la escoria, y que es la causante de arrastrar tanto a los óxidos de cobre y sulfuros de cobre, en FeO para que se pueda integrarse a la escoria como fayalita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) y liberar así a las partículas de cobre metálico, óxidos de cobre y sulfuros de cobre para recuperarlos en la mata y,
- b) Manteniendo la temperatura entre 1200°C - 1400°C y el baño líquido, los tiempos de residencia necesarios que propician la separación de las partículas de mata atrapadas formando una capa de mata en el fondo del horno.

En ésta etapa de recuperación se generan tres corrientes: 1) La mata de cobre (60-70% Cu) que es extraída del fondo del horno y enviada para su posterior tratamiento a convertidores, 2) La escoria final (0.7-1.0% Cu) que va a disposición y 3) Los gases cargados de polvos.

En Septiembre de 1996, Mexicana de Cobre inició la operación de un sistema de tratamiento de los gases del horno, con el fin de captar los polvos existentes en ésta corriente, mediante la puesta en marcha de un sistema de casa de sacos. A estos polvos recolectados se les conoce como polvos de hornos eléctricos, y están constituidos principalmente por una mezcla de óxidos complejos (Hagni, 1991; Hernández, 1997). Los elementos en mayor proporción son zinc, plomo, cobre, arsénico y silicio y en menor cadmio, antimonio, bismuto y cloro. Su generación equivale a 1-2 kg por tonelada de escoria tratada (Puente, 1997). En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de flujo de la generación de los polvos.

2.2 Métodos Convencionales de Tratamiento de Polvos de Hornos Eléctricos

2.2.1 Recirculación de Polvos

Como primera práctica durante un tiempo se estuvo recirculando estos polvos al proceso de fundición, alimentándolos directamente a la superficie del baño fundido del horno de fusión instantánea junto con la carga normal a fundir (concentrados de cobre), pues no podían ser dispuestos al medio ambiente bajo el antecedente de que son considerados residuos peligrosos y tóxicos por el contenido de óxidos solubles de arsénico, plomo, zinc y cadmio (Hagni, 1991; Bunney, 1991; Robles, 1997, NOM053, 1993).

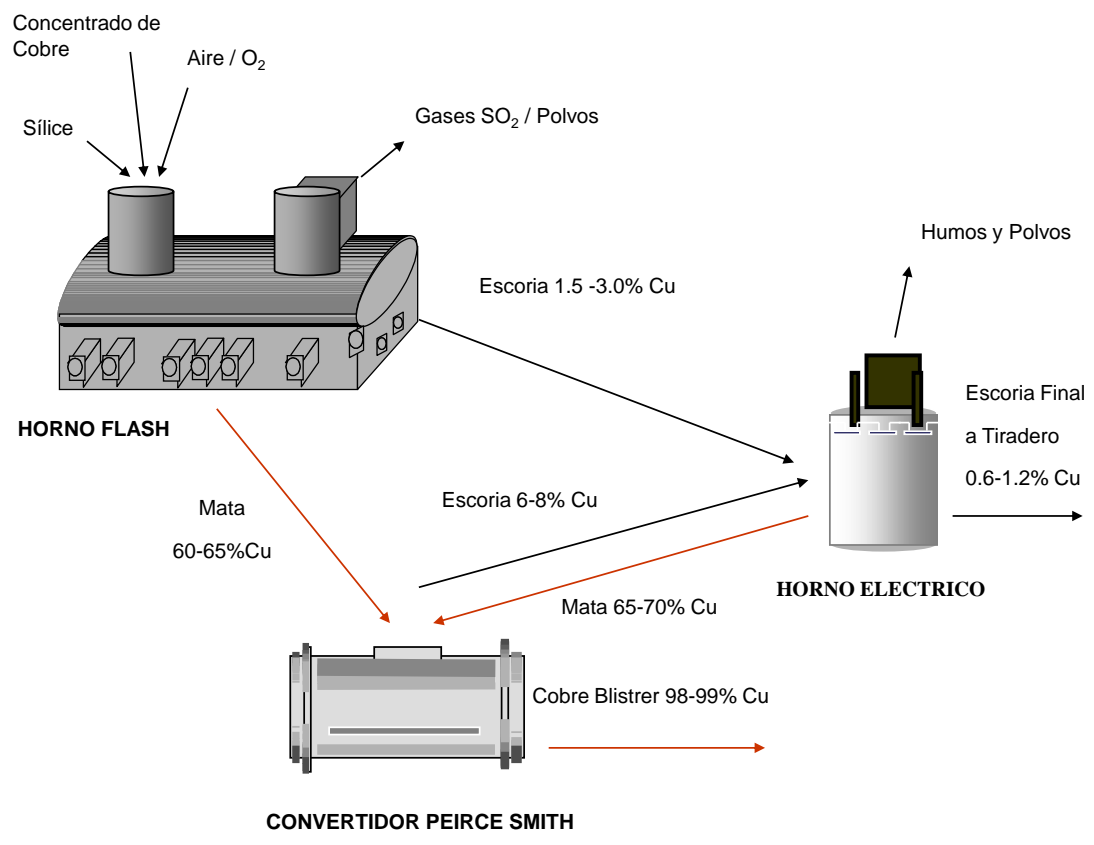


Figura 2.1 Diagrama de Flujo del Proceso de Generación de Polvos de Hornos Eléctricos en la Compañía Mexicana de Cobre, S.A. de C.V.

De antemano era conocido que ésta práctica no podría realizarse por mucho tiempo, pues además de que no se elimina totalmente la producción de polvos teniendo como consecuencia la necesidad de disponerlos al medio ambiente, al ir incrementándose los contenidos de zinc en el baño fundido, esto afectaría la calidad química del cobre catódico.

Por tal razón, algunas opciones viables analizadas fueron:

2.2.2 Venta de los Polvos

La venta de polvos a:

- i) Refinerías de zinc. Aprovechando los altos contenidos de zinc en forma de óxido y su gran solubilidad en soluciones de ácido sulfúrico para la recuperación de este metal, y aún cuando esta práctica es muy viable se ve mermada por los altos contenidos de impurezas como: plomo, arsénico, cadmio y halógenos (cloro) presentes en los polvos; y es precisamente este último el que más afecta en la electrodeposición del zinc. La posibilidad de remover el cloro en etapas previas es fácilmente alcanzable, la dificultad es que las refinerías no cuentan con el equipo necesario dentro de su planta para lograrlo. (Southwick, 1991).
- ii) Industrias de fertilizantes. Ya que las leyes ambientales en los Estados Unidos de América (EUA) permiten el uso de los polvos de arco eléctrico directamente como fertilizante dadas las altas concentraciones de zinc, más del 25%, el cual se considera un nutriente esencial y que además ayuda en el control de ciertas enfermedades en las plantas. Sin embargo, es necesario tratar previamente el polvo con ácido sulfúrico para producir sulfato de zinc monohidratado, el cual es soluble en agua, filtrar la solución enviando los residuos sólidos compuestos de hierro, plomo, cadmio y zinc en forma de ferrita para ser dispuestos apropiadamente como residuos peligrosos. El zinc soluble puede entonces utilizarse en su forma líquida o sólida al ser precipitado, como suplemento en los fertilizantes. Cuando se utiliza en su forma líquida también puede usarse como micronutriente para animales. Por supuesto que este tipo de mercado está en

función de la concentración de zinc en los polvos y los elementos tóxicos que se disuelven (US EPA, 1991; US EPA RCRA).

Aún cuando esta opción se ha utilizado desde hace tiempo, el estado legal de su reglamentación en la actualidad es incierto, pues para su ejecución existen algunas actividades que necesitan presentar su manifiesto ambiental, tal es el caso del uso de los polvos como micronutrientes en donde el residuo sólido resultante de la filtración debe ser enviado a disposición como un residuo peligroso. Así también, investigaciones recientes desarrolladas en el estado de California han llamado la atención a la sociedad al dar a conocer que las compañías que utilizan estos polvos como fertilizantes representan un riesgo al medio ambiente a largo plazo, disuadiendo así su práctica en el futuro. Ya que se han presentado algunos casos en donde las compañías fertilizantes han quebrado y dejado a las industrias del acero con deudas millonarias a consecuencia de la necesidad de realizar limpieza y restauración de los sitios dañados ambientalmente (Anon, 1993).

Una alternativa para eliminar los problemas anteriores sería el tratamiento de polvos mediante métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos, con la finalidad ya sea de extraer el metal de interés (zinc) o eliminar las impurezas.

Durante la revisión bibliográfica de las diferentes alternativas de tratamiento para estos polvos, con sorpresa se encontró que la mayoría de la información está enfocada hacia el tratamiento de polvos de horno de arco eléctrico generados durante la producción del acero, debido a que en esta actividad es donde se genera la mayor cantidad de estos residuos. Sin embargo, en función de la gran similitud química entre estos polvos con los generados en Mexicana de Cobre, se utilizará esta información como punto de partida.

2.2.3 Tratamiento de Polvos con Procesos Pirometalúrgicos

Estos tratamientos pueden clasificarse en:

- i) Procesos pirometalúrgicos sin la recuperación de metales. Tal es el caso de la técnica de vitrificación, que consiste en la incorporación de los polvos de arco

eléctrico en una estructura silicosa (Lopez, 1996; Ionescu, 1997) con la finalidad de generar un residuo estable no lixiviable y fácil de disponer al medio ambiente. Las desventajas de estos procesos son: a) Existe una pérdida neta de metales valiosos, y b) La cantidad de polvos que se adicionan a la estructura es pequeña, debido a la existencia de algunos compuestos en los polvos como son los óxidos de hierro y zinc que actúan como modificadores de estructura eliminando así su carácter estable además como c) Los hornos donde se lleva a cabo la adición de polvos carecen de un dispositivo para el mezclado ya en el baño fundido la vitrificación se ve afectada químicamente de manera que la composición de los polvos en ella es muy variable. A nivel comercial ha sido probado por dos grupos, uno de ellos es Glassification International (GI) de la compañía Oregon Steel ubicada en Portland, Oregon y, la otra por Inorganic Recycling (IR) de Nucor Steel en Hickman, Arkansas y quienes ya no se encuentran en operación (Sundal, 1993, Ek, 1993 y Gress, 1993).

En el 2008 inicio en operaciones bajo el mismo concepto de la vitrificación la empresa International Melting and Manufacturing en La Porte Indiana utilizando un nuevo diseño de horno donde se ha mejorado el mezclado de los polvos en el baño fundido de estructura silicosa. Sin embargo, dado que existe muy poca información publicada el éxito de esta permanece desconocido. (Southwick, 2010)

- ii) Procesos pirometalúrgicos con la recuperación de metales. Los procesos pirometalúrgicos básicamente consisten de tres etapas principales: 1) La recepción, mezclado y peletización de los polvos para ser alimentados al horno, 2) La separación de los óxidos de zinc, plomo, cadmio y halógenos del hierro al ser volatilizados por acción del calor en presencia de agentes reductores como son el carbón sólido o monóxido de carbono, y 3) En dos etapas complejas, que son: la condensación de los diferentes compuestos volatilizados y separación-purificación de los metales pesados para la obtención del zinc y enriquecimiento del residuo de hierro. (Donald, 1996).

La tecnología de recuperación de metales por alta temperatura (HTMR) ha sido la más utilizada históricamente (Downey, 1991) comercializada desde hace 80 años y

en la que su pieza fundamental es el horno rotatorio WAEELZ, por supuesto esta opción también ha sido favorecida gracias a que la Agencia de Protección al Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) en 1991 estableció que es la mejor para el tratamiento de polvos de arco eléctrico que contienen más del 15% de zinc. (US EPA, 1991). Siendo así que durante el periodo 1992-1996 alrededor del 64% de los polvos de arco eléctrico generados en los Estados Unidos, fueron procesados con esta tecnología. (Southwick, 1998), y en actualidad son procesados el 80% de los polvos generados en el mundo. En los Estados Unidos de América la compañía Horsehead Industries tiene tres plantas operando y una más en el proceso de construcción mientras que en México esta Zinc Nacional quien además recientemente adquirió a la compañía Steel Dust Recycling.(Southwick, 2010).

A consecuencia de que la cantidad de polvos generados en la industria del acero se ha ido incrementando con los años, de la misma manera que su contenido de zinc, en Estados Unidos de América la EPA ha convocado a la comunidad metalurgista a generar nuevos procesos de tratamiento de estos residuos. Algunos de los nuevos procesos pirometalurgicos son: Horno Rotatorio (RHF), Horno Plasma y Horno Shaft. Básicamente las diferentes tecnologías de este tipo de procesos difieren en dos aspectos, primero, en el método empleado para la generación del calor, y segundo en el tipo de compuesto de zinc formado.

Los principales inconvenientes son: altos costos de producción, consumo elevado de energía dado que trabajan a temperaturas por encima de los 1200°C y como utilizan tecnología de horno rotatorio, su economía depende de la cantidad de polvos procesada; asimismo, como la cantidad generada en cada fundición es pequeña, ya que sólo entre el 1-2% por carga en el horno eléctrico se convierte en polvo, deben de recolectarse polvos de diferentes fuentes para luego ser transportadas hacia el lugar de tratamiento lo que equivale a costos adicionales de \$80-125 dólares/ tonelada, asimismo, a la existencia de problemas derivados por transportación dado que se trata de un residuo peligroso (Barret, 1992 y Sun, 2008).

2.2.4 Tratamiento de Polvos con Procesos Hidrometalúrgicos

Los procesos hidrometalúrgicos tienen como principal ventaja que pueden desarrollarse en el sitio de la generación de los polvos. Algunos de los agentes lixiviantes que han sido utilizados son:

- i) Acido acético. Este método disuelve el óxido de calcio formando un acetato de calcio y enseguida es lixiviado con una solución de amonía a fin de remover el zinc del residuo. (Dreissinger, 1990). El zinc es precipitado con dióxido de carbono formando así carbonato de zinc básico mientras que el residuo final es lixiviado con ácido acético caliente a fin de extraer el plomo. La solución de acetato de calcio se hace reaccionar con ácido sulfúrico a fin de producir sulfato de calcio y regenerar la solución de ácido acético. El Plomo y los metales pesados en solución son precipitados con ácido sulfhídrico generándose un residuo sulfuroso (Barret, 1992).

- ii) Acido Clorhídrico. El proceso Terra Gaia tiene la posibilidad de disolver tanto el óxido de zinc (ZnO) como la ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$) al utilizar como medio de lixiviación $HCl-FeCl_3$ a $175^\circ C$. Para este estudio se utilizaron polvos de arco eléctrico que contenían 18.5% de Zinc y 8.84% de Pb. Estos polvos son mezclados y agitados con una solución de cloruro ferroso producido mediante la reacción de chatarra de fierro con cloro gaseoso, enseguida la pulpa se inyecta a una autoclave a una temperatura de $175^\circ C$, en la que además se adiciona oxígeno a fin de oxidar el cloruro ferroso a férrico, el cual se hidroliza mayormente a esta temperatura para también producir ácido clorhídrico. Este ácido ataca tanto al óxido de zinc como a la ferrita; así también cualquier agente de cloruro férrico residual reacciona rápidamente con el óxido de zinc. Pruebas preliminares mostraron haber logrado extracciones de zinc y plomo hasta en el 98%, por lo que en el Proceso Terra Gaia se propuso purificar las soluciones lixiviantes con sulfuros formando así precipitados de sulfuro de zinc y plomo. Presumiblemente, el fierro presente en los polvos como óxido férrico pasa través de la autoclave inalterado siendo posible reciclarlo a las plantas de acero. (McElroy, 1996).

- iii) Ácido Sulfúrico. Por la facilidad que tiene este agente para disolver al zinc el cual se encuentra en forma de óxido de zinc, en Mexicana de Cobre se realizaron algunas pruebas con este reactivo, logrando al lixiviar los polvos con soluciones de 200 g/l de H₂SO₄ hasta un 98 % de extracción del zinc, con la inconveniencia de que además se disolvían en gran proporción otros metales como: arsénico, cobre, cadmio, hierro, antimonio y en muy baja proporción bismuto. Esta alta concentración de metales en la solución lixivante provocó serios problemas de separación sólido-líquido y la necesidad además de considerar en la etapa de purificación algún reactivo que precipitara selectivamente al metal de interés (Robles, 1999). Así también una muestra de polvos de arco eléctrico que contenía 22% Zinc y 3% de Plomo se trató por lixiviación con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, desde 0.1 a 2 M, en un rango de temperatura de 18°C a 61°C encontrándose que para las especies de zinc la velocidad de reacción del zinc es virtualmente independiente del rango de concentración de ácido sulfúrico utilizado, en contraste con la lixiviación de las especies de fierro, donde la velocidad de reacción si depende de la concentración del ácido. La eficiencia lograda para el zinc fue del 90% mientras que para el hierro resultó entre el 20 y 50% dependiendo de la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura utilizada (Cruells, 1992).

La mejor técnica de recuperación se logra con la electrolisis, aunque con bajos rendimientos debido a las interferencias provocadas por el hierro y los halógenos (cloro y flúor) presentes en el licor. Otro inconveniente es que no hay extracción de plomo al quedar en el residuo de la lixiviación como sulfato de plomo (Pearson, 1981).

- iv) Acido Nítrico. Aún cuando en Japón los polvos de arco eléctrico generados durante el procesamiento del acero son tratados mediante procesos pirometalúrgicos, se realizó un estudio a nivel laboratorio utilizando el ácido nítrico como agente lixivante. Se lixivio 1 g de polvo en 100 ml de ácido nítrico

2% volumen a 303°K con una velocidad de agitación de 200 rpm, obteniendo que en tan solo en 20 minutos la solución se saturó de zinc conteniendo el 50% de zinc de los polvos, y aunque no se logra extraer el zinc presente en la ferrita de zinc, si logra controlarse al mínimo la extracción de hierro gracias al uso de una solución lixivante suave, con un control de pH alrededor de 4.0. La solución lixivante se purifica mediante la electrolisis obteniendo zinc u óxido de zinc y la solución de ácido nítrico es regenerada en el ánodo. (Nakamura, 2008).

- v) Carbonato de Amonio Amoniacal (AAC). Con el antecedente de que el óxido de zinc es soluble en este agente, se desarrollaron algunos trabajos de laboratorio con polvos de hornos eléctricos que contenían bajas concentraciones de cobre y arsénico. Se obtuvieron extracciones de zinc del 90 al 96%, cobre del 50 al 80% y arsénico de 60%, quedando el plomo en el residuo como carbonato de plomo. El cobre podía recuperarse ya sea con extracción por solventes o por precipitación con polvo de zinc, mientras que el zinc se purifica con bióxido de carbono formando un precipitado de zinc. El arsénico no fue posible eliminarlo selectivamente de la solución, reportándose una gran cantidad en la primera cosecha del precipitado de zinc (Litz, 1991, U.S .Bureau of Mines, 1989).

- vi) Cloruro de Amonio. La firma Engitec Impianti SpA de Italia ha desarrollado y puesto en operación en la planta Ezinex, un proceso enfocado a la recuperación de zinc al disolver los polvos con un electrolito débil de cloruro de amonio. En ésta solución, se disuelve el zinc y los metales pesados que se encuentran presentes como óxidos. El licor rico en zinc se purifica mediante una reacción de cementación selectiva, en donde se precipitan los metales pesados generando cemento, principalmente de plomo (70%), que se envía a la refinería de plomo. El zinc de la solución de purificación se recupera por electrodeposición en cátodos de titanio logrando un producto con el 99-99.5% de pureza (Chalfant, 1996).

El inconveniente de esta opción es que el zinc que está presente como ferrita ($\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$) no es soluble, por lo que es necesario regresarlo a la corriente de polvos. En 1998, inició la operación la compañía Florida Steel con tecnología de Metal Recovery Technologies, donde se utiliza el mismo agente lixivante, pero con una etapa de pretratamiento con un horno rotatorio, con la finalidad de reducir la ferrita y hacer al zinc totalmente recuperable. La cantidad mínima de residuos de hierro que quedan son enviados nuevamente a tratamiento con polvos. El zinc se obtiene como un óxido de zinc de alta pureza a través de la formación de un producto intermedio de oxiclورو de zinc (Southwick, 1998).

La principal dificultad con los agentes anteriores es el lograr la selectividad de extracción de los dos elementos que se encuentran presentes en mayor proporción en los polvos, el zinc con respecto al hierro, y el caso particular de polvos de fundición de cobre que se investiga, el cobre. Un agente lixivante que puede remediar esta problemática es el hidróxido de sodio:

- vii) Hidróxido de Sodio. Al reconocer las bajas solubilidades del hierro y cobre, así como la gran disolución de los óxidos de plomo y zinc en este reactivo (Johnson, 1907 y Frenay, 1992), se desarrollaron algunas propuestas de lixiviación de compuestos de cobre y plomo (Chouzadjian, 1991) y polvos de arco eléctrico en fundiciones de hierro y carbón (Castro, 1991, Eacott, 1984) a nivel laboratorio, hasta nivel piloto, construyéndose dos plantas, una en Nueva Jersey (Barett, 1992) y otra en Francia (Frenay, 1986). Aún cuando ambas fueron abandonadas debido a una combinación de problemas técnicos y económicos, sigue siendo una alternativa muy atractiva.

Con la finalidad de lograr extraer el zinc presente en la ferrita de zinc ($\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$) utilizando este mismo agente, se presentó un proceso hidrometalúrgico integrado que involucre una primera etapa de hidrolizado con agua en una relación 1:1 de polvos y agua, enseguida es fundido con sosa cáustica a 350°C por una hora, y seguido de la lixiviación con solución de hidróxido de sodio de concentración 5 mol/litro durante 42 horas a temperatura ambiente y con una relación solido/

liquido de 1:4. Los polvos EAF probados contienen 25% de Zn, 1.8% de Pb y 33% de Fe y se encontró que solo el 38% del zinc y 68% de plomo pueden extraerse de los polvos cuando estos fueron tratados directamente con la solución de sosa caustica, sin embargo la lixiviación de zinc y plomo se vieron incrementada hasta en un 98 % y 80% respectivamente, una vez que el polvo fue hidrolizado y fundido directamente con el hidróxido de sodio, seguido de la lixiviación con sosa caustica. La solución que contenía ambos metales fue tratada con una solución de sulfuro de sodio a fin de precipitar selectivamente el plomo y luego sometido a electrolisis para producir polvo de zinc con una pureza del 99.95%. (Youcai, 2000, Lenz, 2007).

2.3 Análisis Termodinámico

Este análisis se fundamenta principalmente en los diagramas de Eh-pH, los cuales muestran las áreas de estabilidad de las diferentes especies en función del potencial de hidrógeno (pH) y el potencial electroquímico (Eh), con referencia al electrodo estándar de hidrógeno, de cualquier sistema dado. Estos sistemas han sido utilizados ampliamente para intentar comprender el comportamiento de las especies en los estudios de corrosión, geoquímica, procesamiento de minerales e hidrometalurgia.

2.3.1 Sistema Arsénico-Agua a 25°C

El comportamiento termodinámico del sistema arsénico-agua se representa con el diagrama Eh-pH a 25°C (Pourbaix, 1966) en la Figura 2.2, del cual se puede obtener la siguiente información:

- 1) El arsénico metálico es termodinámicamente estable en soluciones acuosas libres de agentes oxidantes a través de todo el rango de potencial de hidrógeno (pH).

- 2) El arsénico se encuentra presente en dos estados de oxidación: As (III) y As (V) y los óxidos estables son: óxido arsenioso (As_2O_3) y óxido arsénico (As_2O_5).
- 3) El pentóxido de arsénico (As_2O_5) a pesar de tener una solubilidad de 1141.5 g/ kg de agua (Robins, 1988) no aparece en el diagrama Eh-pH.
- 4) El trióxido de arsénico (As_2O_3) cuya solubilidad es de 20.575 g/kg de agua (Garret, 1940) es un óxido anfotérico, sus especies de disolución son: a) Para valores de pH menores de 0 como ion arsenil (AsO^+) como la especie predominante, b) En el rango de pH de 1-8, la especie de ácido arsenioso (HAsO_2) no ionizada con una constante de solubilidad de 15.75 g/l de arsénico y c) Para pH mayores de 8 el ión arsenito (AsO_2^{-1}) es la especie predominante.
- 5) Es posible oxidar el trióxido de arsénico (As_2O_3) y las soluciones arseniosas a través de todo el rango de pH una vez que los potenciales se elevan, en especies como el ácido arsénico, H_3AsO_4 o sus iones individuales H_2AsO_4 (mono-ortho-arseniato), HAsO_4^{2-} (di-ortho-arseniato) y AsO_4^{3-} (tri-ortho-arseniato). Esto se logra por la acción del oxígeno solamente en presencia de catalizadores como el sistema yodo-yoduro, radiación UV o actividad bacteriana. Y en la ausencia de catalizadores, utilizando agentes oxidantes muy fuertes como un halógeno (Cl_2) o sus compuestos con oxígeno como hipoclorito de sodio, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio u ozono.

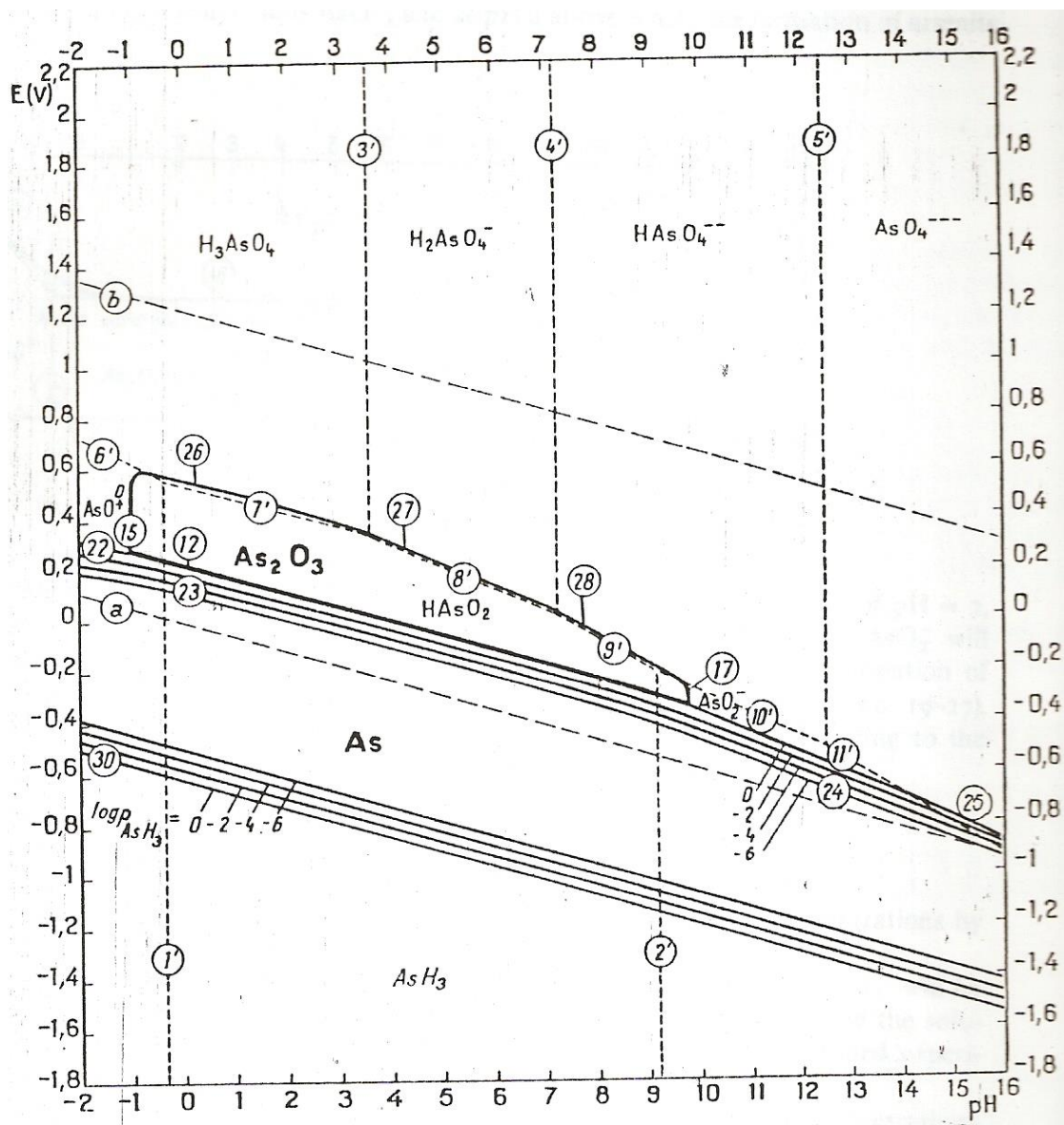


Figura 2.2 Diagrama Eh-pH para el Sistema As-H₂O a 25°C a Diferente Concentración de Especies Solubles (Porbaix, 1966)

2.3.2 Sistema Plomo-Agua a 25°C

Al analizar el diagrama del sistema plomo-agua a 25°C (Pourbaix, 1966) en la Figura 2.3 se obtienen los siguientes resultados:

- 1) El plomo se encuentra presente en dos estados de oxidación: Pb (II) y Pb (IV) y los óxidos estables son: óxido de plomo (II) (PbO) y óxido de plomo (IV) (PbO₂).
- 2) El plomo metálico es estable en soluciones acuosas libres de agentes oxidantes en todo el rango de pH. A potenciales altos, el plomo se corroe solo ligeramente formándose una capa protectora de óxido de plomo (IV). Esta es la razón por la que es ampliamente utilizado como ánodo electrolítico.
- 3) El plomo puede ser disuelto por soluciones oxidantes ácidas con la formación de iones divalentes plumbosos (Pb⁺²) y una acción oxidante muy poderosa puede convertirlos al óxido de plomo (IV).
- 4) El óxido plumboso (PbO) es anfotérico se disuelve en soluciones ácidas formando sales que contienen al ión plumboso (Pb⁺²). En soluciones neutras y ligeramente alcalinas forma un compuesto llamado hidróxido plumboso (Pb(OH)₂) que fácilmente puede hidratarse a compuestos como Pb₄(OH)₄⁺⁴ y Pb₆(OH)₈⁺⁴ y en soluciones muy alcalinas forma iones de plumbito (PbO₂⁻²) y de biplumbito (HPbO₂⁻²) los que también parecen hidratarse a compuestos como Pb(OH)₄⁻² (Whittaker, 1984).
- 5) Con la oxidación del óxido plumboso (PbO) o de los iones de plumbito y biplumbito presentes en las soluciones alcalinas se obtiene un compuesto covalente complejo con ambos átomos de plomo (II) y (IV) unidos a los oxígenos (Russell, 1985) y de aspecto anaranjado llamado ortho plumbato de plomo (Pb₃O₄).

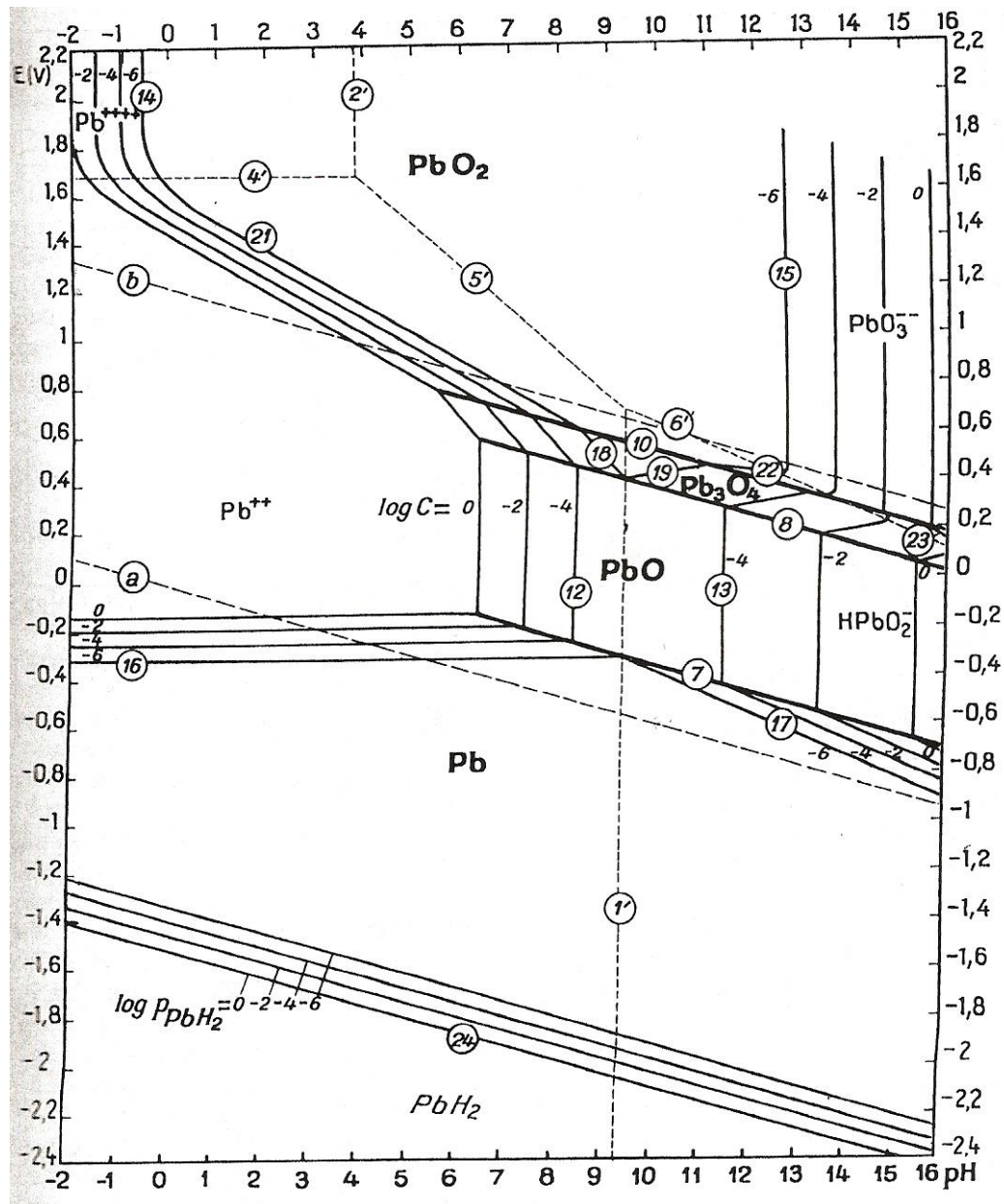


Figura 2.3 Diagrama Eh-pH para el Sistema Pb-H₂O a 25°C a Diferente Concentración de Especies Solubles (Porbaix, 1966).

2.3.3 Sistema Zn-H₂O a 25°C

Al analizar el diagrama del sistema zinc-agua a 25°C (Pourbaix, 1966) en la Figura 2.4 se obtienen los siguientes resultados:

- 1) El Zinc es termodinámicamente inestable en la presencia del agua y soluciones acuosas, y tiende a disolverse con la evolución del gas hidrogeno en soluciones acidas, neutras y alcalinas.
- 2) En el diagrama solamente se considera la forma más estable de Zn(OH)₂ (ortorrómbico) de todos los óxidos e hidróxidos del zinc existentes en solución acuosa.
- 3) Los hidróxidos de zinc son anfoterios, se disuelven en soluciones ácidas formando iones “zincicos” (Zn⁺⁺) y en soluciones básicas se obtienen iones bizincatos (HZnO₂⁻) y zincatos (ZnO₂⁻)
- 4) El Zinc en la presencia de soluciones moderadamente alcalinas de pH entre 8.5 y 10.5 puede cubrirse a sí mismo con una capa de hidróxido.

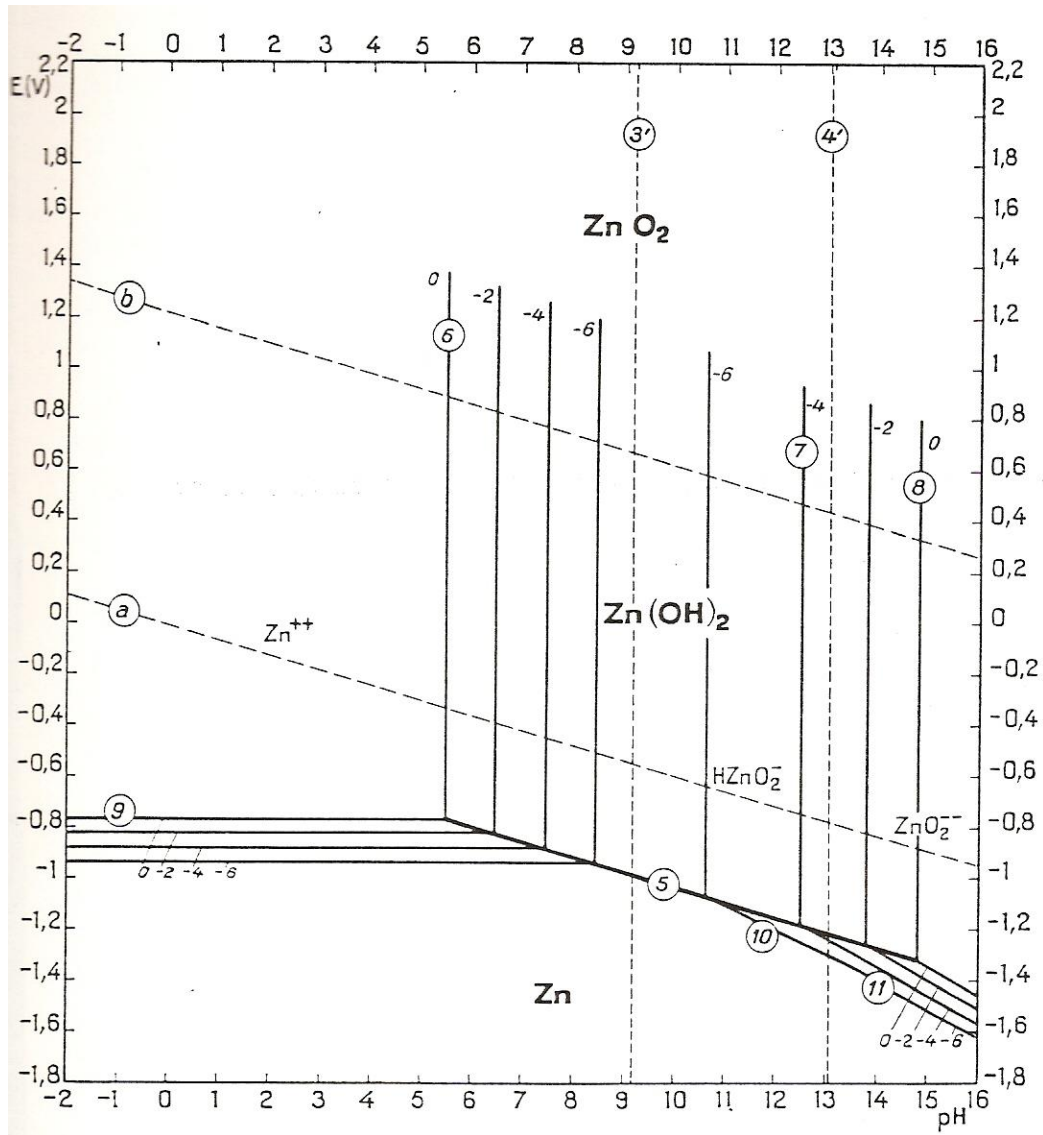
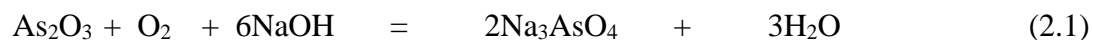


Figura 2.4 Diagrama Eh-pH para el Sistema Zn-H₂O a 25°C a Diferente Concentración de Especies Solubles (Porbaix, 1966).

Con fundamento a las propiedades termodinámicas (Poubaix, 1966) y los resultados obtenidos, las reacciones químicas propuestas durante este proceso son:



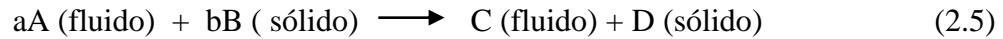
La formación de arsenato de sodio, Na_3AsO_4 , en lugar de su correspondiente arsenito también está fundamentado en el efecto catalítico que ejercen algunos metales contenidos en los polvos, como el óxido de cobre (Robles, 1998), el cual facilita la oxidación del arsénico. Este resultado se verificó por la vía analítica, determinando el estado de valencia por el método de yodimetría (Robles, 1999).

2.4 Descripción del Modelo Cinético de Núcleo Decreciente

La lixiviación de un material se lleva a cabo en un sistema sólido-líquido, existiendo diversos modelos cinéticos que describen el comportamiento de este proceso, entre los que se encuentra el modelo de núcleo decreciente como uno de los más importantes, ya que representa con mayor fidelidad, el comportamiento real de sistemas de lixiviación en partículas no porosas.

Este modelo cinético considera que el reactivo fluido inicia la reacción en la capa externa de la partícula sólida. El reactivo sólido se convierte en productos fluidos o sólidos y material inerte (“cenizas”), como se muestra en la Ecuación 2.5. La reacción se desarrolla entonces en forma sucesiva hacia adentro, reduciendo constantemente el tamaño del núcleo del material que no ha reaccionado. Sin embargo, se considera que la formación continua de producto sólido y material inerte sin desprendimiento, mantienen invariable el tamaño

de la partícula, como se presenta en la Figura 2.5. De esta manera la partícula conserva su forma y tamaño en el transcurso de todo el proceso.



Donde a y b son los coeficientes estequiométricos.

En este sistema se considera la posibilidad de tres etapas de control cinético:

- a) Difusión externa de A y/o C, a través de la película estancada de líquido que rodea a la partícula sólida.
- b) Difusión interna de A y/o C, a través de la capa porosa o del residuo sólido y,
- c) Reacción química de A en la superficie del sólido B.

Para evaluar un proceso de difusión externa a través de la película estancada de líquido, se utiliza la ecuación 2.6.

$$\alpha = kt \quad (2.6)$$

Para evaluar un proceso controlado por reacción química, se utiliza la ecuación 2.7.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (2.7)$$

Para evaluar un proceso de difusión interna a través de la capa porosa o del residuo sólido, se utiliza la ecuación 2.8.

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (2.8)$$

Donde α = Fracción reaccionada

k = Constante de velocidad

T = Tiempo

Cada uno de estas ecuaciones se grafica con respecto al tiempo de reacción, seleccionando aquella que resulte con un mejor ajuste a una línea recta con ordenada en el origen. Este análisis permite reconocer la etapa controlante de la velocidad del sistema.

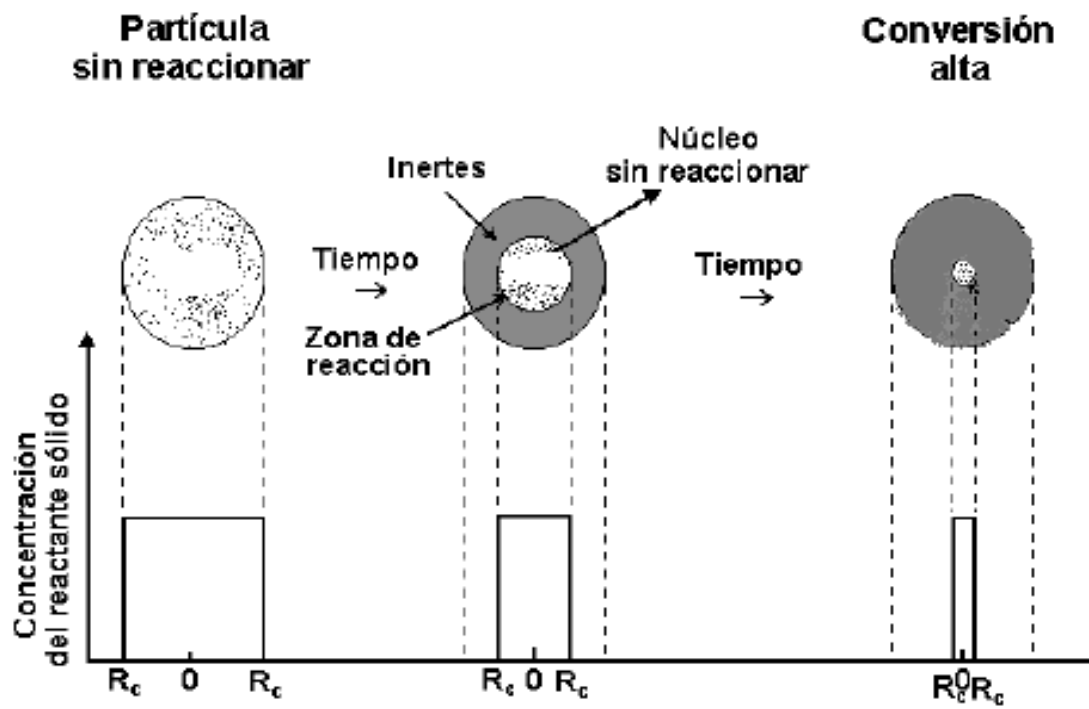


Figura 2.5 Modelo de Núcleo Decreciente

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Materiales

3.1.1 Polvos de Horno Eléctrico

Los polvos de horno eléctrico utilizados en este trabajo de investigación, provienen de la Compañía Mexicana de Cobre ubicada en Nacozari Sonora. Debido a que la composición química de los polvos de hornos eléctricos está en función de las condiciones operacionales del proceso de fusión instantánea del concentrado de cobre, se realizó un monitoreo durante ocho meses. El análisis cuantitativo de los residuos se muestra en la Tabla 3.1.

De los polvos de hornos eléctricos de Enero de 1998 se envió una muestra a análisis por difracción de rayos X al Consejo de Recursos Minerales (Hermosillo, Sonora). En la Tabla 3.2 se muestran las principales especies mineralógicas, notándose la existencia de algunas especies que posiblemente se formaron durante el proceso de generación de los polvos y que debido a su complejidad química se especifican como “compuesto”. (Mungaray, 1998).

La granulometría de los polvos es de 96.33% menor de 44 μm (Malla 325) de tal forma que para la preparación de la muestra para la experimentación no fue necesario realizar el proceso de molienda.

Tabla 3.1. Análisis químico de polvos de hornos eléctricos (periodo de muestreo Junio 1997 a Enero 1998)

| Elemento | Rango (%) | Muestra de Enero 1998 (%) |
|-----------------|------------------|----------------------------------|
| Cobre | 2.0 – 6 | 1.56 |
| Hierro | 1.0 – 3 | 1.24 |
| Arsénico | 1.0 – 3 | 1.88 |
| Antimonio | 0.5 – 1 | 0.44 |
| Bismuto | 0.2 - 0.5 | 0.2 |
| Plomo | 2.0 – 7 | 7.05 |
| Zinc | 55 – 62 | 56.6 |
| Cadmio | 0.5 – 2 | 0.58 |

Tabla 3.2. Caracterización mineralógica de polvos de hornos eléctricos de muestra tomada en Enero de 1998.

| Especie | Nombre | % |
|---|---------------------|----------|
| ZnO | Zincita | 67.31 |
| As ₂ O ₃ | Claudetita | 4.65 |
| Zn ₂ As ₂ O ₇ | Compuesto sintético | 3.81 |
| Cu ₂ As | Compuesto sintético | 0.62 |
| Pb ⁰ | Plomo | 3.3 |
| PbO ₂ | Compuesto | 3.46 |
| PbO | Litargilio | 2.15 |
| Cd ₃ Zn(SO ₃) ₄ | Compuesto sintético | 2.78 |
| CuO | Cuprita | 0.92 |
| Cu ⁰ | Cobre metálico | 0.05 |
| Cu ₂ S | Calcocita | 0.07 |
| Cu ₅ FeS ₄ | Bornita | 0.04 |

3.1.2 Solución Lixivante

La solución lixivante fue preparada a partir de la disolución de hidróxido de sodio de alta pureza (>95 %) en agua desmineralizada.

3.2 Procedimiento Experimental

Las pruebas experimentales se desarrollaron de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1) Preparación de la solución lixivante a la concentración de hidróxido de sodio deseada, colocando un litro de solución en un reactor de vidrio de 2 litros de capacidad.
- 2) Con ayuda de una placa calefactora, se inicia el calentamiento de la solución a la temperatura deseada.
- 3) La agitación de la solución es proporcionada por un agitador marca Lightnin de velocidad variable con propela de acero inoxidable tipo marina, las revoluciones por minuto son ajustadas y monitoreadas con un tacómetro.
- 4) Una vez logradas las condiciones de las dos variables anteriores a los valores establecidos, se adicionan los 100 gramos de polvos de hornos eléctricos y empieza a contar el tiempo de lixiviación. Para evitar pérdidas por evaporación el reactor se tapa con una cubierta de plástico.
- 5) Al finalizar la prueba, se procede a realizar la separación sólido-liquido de la pulpa resultante mediante la filtración a vacío con embudos Buchner y papel filtro Whatman No. 40 (2.5 μ m)
- 6) Los sólidos son lavados con agua y puestos a secar para eliminar el exceso de humedad en una estufa a temperatura constante de 60-70°C durante 24 horas. Al término de este tiempo con una balanza analítica se registra el peso del sólido lixiviado.

- 7) Los líquidos después de ser enfriados a temperatura ambiente, se ajustaron al volumen inicial de lixiviación con agua desmineralizada. Principalmente los licores de lixiviación fueron analizados por los elementos y especies deseados, solo en algunos casos se analizaron los sólidos.

El esquema del arreglo experimental se presenta en la Figura 3.1.

3.3 Métodos Analíticos

La determinación química de los elementos, en líquidos y sólidos, se realizó utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.

La concentración inicial de las soluciones lixiviantes de hidróxido de sodio se determinó por volumetría con ácido sulfúrico, situación que no fue posible en la solución final debido a los problemas provocados por las interferencias provocadas por plomo y zinc quienes son consumidores del ácido sulfúrico.

La concentración de arsénico trivalente en los licores resultantes fue determinada mediante su titulación directa con una solución de yodo en presencia de bicarbonato de sodio (Robles, 1999).

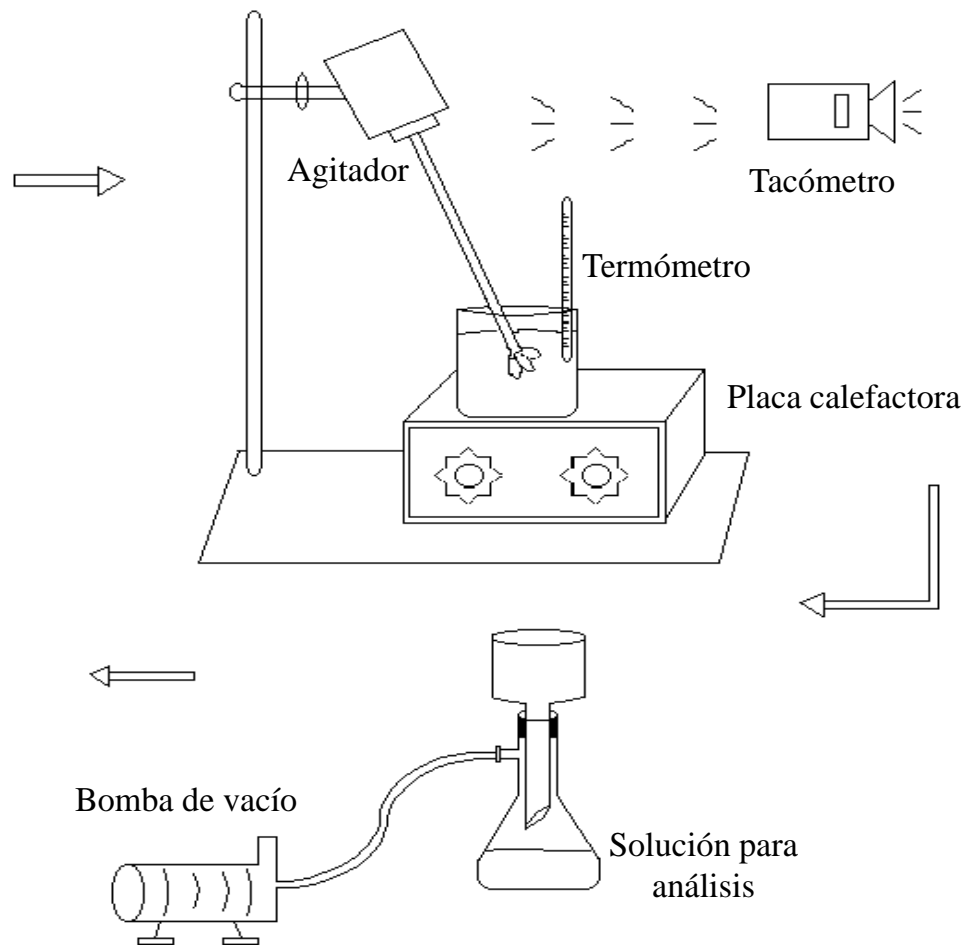


Figura 3.1. Diagrama esquemático del arreglo experimental

3.4 Variables de Estudio

Las principales variables estudiadas son:

1. Concentración de la solución lixiviante: 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1, y [2 M] de NaOH
2. Temperatura de solución lixiviante: 25, [50] y 75°C
3. Relación Sólido-Líquido: [10], 15, 20, 25 y 30% de sólidos
4. Agente oxidante (permanganato de potasio) : [0], 2 y 4 gramos

[] Valores que permanecieron constantes durante el resto de las evaluaciones.

Velocidad de Agitación: 1000 rpm

Tiempo de lixiviación: [60] y 120 minutos

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Efecto de la Concentración de Hidróxido de Sodio, para la Extracción de Metales Presentes en Polvos del Horno Eléctrico.

En la Figura 4.1 se muestra el efecto de la concentración de hidróxido de sodio en la solución lixivante para la extracción de metales con las condiciones siguientes: relación solido-líquido de 10%, temperatura de la solución en 50°C y velocidad de agitación de la pulpa en 1000 rpm, para un tiempo de reacción de 60 minutos. Notándose que:

- En soluciones exentas de hidróxido de sodio (solamente agua), el arsénico fue el único metal que se disolvió y lo hizo hasta en un 14%.
- A medida que se incrementa la concentración de hidróxido de sodio, la extracción de metales aumenta; mostrando una disolución preferente por el arsénico, seguido del plomo y por último del zinc. Las máximas extracciones obtenidas son de 82%, 61% y 8% respectivamente.

Esta prueba nos permitió conocer el orden de selectividad del hidróxido de sodio, para la extracción de As, Pb y Zn, en la lixiviación de polvos de hornos eléctricos. Por tal razón, en las siguientes secciones, únicamente se evaluará el efecto de este agente sobre la extracción de As y Pb, ya que para el caso del Zn, los resultados fueron mínimos. Sin embargo, esta estrategia permitirá estar en posibilidades de reciclar estos polvos a las plantas o fundiciones de zinc, lo que permitirá realizar la recuperación integral de metales valiosos y reducir en muy buen grado la disposición de residuos considerados como peligrosos.

4.2. Cinética de Extracción del Arsénico y Plomo con Hidróxido de Sodio

4.2.1 Cinética de Extracción del Arsénico

En la Figura 4.2 se presenta la cinética de extracción del arsénico a diferentes niveles de concentración de hidróxido de sodio manteniéndose fijas la relación sólido-líquido en un 10%, temperatura de la solución en 50°C y velocidad de agitación de la pulpa en 1000 rpm.

Los resultados experimentales corroboraron lo obtenido en la Figura 4.1, es decir, a medida que se incrementa la concentración del hidróxido de sodio en la solución, aumente la disolución del arsénico contenido en los polvos. Además, aún para concentraciones bajas de agente lixivante, la cinética presenta un desarrollo muy rápido en los primeros 5 minutos de lixiviación, donde se puede apreciar que se logra extraer entre el 55-60% del arsénico contenido en los polvos, a partir de un nivel de concentración de NaOH de 1M; logrando alcanzar porcentajes de extracción de As para los primeros 30 minutos de reacción alrededor de 70% y 80%, para el valores de concentración de NaOH de 1M y 2M respectivamente. Asimismo, es interesante hacer notar que para concentraciones de hidróxido de sodio de 0.125M, 0.25M y 0.50M, aparentemente se percibe mejor el efecto que tiene el tiempo de lixiviación en la disolución del arsénico, en intervalo de tiempo de 0 a 30 minutos antes mencionado, situación que no sucede para las soluciones más concentradas. Sin embargo, para todos los casos, se observa que a partir de este punto, no se logra un aumento considerable en los porcentajes de extracción de este elemento.

Para encontrar y expresar la velocidad de lixiviación en forma de una ecuación que relacione la velocidad con la concentración de los productos, en nuestro caso, utilizamos el método diferencial, el cual se basa en las velocidades reales de las reacciones determinadas midiendo las pendientes en las curvas de concentración contra el tiempo.

La expresión general de la ecuación que relaciona la velocidad con la concentración de un reactivo o producto y el orden de reacción se presenta en la Ecuación 4.1:

$$V = kC^N \quad (4.1)$$

Donde: V = Velocidad de la reacción

k = Constante de la velocidad

C = Concentración del reactivo o Producto

n = Orden de reacción

El método se aplica encontrando las pendientes al principio de la reacción, lo que equivale a derivar la ecuación polinomial con respecto al tiempo e igualarla a cero, según se indica en la Ec. 4.2:

$$\left(\frac{dy}{dt} \Big|_{t=0} \right) \quad (4.2)$$

obteniendo así las velocidades para distintas concentraciones iniciales.

Al aplicar la función logaritmo a la Ec. 4.1 se obtiene la Ec. 4.3.

$$\text{Log}V = \text{Log}(k) + n \cdot \text{log}(C) \quad (4.3)$$

Ahora, al graficar el logaritmo de la velocidad inicial con respecto al logaritmo de la concentración del agente lixiviante, se puede obtener el orden de reacción en el sistema.

En función de lo anterior, los datos de la Figura 4.2, correspondientes a los porcentajes de extracción de arsénico, para cada valor de concentración de NaOH, hasta un tiempo de lixiviación de 30 minutos, se ajustaron a un modelo polinomial de segundo orden, obteniéndose correlaciones cercanas al 80%. Seguidamente, cada polinomio recibió el tratamiento que se indica en la Ec. 4.2, para finalmente graficar, conforme se indica en la Ec. 4.3.

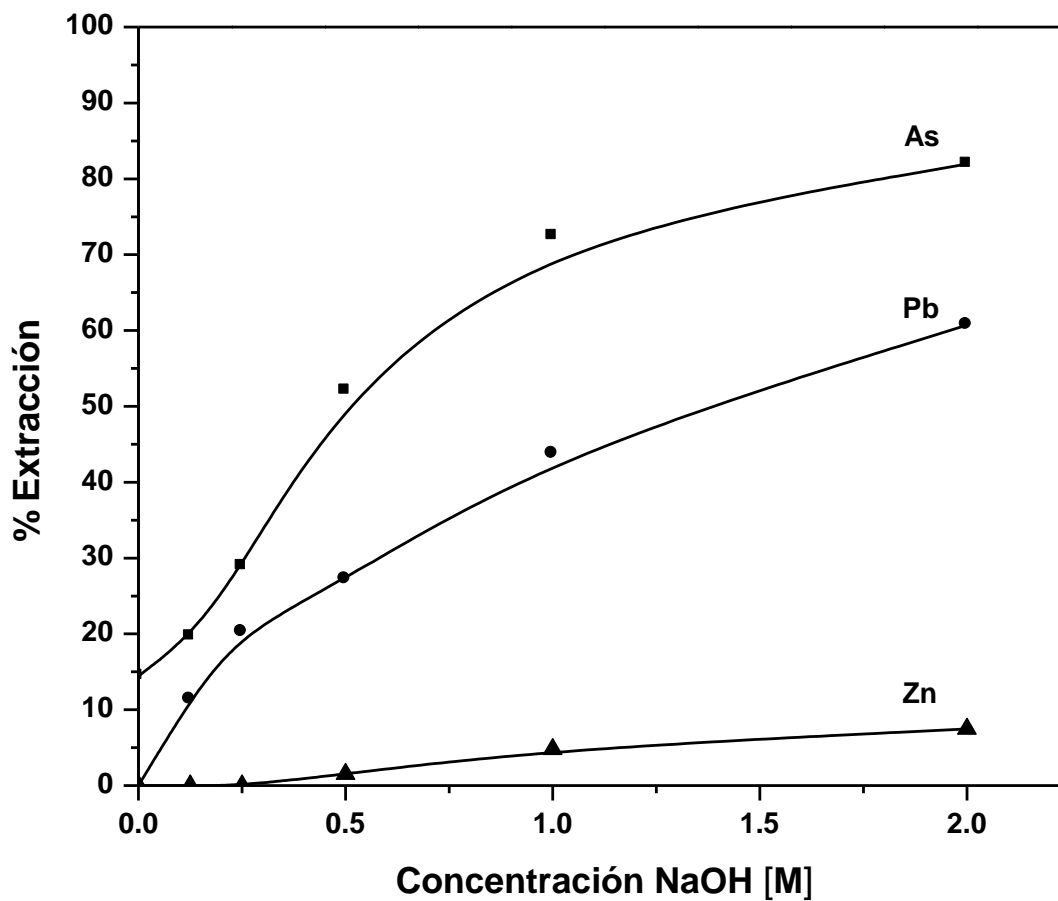


Figura 4.1 Efecto de la Concentración de NaOH en la Solución Lixivante para la Extracción de As, Pb y Zn. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% de Sólidos y 60 Minutos.

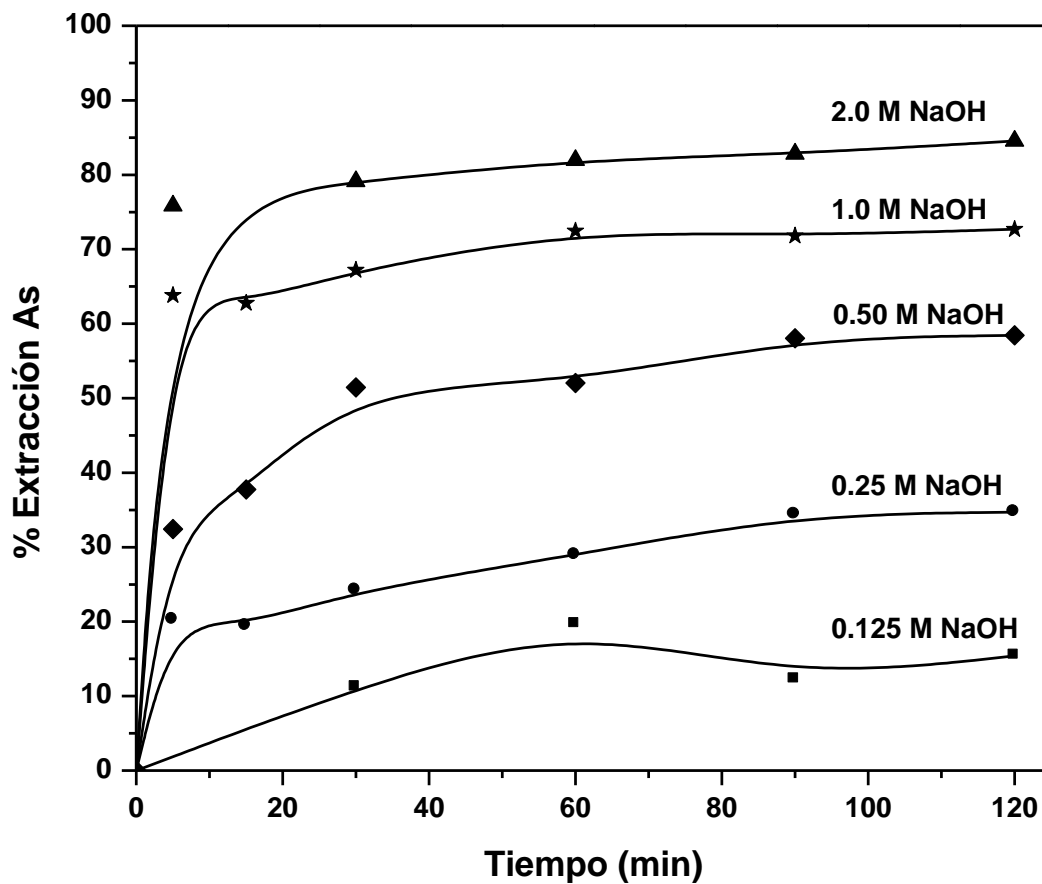


Figura 4.2. Cinética de Extracción para Arsénico con Diferentes Concentraciones de Hidróxido de Sodio. Condiciones: 1000 rpm, 10% de Sólidos y 50°C.

La Figura 4.3 muestra los logaritmos de las velocidades iniciales de la lixiviación de arsénico, frente a los logaritmos de las concentraciones iniciales de hidróxido de sodio. La pendiente de la línea obtenida corresponde al orden de la reacción.

Según el análisis anterior, el orden de reacción para la lixiviación de arsénico con respecto a la concentración de hidróxido de sodio, según las condiciones de este estudio, resultó en un valor de 1.15, valor con el que la reacción puede considerarse de primer orden.

4.2.2 Cinética de Extracción del Plomo

En la Figura 4.4 se resume la información experimental de la cinética de extracción del plomo a diferentes niveles de concentración de hidróxido de sodio manteniéndose fijas la cantidad de sólidos en un 10%, temperatura de la solución en 50°C y velocidad de agitación de la pulpa en 1000 rpm.

Los datos muestran que la disolución del plomo contenido en los polvos, aumenta al incrementarse la concentración de hidróxido de sodio de forma semejante al arsénico, sin embargo las extracciones máximas logradas en el plomo son menores, lo que confirma la selectividad de disolución por el arsénico del agente lixivante. De igual forma, la cinética de extracción inicial es rápida, con respecto al resto del proceso, dando lugar a porcentajes de extracción de plomo de alrededor de 44% y 60%, al transcurrir los primeros 30 minutos de reacción

Asimismo, el comportamiento descrito para la lixiviación de arsénico, a partir de los 30 minutos de reacción, se presenta de la misma forma para la lixiviación de plomo con este agente lixivante,

Los datos de la Figura 4.4, correspondientes a los porcentajes de extracción de plomo, para cada valor de concentración de NaOH, hasta un tiempo de lixiviación de 30 minutos, se ajustaron a un modelo polinomial de segundo orden, obteniéndose correlaciones alrededor del 75%. Seguidamente, cada polinomio recibió el tratamiento que se indica en la Ec. 4.2, para finalmente graficar, conforme se indica en la Ec. 4.3.

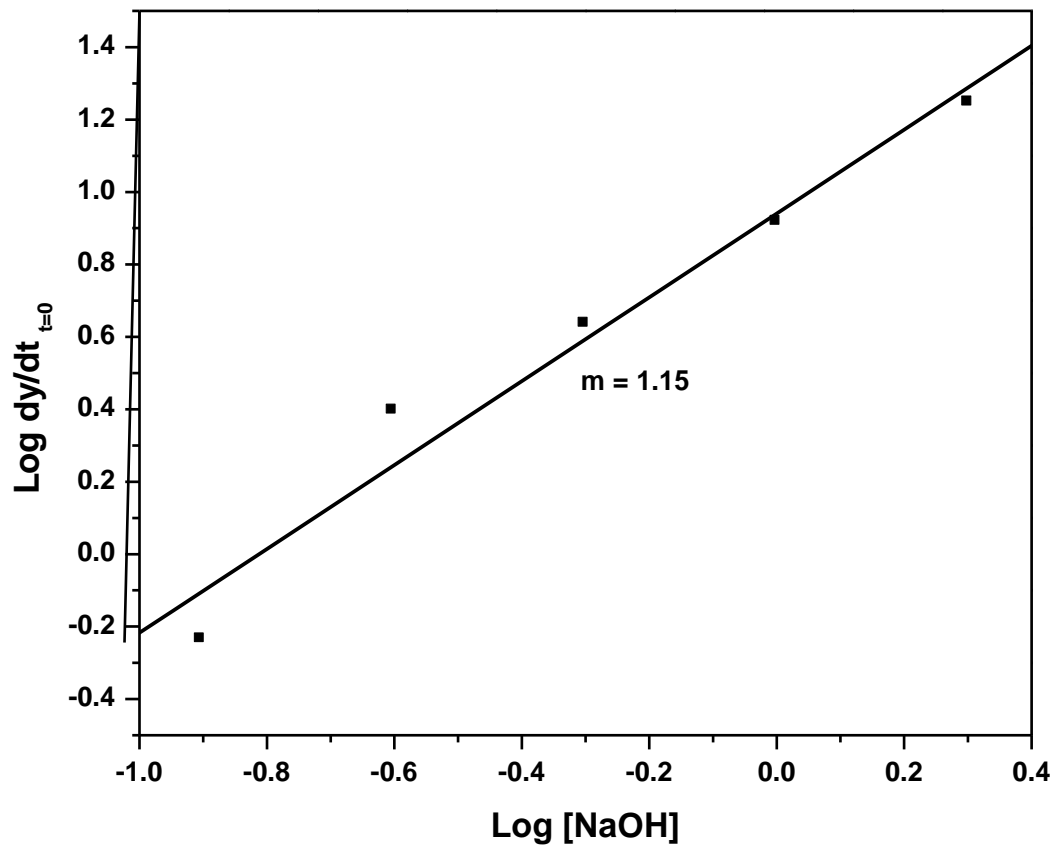


Figura 4.3 Gráfico de la Ecuación 4.3, para Calcular del Orden de Reacción para la Lixiviación de Arsénico con Hidróxido de Sodio

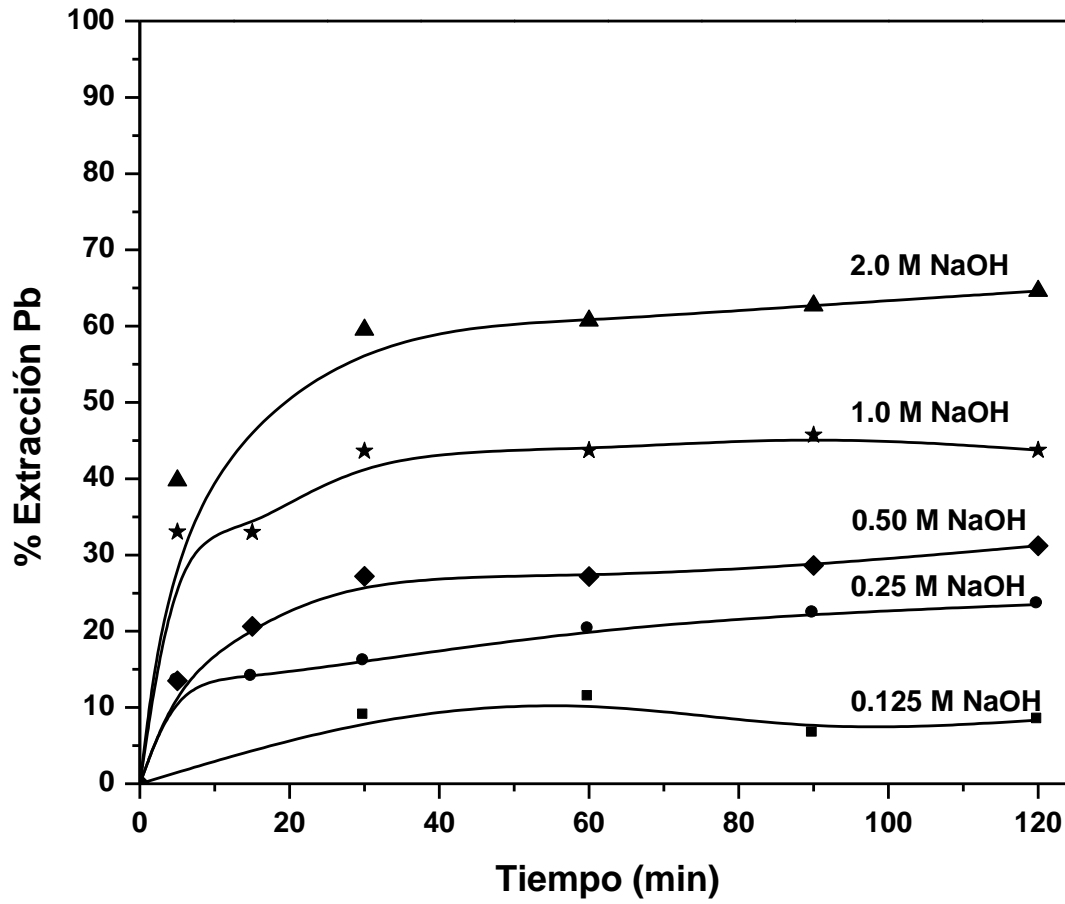
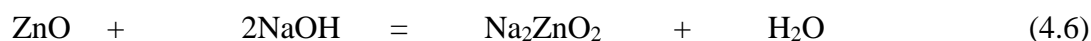
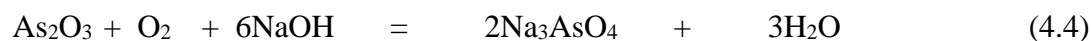


Figura 4.4 Cinética de Extracción para Plomo con Diferentes Concentraciones de Hidróxido de Sodio. Condiciones: 1000 rpm, 10% de sólidos y 50°C.

La Figura 4.5 muestra los logaritmos de las velocidades iniciales de la lixiviación de plomo, frente a los logaritmos de las concentraciones iniciales de hidróxido de sodio. La pendiente de la línea obtenida corresponde al orden de la reacción.

Según el análisis anterior, el orden de reacción para la lixiviación de plomo con respecto a la concentración de hidróxido de sodio, según las condiciones de este estudio, resultó en un valor de 0.995, valor con el que la reacción puede considerarse de primer orden.

Con fundamento a las propiedades termodinámicas (Poubaix, 1966) y los resultados obtenidos, las reacciones químicas propuestas durante este proceso son:



La formación de arsenato de sodio, Na_3AsO_4 , en lugar de su correspondiente arsenito está fundamentado en el efecto catalítico que ejercen algunos metales contenidos en los polvos, como el óxido de cobre (Robles, 1998), el cual facilita la oxidación del arsénico. Este resultado se verificó por la vía analítica, determinando el estado de valencia por el método de yodimetría (Robles, 1999).

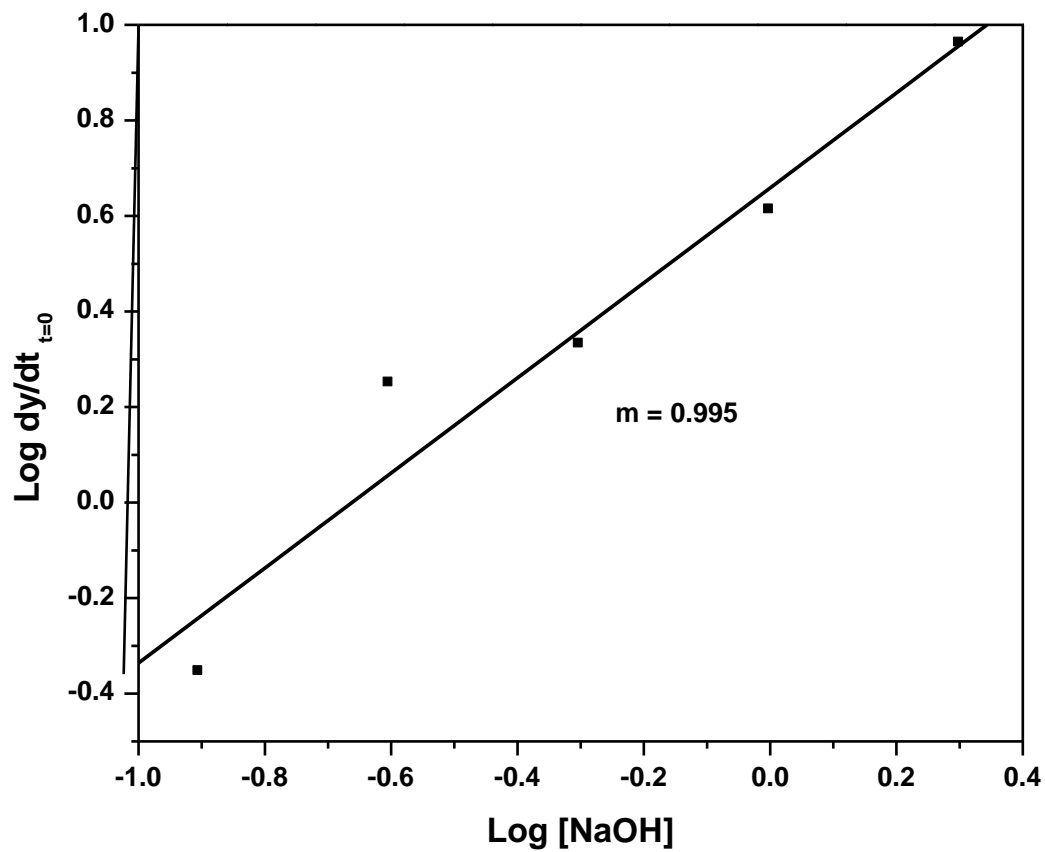


Figura 4.5 Gráfico de la Ecuación 4.3, para Calcular del Orden de Reacción para la Lixiviación de Plomo con Hidróxido de Sodio.

4.3 Determinación de la Etapa de Controlante de la Velocidad para la Lixiviación de Arsénico y Plomo con Hidróxido de Sodio

Para determinar la etapa controlante en la cinética de extracción de arsénico y plomo, se evaluaron los modelos de núcleo decreciente planteados en la sección 2.4, correspondientes a los modelos de control por difusión a través de la capa de sólido (Ec. 2.3), modelo de control por reacción química (Ec. 2.4), así como también, para algunos casos se evaluó el modelo de control mixto, que se presenta a continuación:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} + a \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right] = K_m t \quad (4.7)$$

Donde el parámetro “a” se evaluó gráficamente.

Bajo las condiciones operativas de este estudio, se considera que la etapa de difusión externa, no es una etapa determinante de la velocidad, por tal razón, su efecto no fue analizado en este trabajo.

4.3.1 Determinación de la Etapa Controlante de la Velocidad de Lixiviación de Plomo con Hidróxido de Sodio

4.3.1.1 Evaluación de Modelos de Núcleo Decreciente

Las Figuras 4.6 - 4.8 muestran la evaluación de los modelos de núcleo decreciente de control por difusión a través de la capa de sólido y de control por reacción química, para la cinética de extracción de plomo, tomando en cuenta el efecto de la concentración de NaOH durante 30 minutos de reacción. En cada uno de estos gráficos se aprecia que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de núcleo decreciente con control por difusión a través de la capa de sólido, obteniéndose valores de R^2 de aproximadamente 0.97 para la mayoría de los casos. Sin embargo, para los casos específicos donde la concentración de NaOH fue de 0.25 M y 1.0 M los valores de R^2 resultaron en 0.829 y 0.7338

respectivamente, por lo cual esta serie de datos recibieron un tratamiento adicional, para confirmar si efectivamente su ajuste se debe al modelo de control por difusión.

Para estos datos se evaluó el modelo de núcleo decreciente para control mixto, mostrado en la Ec. 4.7, variando gráficamente el parámetro “a” hasta obtener el mejor ajuste, correspondiente a una línea recta con ordenada en el origen. Este proceso resultó en la obtención de valores de R^2 de 0.947 para NaOH 0.25 M y 0.897 para NaOH 1.0 M, con ajustes del valor del parámetro “a” de -0.04 y -0.09 respectivamente, como se puede apreciar en la Figura 4.9. Lo anterior ratifica que el proceso de disolución de plomo con NaOH, está controlado por difusión a través de la capa de sólido, para todos los valores de concentración evaluados, considerando los leves desajustes a este modelo en estos dos casos, debidos posiblemente a una ligera desviación de los datos, producto de circunstancias experimentales.

4.3.1.2 Efecto de la Temperatura

La Figura 4.10 muestra el efecto de la temperatura sobre la lixiviación de plomo con NaOH, para valores de 25°C, 50°C y 75°C. Los resultados muestran que para tiempos cortos, específicamente antes de los primeros 5 minutos de reacción, la velocidad de disolución de plomo es prácticamente independiente de la temperatura aplicada al sistema, obteniéndose para todos los casos un valor promedio aproximado al 40% de plomo disuelto. Por otro lado, conforme transcurre el tiempo, se aprecia un efecto significativo de este parámetro sobre la lixiviación de este elemento, obteniéndose porcentajes de disolución de plomo de aproximadamente 54, 65 y 78% aplicando 25°C, 50°C y 75°C respectivamente.

En la Figura 4.11 se presenta la evaluación del modelo de núcleo decreciente correspondiente al control por difusión a través de la capa de sólido, para los datos experimentales de las pruebas evaluadas con diferente temperatura. En ella se observa que para la mayoría de los datos se presenta un buen ajuste lineal. A partir de estos gráficos se obtuvieron las constantes de velocidad de disolución de plomo K_d , resultando en valores de 0.00156, 0.00202 y 0.00307 min^{-1} para 25°C, 50°C y 75°C respectivamente.

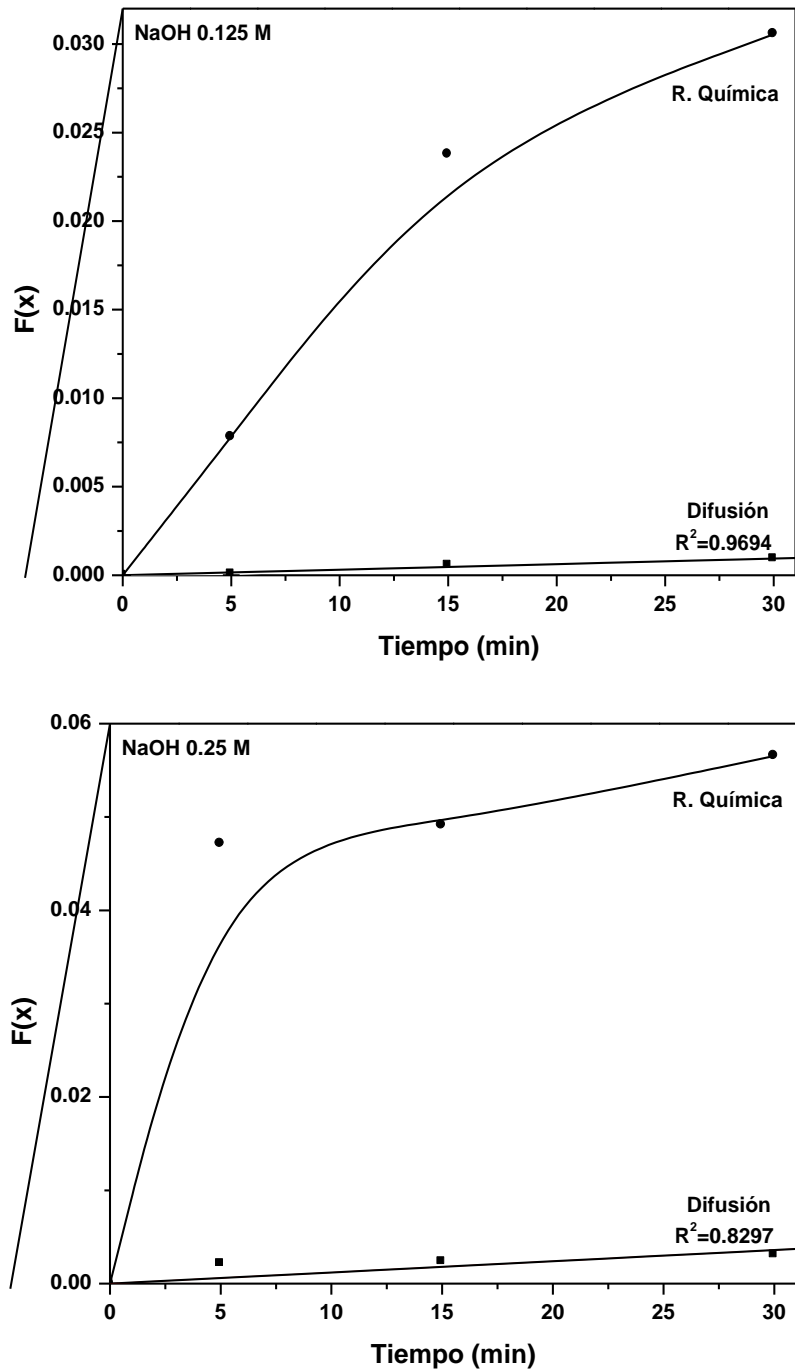


Figura 4.6 Gráfico del Modelo Núcleo de Decreciente para Pb, (a) 0.125 M NaOH, (b) 0.250 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, para Control por Difusión $F(x) = 1 - (2/3) \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$. Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos.

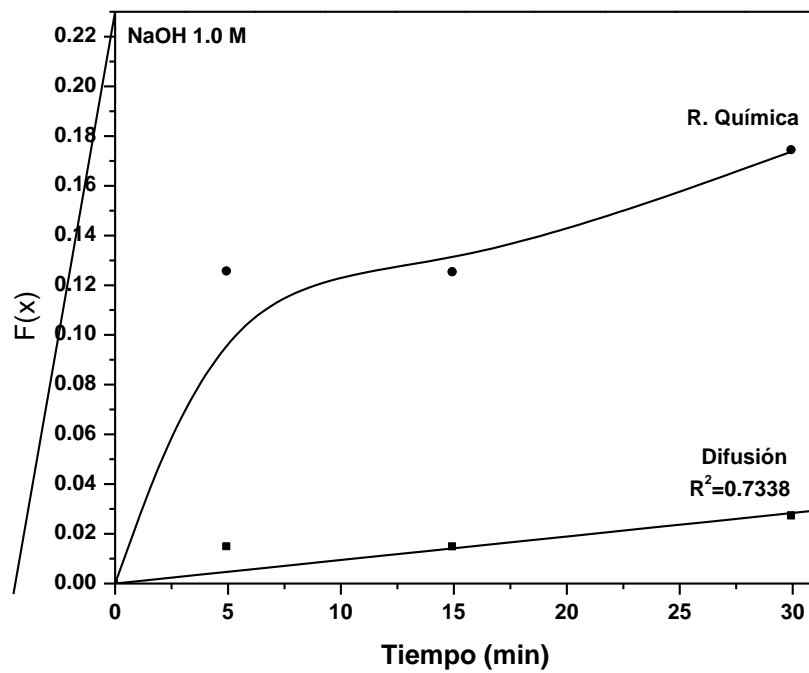
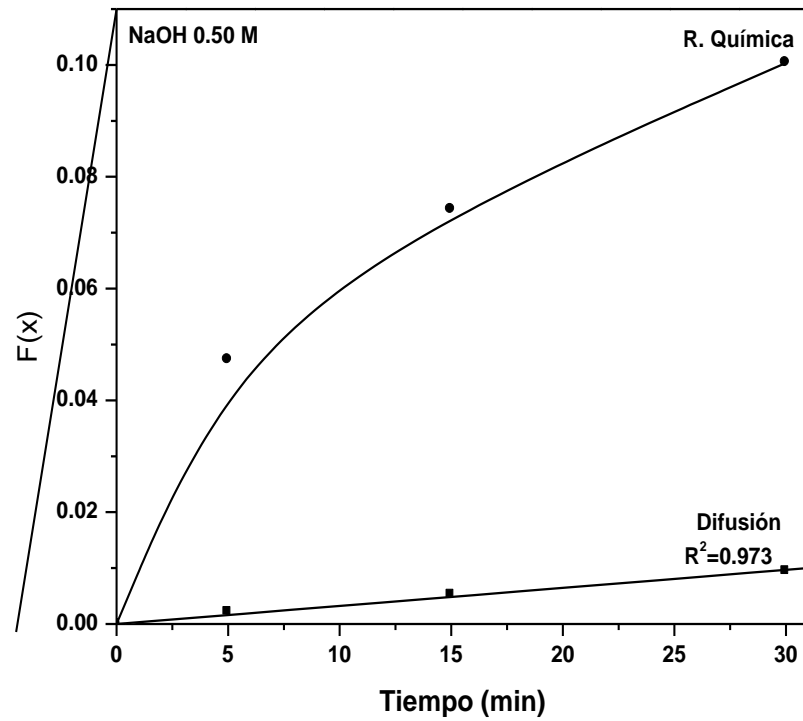


Figura 4.7 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para Pb, (a) 0.50 M NaOH,

(b) 1.0 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$,

para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos

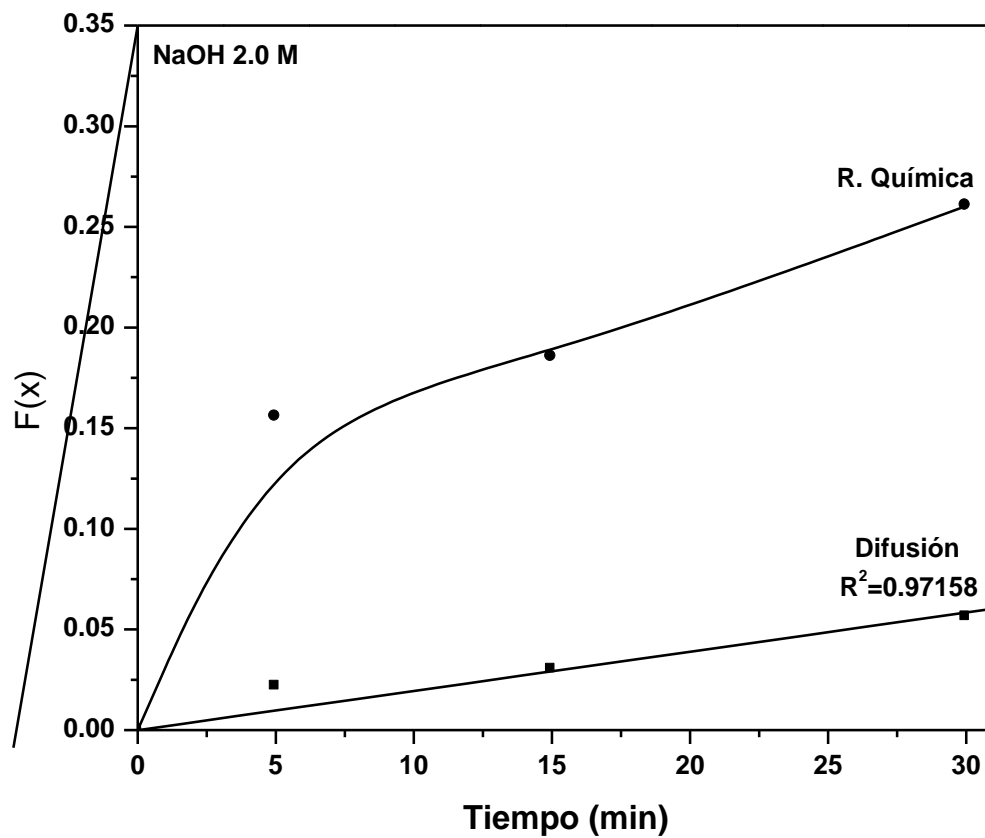


Figura 4.8 Gráfico del Modelo de Núcleo de Decreciente para Pb, 2.0 M NaOH.

Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$,
 para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3) \alpha-(1-\alpha)^{2/3}$.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos

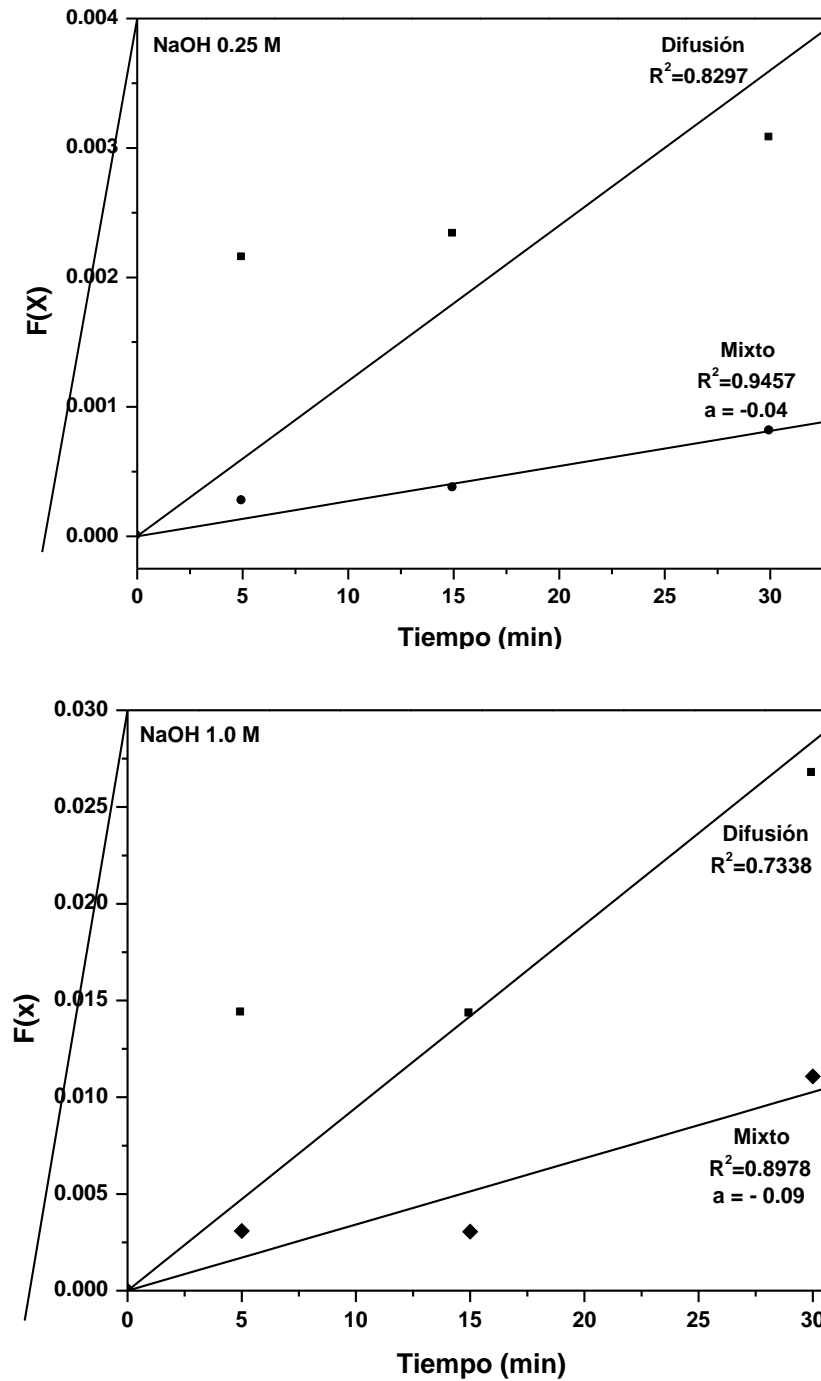


Figura 4.9 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para Pb, (a) 0.250 M NaOH, (b) 1.0 M NaOH. Para Control Difusión $F(x) = 1 - (2/3) \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$.
para Control Mixto $F(x) = 1 - (2/3) \alpha - (1-\alpha)^{2/3} + a[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos

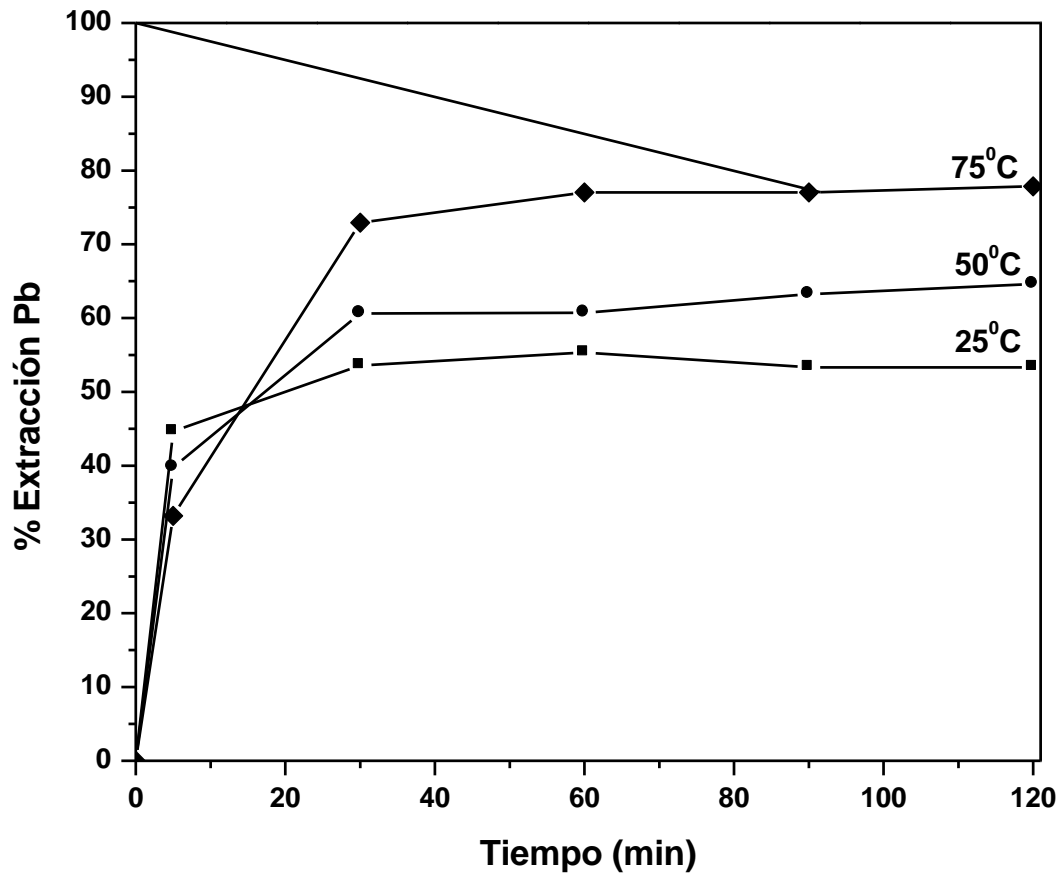


Figura 4.10 Efecto de la Temperatura en la Cinética de Extracción de Pb.

Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% de sólidos.

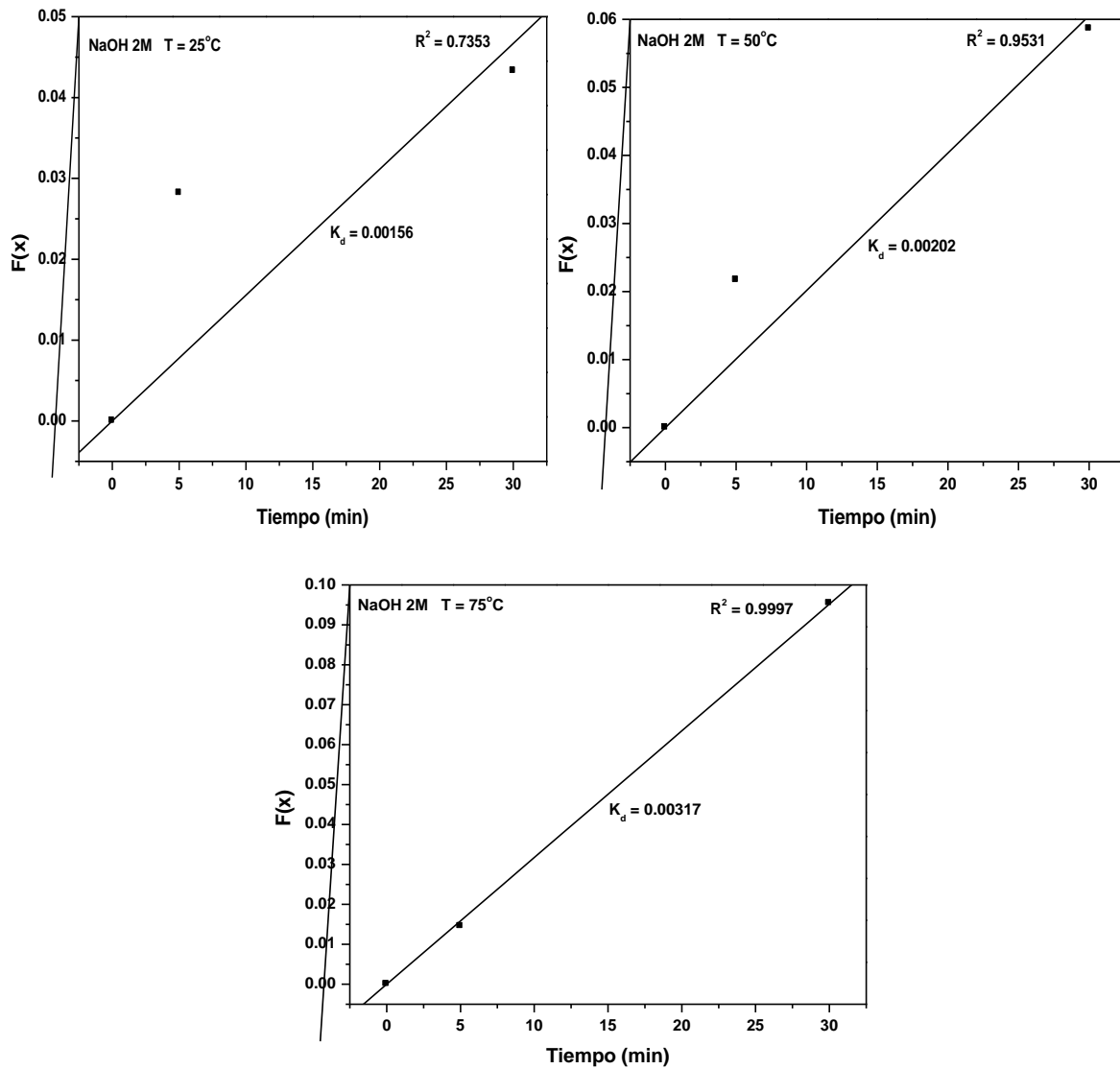


Figura 4.11 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para Pb, (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C. Control por Difusión $F(x) = 1 - (2/3) \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$. Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos.

La Ecuación de Arrhenius establece una relación matemática entre la constante de velocidad de una reacción química y la temperatura. Dicha ecuación escrita en forma exponencial es de la forma:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.8)$$

y transformada a su forma logarítmica resulta en:

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (4.9)$$

En la Ec 4.9 se observa una relación lineal entre la variable dependiente, $\ln K$, y la variable independiente, $1/T$. Esto permite, si se conoce el efecto de la temperatura sobre el sistema en estudio, teniendo conocimiento de los correspondientes valores de las constantes de velocidad de la reacción a diferente temperatura, conocer la energía de activación del sistema, Estos datos se puedan ajustar a una línea recta y con ello determinar la energía de activación de la reacción.

Con los valores de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, se construyó el gráfico de Arrhenius de la Figura 4.12, el cual presenta la relación entre el logaritmo natural de la constante de velocidad de disolución de plomo en soluciones de NaOH, con respecto al recíproco de la temperatura absoluta. Este gráfico permite apreciar que los datos se ajustan a una línea recta con una pendiente igual a -1.97294. Sustituyendo este valor en la parte correspondiente a la pendiente de la Ec 4.9, se obtuvo un valor de energía de activación igual a 3.92 Kcal/mol, lo cual corresponde a un valor de un proceso controlado por la difusión a través de la capa de sólido.

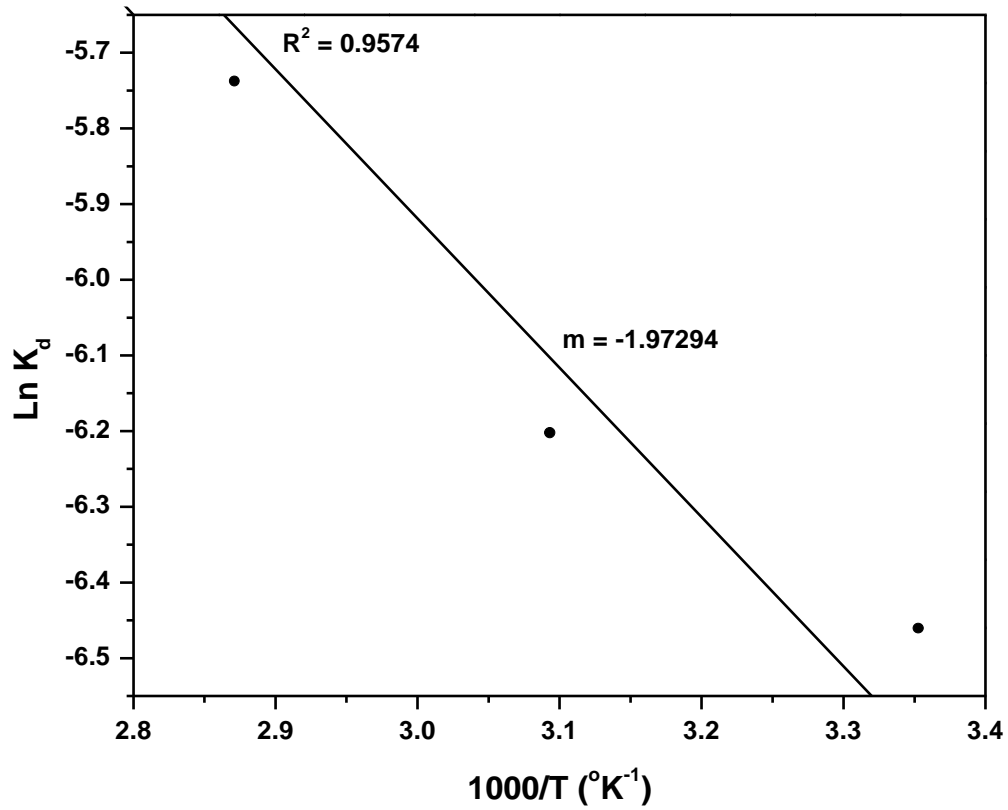


Figura 4.12 Gráfico de Arrhenius que presenta la relación entre Ln de la Constante de Velocidad de Disolución de Pb en Soluciones de NaOH con Respecto al Recíproco de la Temperatura Absoluta. Condiciones 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos.

4.3.2 Determinación de la Etapa Controlante de la Velocidad de Lixiviación de Arsénico

4.3.1.1 Evaluación de Modelos de Núcleo Decreciente

Las Figuras 4.13 - 4.16 muestran la evaluación de los modelos de núcleo decreciente de control por difusión a través de la capa de sólido y de control por reacción química, para la cinética de extracción de arsénico, tomando en cuenta el efecto de la concentración de NaOH durante 30 minutos de reacción. Al igual que en el caso del plomo, en cada uno de estos gráficos se aprecia que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de núcleo decreciente con control por difusión a través de la capa de sólido, obteniéndose valores de R^2 superiores a 0.95 para algunos de los casos. Sin embargo, para los casos específicos donde la concentración de NaOH fue de 0.25 M, 1.0 M y 2.0 M los valores de R^2 resultaron un tanto bajos, siendo del orden de 0.7040, 0.5163 y 0.5010 respectivamente. Por lo tanto, al igual que en el caso del plomo, esta serie de datos recibió un tratamiento adicional, para confirmar si efectivamente su ajuste se debe al modelo de control por difusión.

Para estos datos se evaluó el modelo de núcleo decreciente por control mixto, mostrado en la Ec. 4.7, variando gráficamente el parámetro “a” hasta obtener el mejor ajuste, correspondiente a una línea recta con ordenada en el origen. Este proceso resultó en la obtención de valores de R^2 de 0.7225 para NaOH 1.0 M y 0.709 para 2M NaOH, con ajustes del valor del parámetro “a” de aproximadamente -0.2 para todos los casos, como se puede apreciar en la Figura 4.16. Lo anterior aunque en menor grado con relación al caso del plomo, ratifica que el proceso de disolución de arsénico con NaOH, está controlado por difusión a través de la capa de sólido, para todos los valores de concentración evaluados. Sin embargo, debido a este efecto presentado en el ajuste lineal, más adelante se evaluarán ambos modelos con respecto al efecto de la temperatura sobre la disolución de arsénico, y se comparará la energía de activación obtenida en ambos casos.

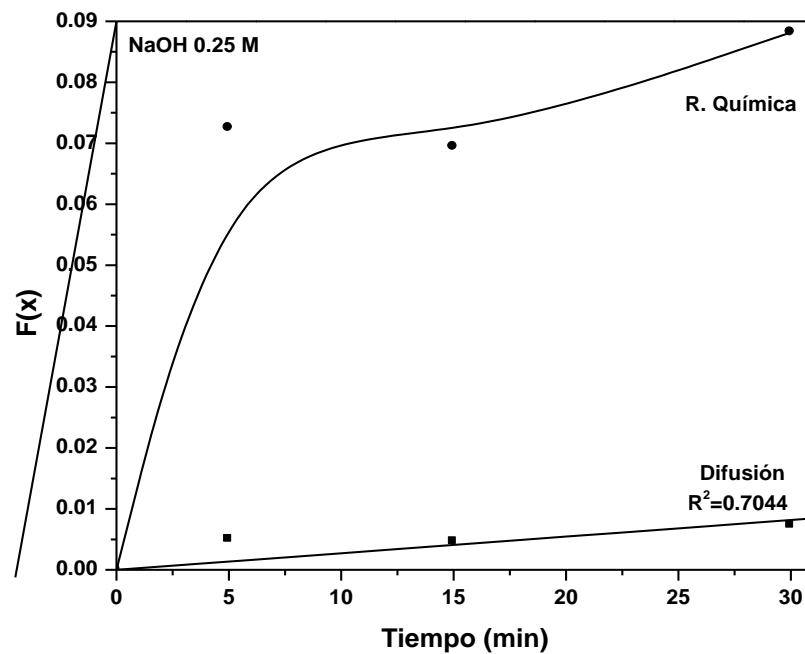
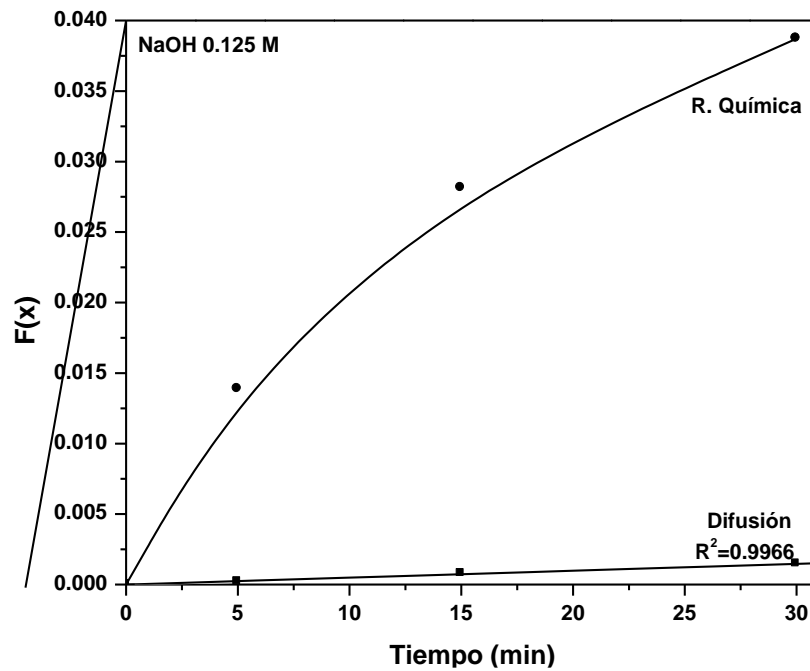


Figura 4.13 Gráfico del Modelo Núcleo de Decreciente para As, (a) 0.125 M NaOH,

(b) 0.250 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$,

para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos.

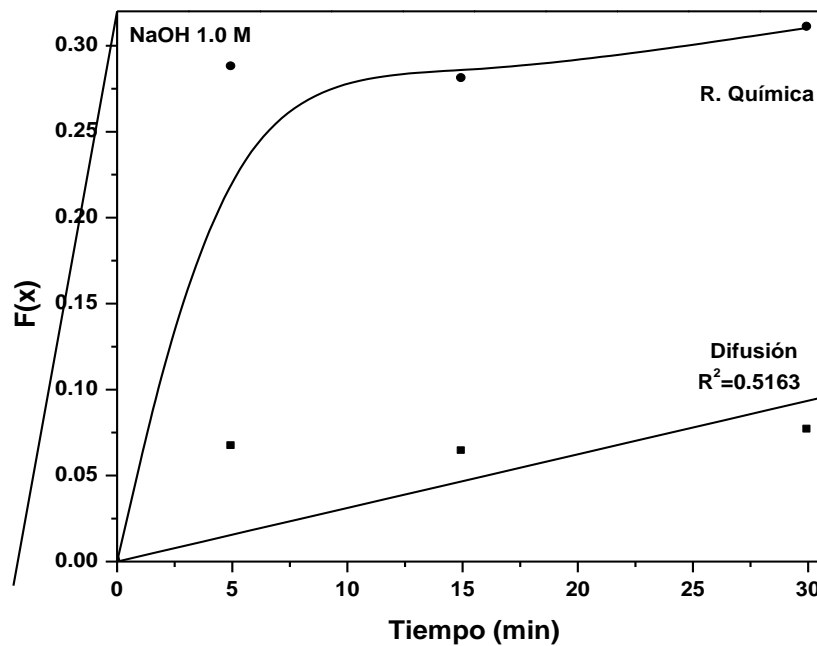
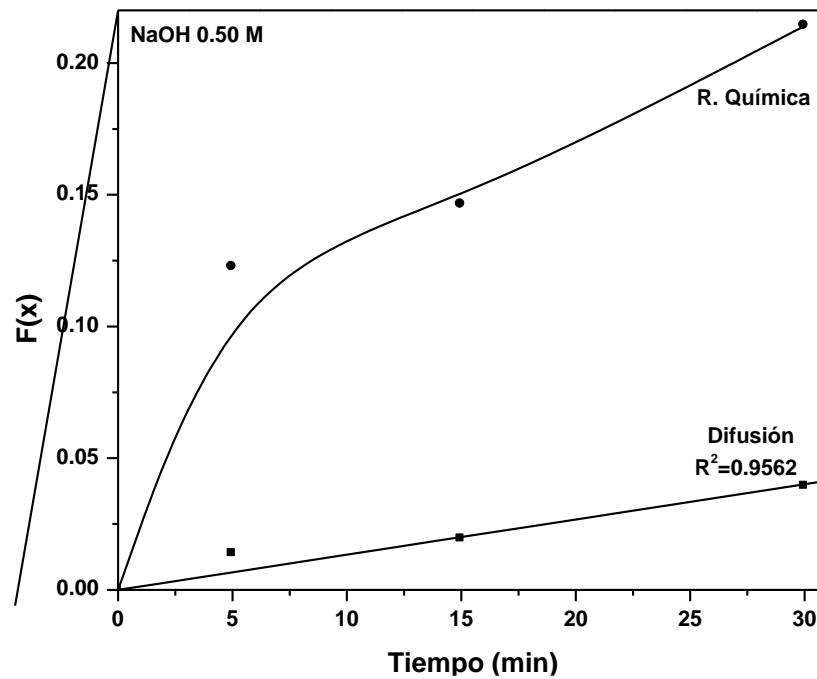


Figura 4.14 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As, (a) 0.50 M NaOH,

(b) 1.0 M NaOH. Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$,

para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos

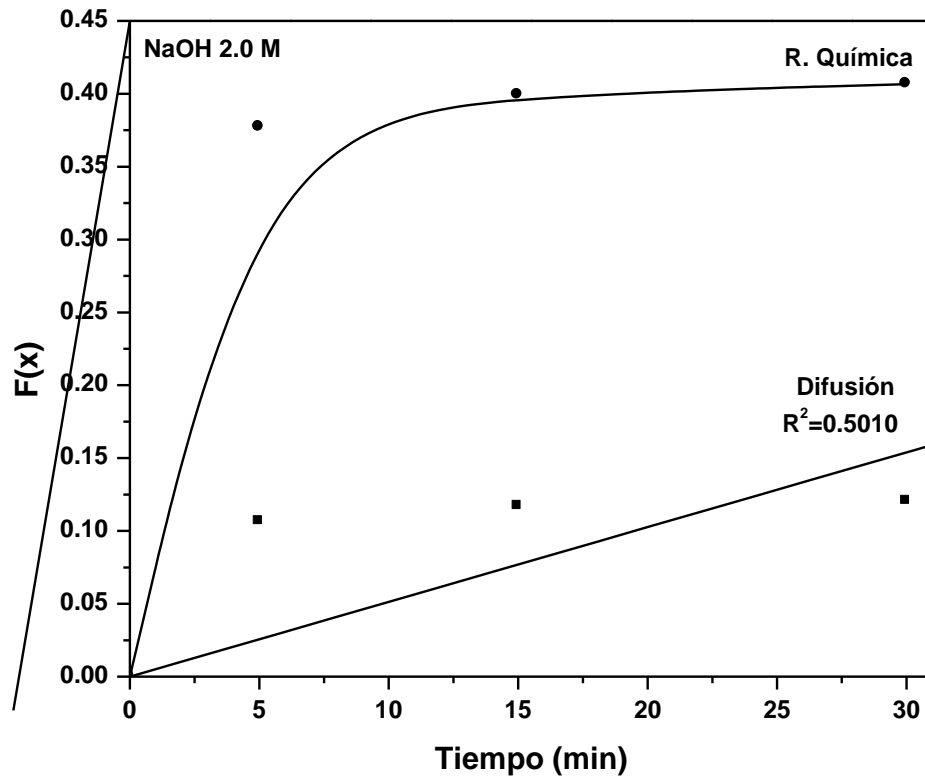


Figura 4.15 Gráfico del Modelo de Núcleo de Decreciente para As, 2.0 M NaOH.

Para Control por Reacción $F(x) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$,
 para Control por Difusión $F(x) = 1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos

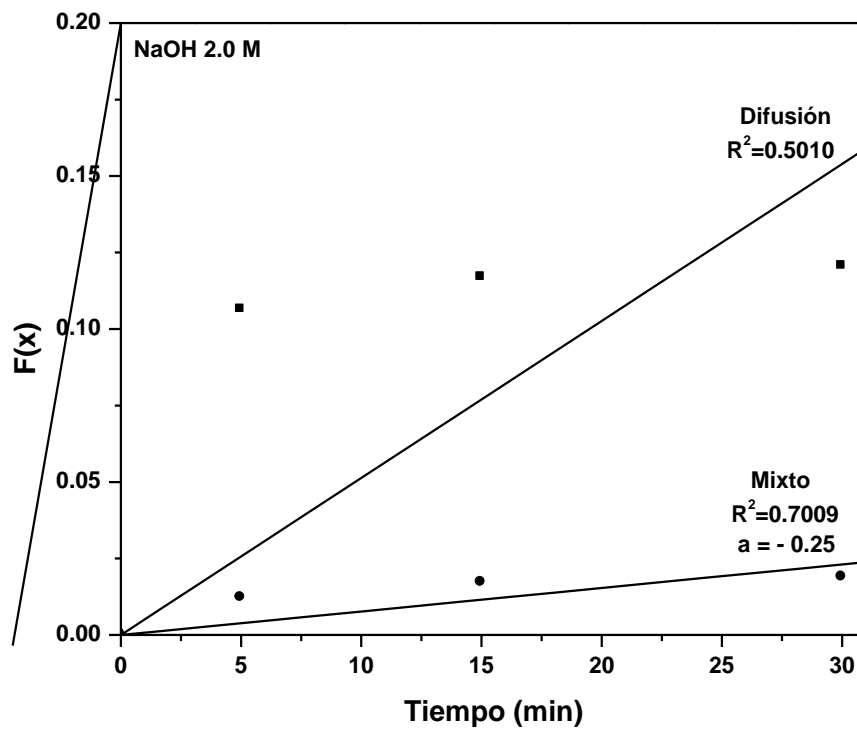
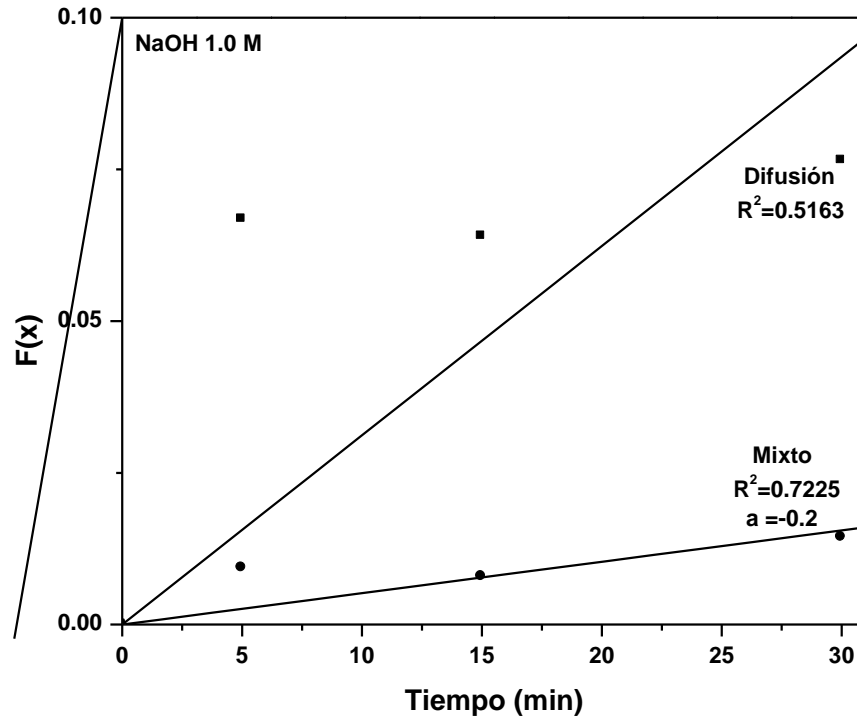


Figura 4.16 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As, (a) 1.0 M NaOH,

(b) 2.0 M NaOH. Para Control Difusión $F(x) = 1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$.

Para Control Mixto $F(x) = 1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3} + a[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% Sólidos

4.3.1.2 Efecto de la Temperatura

La Figura 4.17 muestra el efecto de la temperatura sobre la lixiviación de arsénico con NaOH, para valores de 25°C, 50°C y 75°C. Los resultados muestran que para tiempos cortos, específicamente antes de los primeros 5 minutos de reacción, la velocidad de disolución de arsénico, al igual que la del plomo es prácticamente independiente de la temperatura aplicada al sistema, obteniéndose para todos los casos un valor promedio aproximado al 75% de arsénico disuelto. Por otro lado, conforme transcurre el tiempo, se aprecia un efecto moderado de este parámetro sobre la lixiviación de este elemento, obteniéndose porcentajes de disolución de arsénico de aproximadamente 78, 85 y 89% aplicando 25°C, 50°C y 75°C respectivamente.

En las Figuras 4.18 a la 4.20 se presenta la evaluación del modelo de núcleo decreciente correspondiente al control por difusión a través de la capa de sólido y control mixto respectivamente, para los datos experimentales de las pruebas evaluadas con diferente temperatura. Como se indicó anteriormente, se evaluarán ambos modelos con la temperatura, para comparar los valores de energía de activación y corroborar el modelo de control. En todos los casos se observa que se obtienen mejores ajustes a una línea recta con ordenada en el origen, para el modelo de control mixto, manejando un valor del parámetro “a” de -0.25 para todos los casos, siendo del mismo orden al encontrado en el análisis para algunas pruebas cuando se evaluó el efecto de la concentración de NaOH. A partir de estos gráficos se obtuvieron las constantes de velocidad de disolución de arsénico K_d y K_m . Para las constantes k_d resultaron valores de 0.00382, 0.00448 y 0.00507 min^{-1} para 25°C, 50°C y 75°C respectivamente, para las constantes K_m los valores fueron de 0.000304, 0.000677 y 0.00127 min^{-1} para 25°C, 50°C y 75°C respectivamente.

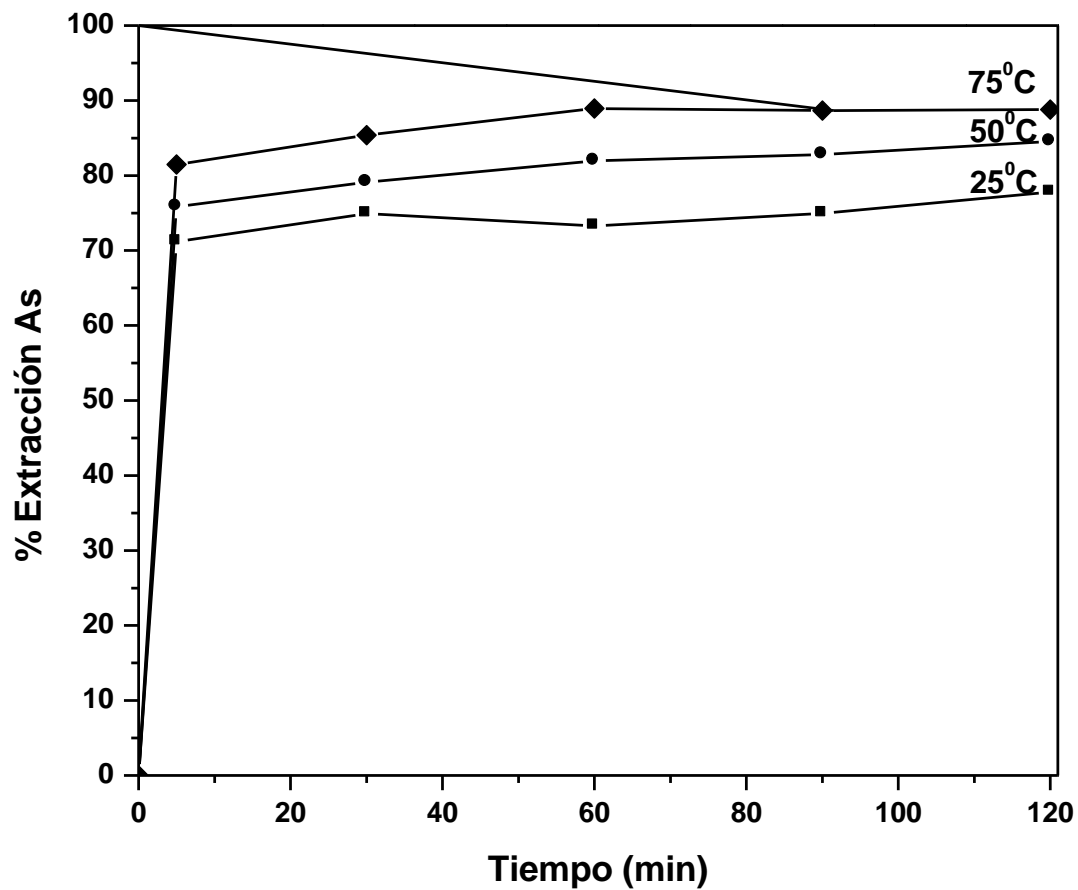


Figura 4.17 Efecto de la Temperatura en la Cinética de Extracción de As.

Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% de sólidos.

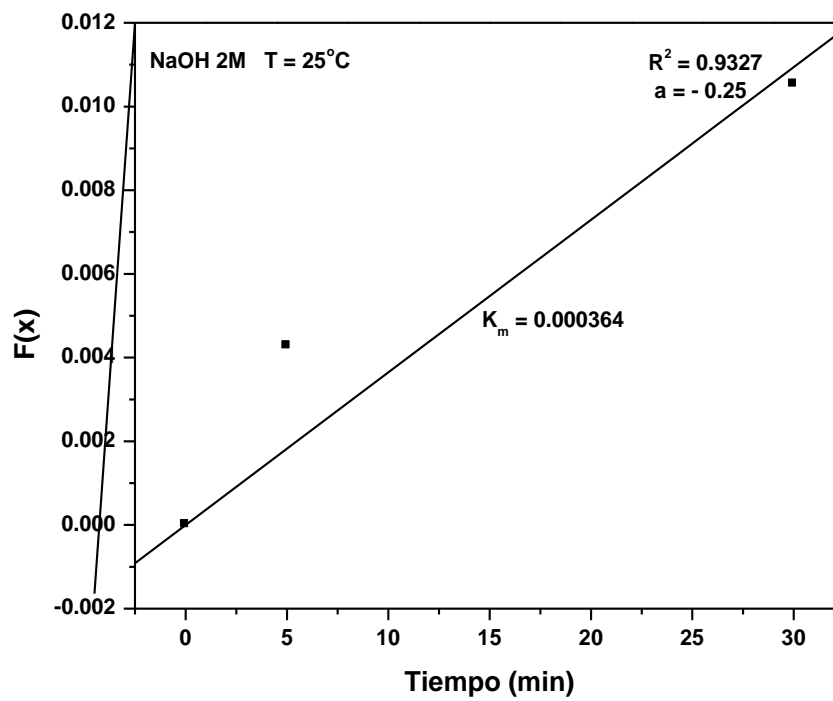
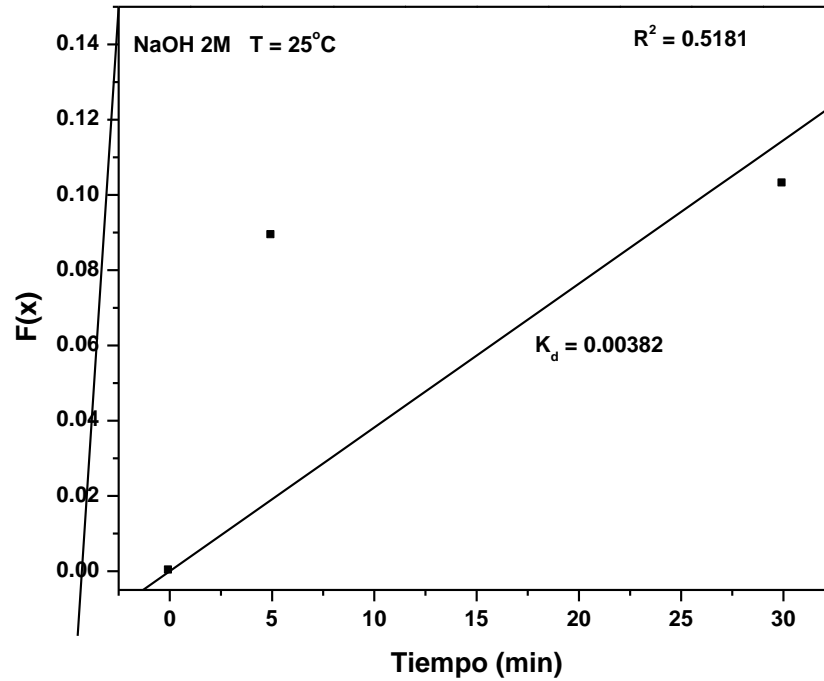


Figura 4.18 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As a 25°C.

(a) Control por Difusión $F(x) = 1 - (2/3) \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$,

(b) Control Mixto $F(x) = 1 - (2/3) \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} + a[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$.

Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos.

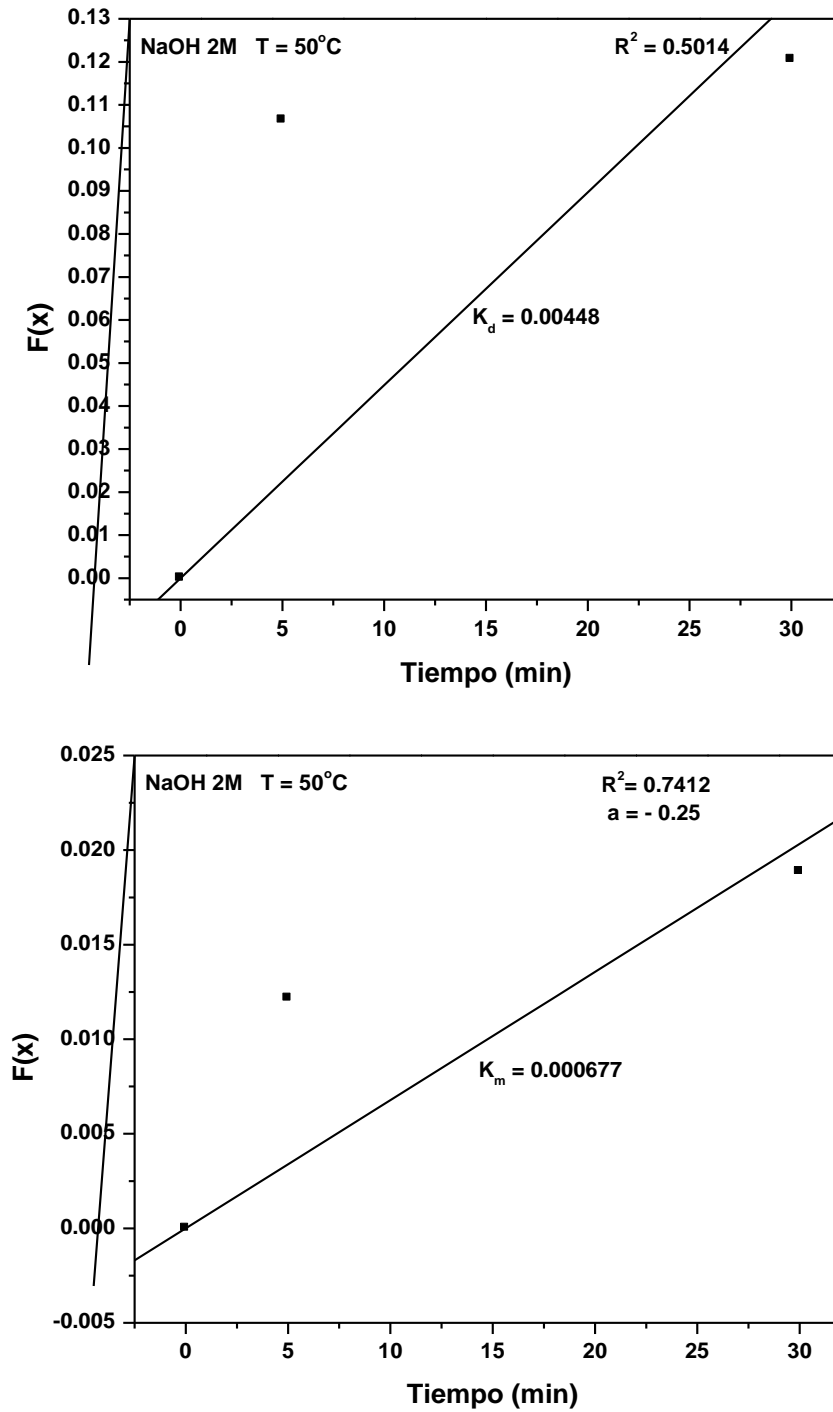


Figura 4.19 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para As a $50^\circ C$.

(a) Control por Difusión $F(x) = 1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$,

(b) Control Mixto $F(x) = 1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3} + a[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$.

Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos.

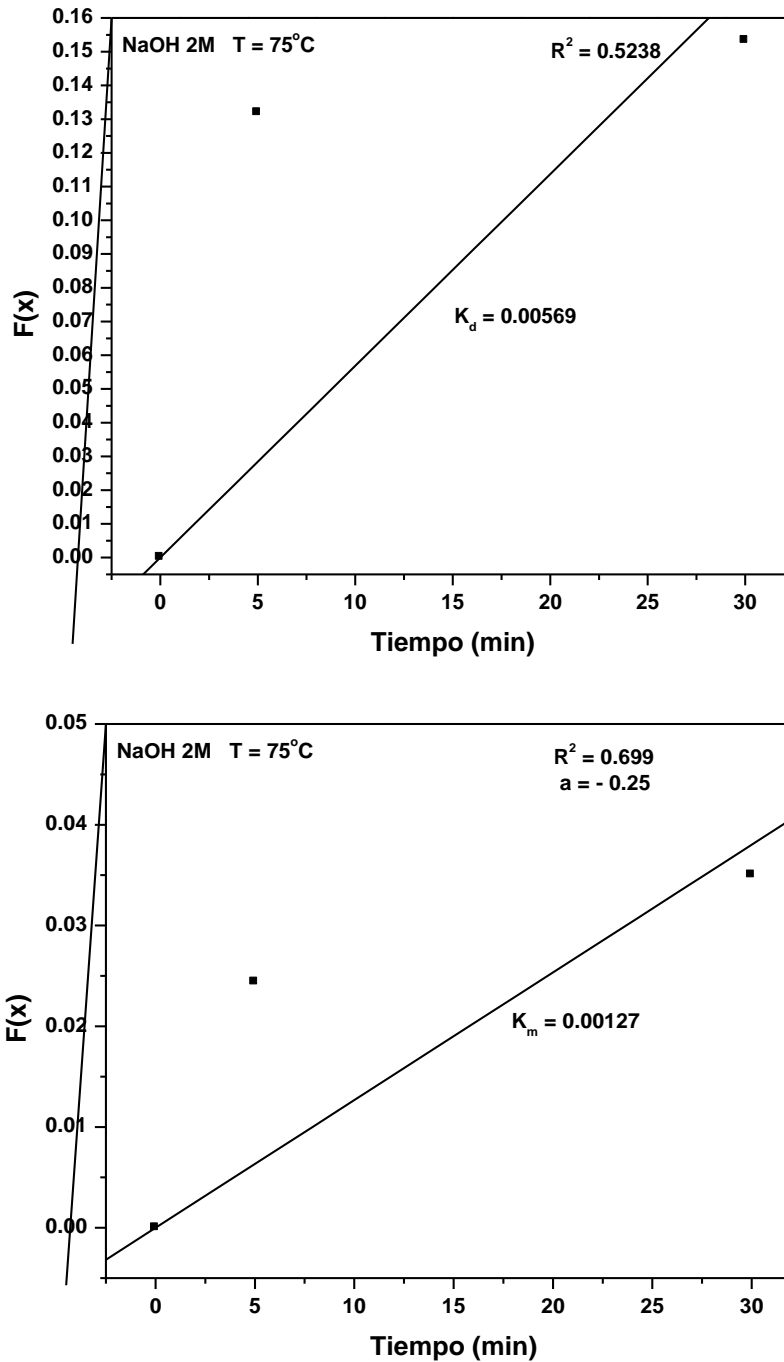


Figura 4.20 Gráfico del Modelo de Núcleo Decreciente para Pb a 75°C.

(a) Control por Difusión $F(x) = 1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$,

(b) Control Mixto $F(x) = 1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3} + a[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$.

Condiciones: 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos.

Con los valores de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, se construyeron los gráficos de Arrhenius de la Figura 4.21, tanto para los datos de $\ln K_d$ como de $\ln K_m$ con respecto al recíproco de la temperatura. Esta figura permite apreciar que los datos de ambos gráficos se ajustan a una línea recta. Para el caso de la evaluación con las constantes de velocidad K_d y K_m se obtienen pendientes -1.8437 y -2.3469 respectivamente. Sustituyendo estos valores en la parte correspondiente a la pendiente de la Ec 4.9, se obtuvieron valores de energía de activación igual a 3.6 Kcal/mol y 4.6 Kcal/mol respectivamente, siendo ambos valores característicos de energía de activación correspondiente a un proceso controlado por la difusión a través de la capa de sólido.

4.4 Efecto de la Relación Sólido - Líquido

Se analizó el efecto de la relación sólido-líquido en el proceso de disolución de arsénico y plomo en condiciones de concentración $2M$ de $NaOH$ en la solución lixivante a $50^\circ C$ por 60 minutos y 1000 rpm. La Figura 4.22, muestra que al incrementarse el contenido de sólidos en solución, disminuye porcentaje de As y Pb extraído, aún cuando la cantidad de $NaOH$ disponible posiblemente sea más que suficiente para que se lleven a cabo las reacciones. Sin embargo, esta disminución en el porcentaje puede deberse a que este cálculo se hizo sobre la base de una mayor cantidad de sólidos, por tal razón se procedió a analizar la concentración de As y Pb en solución. La Figura 4.23 muestra que efectivamente al incrementarse el porcentaje de sólidos, la concentración de especies disueltas de As y Pb en la solución lixivante se incrementa, lo que sugiere que si existe disponibilidad de hidróxido “libre” a fin de seguir extrayendo estas especies, sin embargo, esta no sucede en la proporción esperada. Bajo esta premisa se estima la posible existencia de otras especies, consumidoras de $NaOH$, cuyo contenido se incrementa al aumentar la proporción de sólidos en solución, compitiendo con las especies de interés estudiadas.

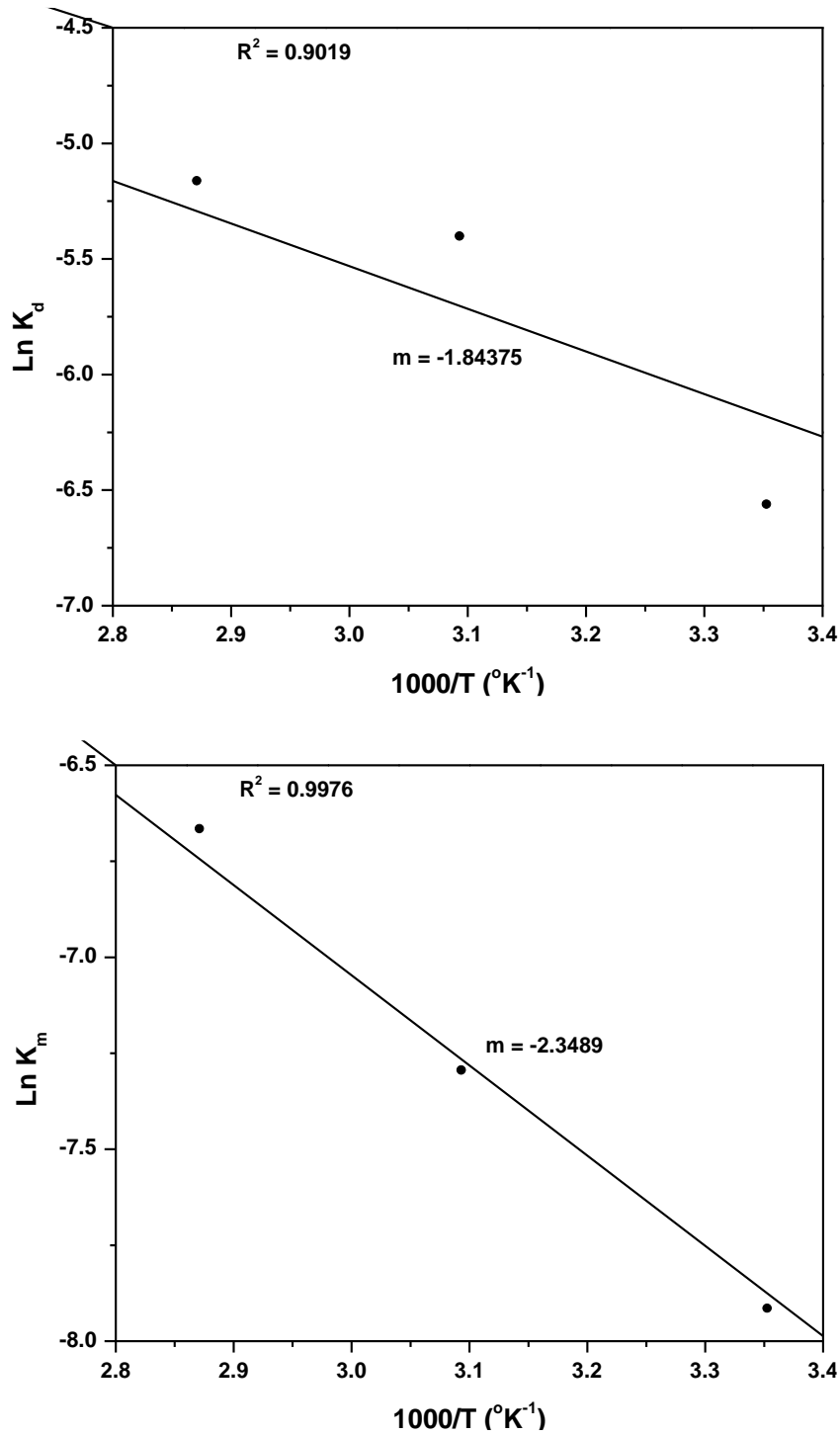


Figura 4.21 Gráfico de Arrhenius que presenta la relación entre Ln de la Constante de Velocidad de Disolución de Pb en Soluciones de NaOH con Respecto al Recíproco de la Temperatura Absoluta. (a) $\ln K_d$, (b) $\ln K_m$.

Condiciones 2 M NaOH, 1000 rpm, 10% Sólidos.

4.5. Efecto del Agente Oxidante.

El efecto que tiene la presencia de un agente oxidante en el proceso de extracción de arsénico y plomo se desarrolló con condiciones muy bajas de hidróxido de sodio: 0.25 M NaOH para observar mejor su comportamiento, con 10% de sólidos, 50 °C y 60 minutos. Se utilizó permanganato de potasio, reconocido en pruebas anteriores de lixiviación ácida y alcalina como un fuerte oxidante, el cual se añadió en cantidades de 2-4 g/l. Los resultados se presentan en la Figura 4.23, en la que se nota cómo la presencia de ésta sustancia provoca un incremento en la cantidad de arsénico disuelto del 27% hasta el 77%, aproximadamente un 200% más de lo extraído sin oxidante.

Por lo que corresponde al plomo, el efecto de la adición del agente oxidante resultó adverso, ya que la cantidad de plomo disuelto disminuyó abruptamente con la adición de dicho agente. Lo anterior puede deberse a que el plomo experimenta un proceso de oxidación, convirtiéndose de pumblito de sodio (Na_2PbO_2) a un compuesto de óxido plumbo-plúmbico (Pb_3O_4), mismo que forma un precipitado de color naranja, el cual es fácilmente observable a simple vista, en el fondo del recipiente y adherido sus paredes (Whittaker, 1984 y Pourbaix, 1966).

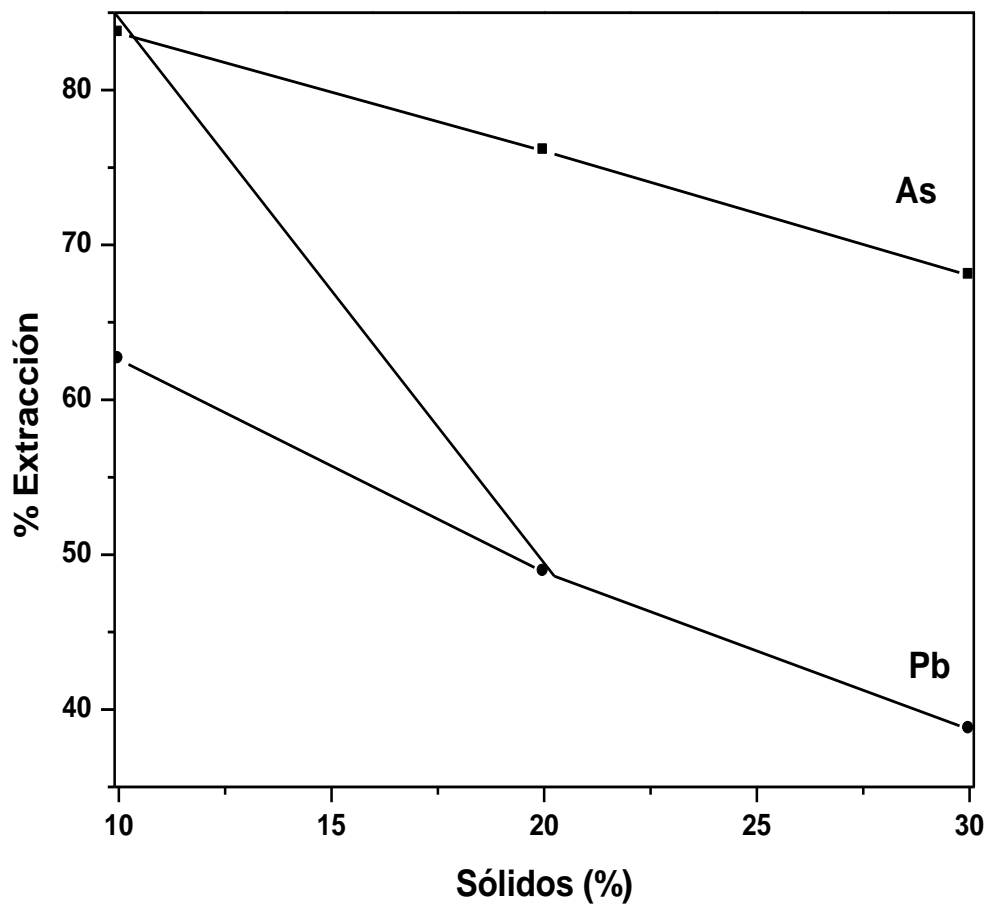


Figura 4.22. Efecto de la Cantidad de Sólidos en la Extracción del Arsénico y Plomo.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 2M NaOH y 60 minutos.

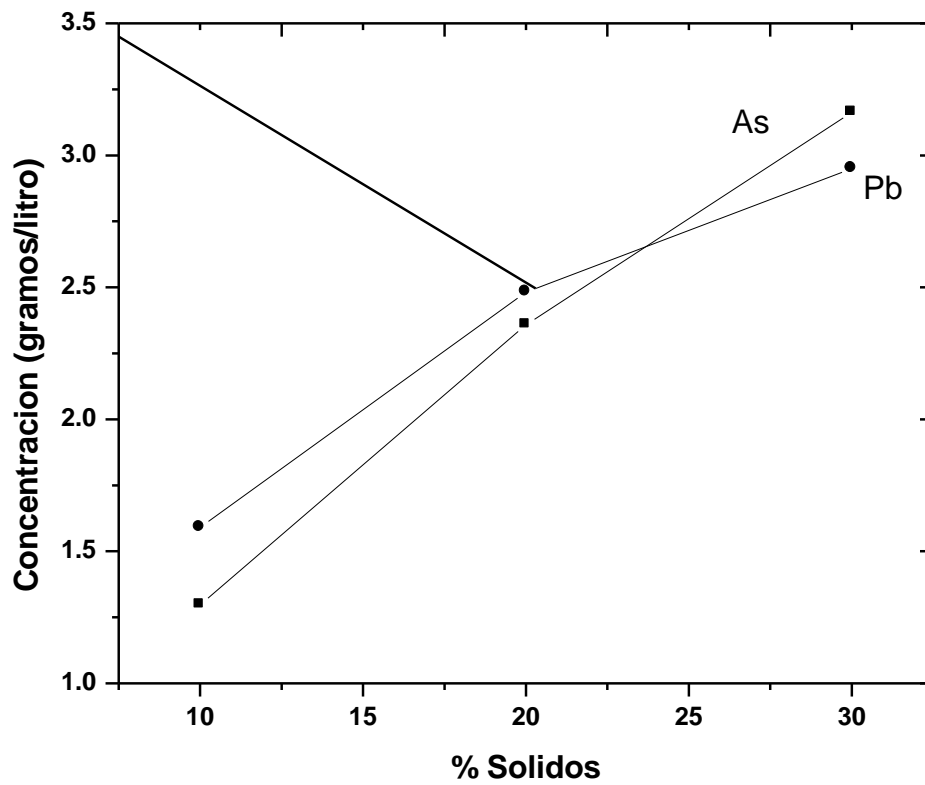


Figura 4.23. Efecto del % de Sólidos en la Concentración (gramos/litro) de Arsénico y Plomo en Solución Lixivante.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 2M NaOH y 60 minutos.

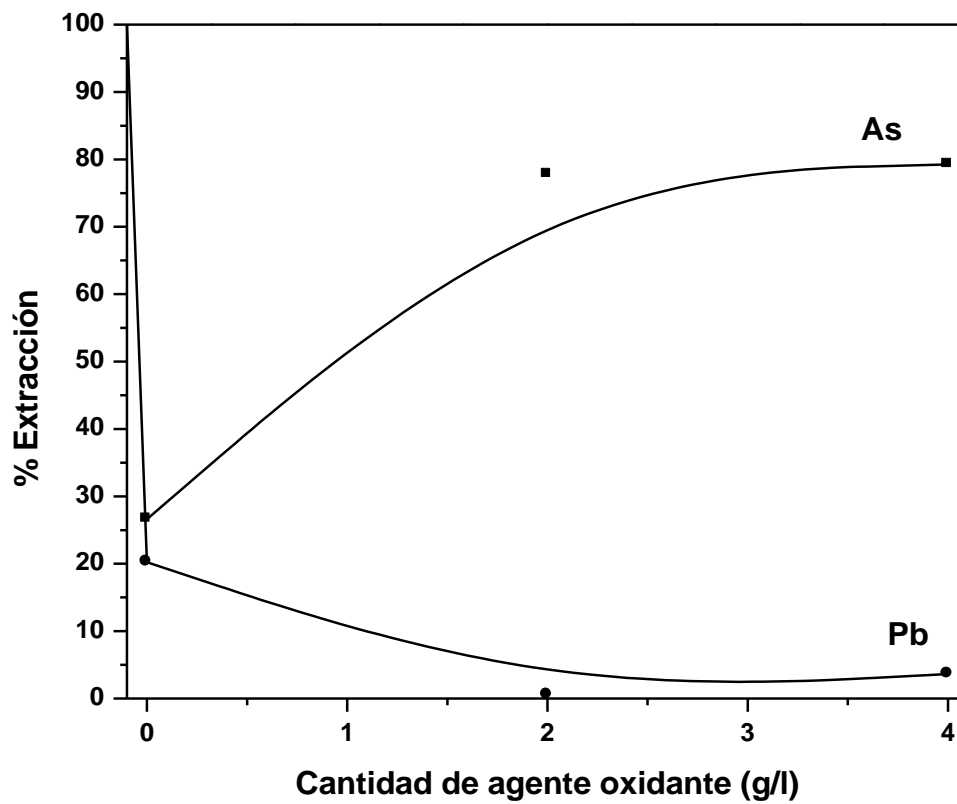


Figura 4.24 Efecto del Permanganato de Potasio como Agente Oxidante en la Extracción de Arsénico y Plomo.

Condiciones: 1000 rpm, 50°C, 10% sólidos, 0.25 M NaOH y 60 minutos.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al conocer los diferentes procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos existentes y probados para el tratamiento de los polvos de hornos eléctricos, se advierte que aun cuando sean costos y con desventajas operativas en la actualidad, en el futuro se recurrirá a ellos no tan solo para generar productos metalúrgicos que puedan competir en los mercados internacionales con los procesos llamados “verdes” y aprobados por el ISO 9000 y 14000, sino por preservar un entorno más seguro para nosotros y las próximas generaciones.

5.1 Conclusiones

Las conclusiones más importantes de los resultados obtenidos en la lixiviación de polvos de hornos eléctricos con soluciones de hidróxido de sodio se indican en los puntos siguientes:

5.1.1 Lixiviación de Arsénico con Soluciones de NaOH a partir de Polvos de Hornos Eléctricos

- La disolución de arsénico contenido en los polvos de hornos eléctricos se incrementa a medida que aumenta la concentración del hidróxido de sodio en la solución, dando como resultado procesos de disolución muy rápidos del orden de los 5 minutos, resultando en ligeros incrementos hasta llegar a los 30 minutos, tiempo en que se alcanza el equilibrio de la reacción, donde se obtiene 70% y 80% de extracción de arsénico para concentraciones de 1M y 2M de NaOH respectivamente.
- El orden de reacción para la lixiviación de arsénico con respecto a la concentración de hidróxido de sodio puede considerarse de primer orden.
- Para tiempos cortos, específicamente antes de los primeros 5 minutos de reacción, la velocidad de disolución de arsénico, es prácticamente independiente de la

temperatura aplicada al sistema. Conforme transcurre el tiempo, se aprecia un efecto moderado de este parámetro sobre la lixiviación de este elemento.

- El proceso de control cinético de la disolución de As en soluciones de NaOH es la difusión a través de la capa de sólido, con valores de energía de activación que oscilan entre 3.6 Kcal/mol y 4.6 Kcal/mol.
- Al incrementarse el porcentaje de sólidos, la concentración de especies disueltas de arsénico en la solución lixivante se incrementa, no en la proporción esperada probablemente debido a la posible existencia de otras especies, consumidoras de NaOH, cuyo contenido se incrementa al aumentar la proporción de sólidos en solución, compitiendo con las especies de interés estudiadas.
- La presencia de permanganato de potasio como agente oxidante provoca un aumento en el porcentaje de extracción de As de alrededor de 200%. Con lo cual, si el objetivo es extraer un máximo de arsénico con la mínima concentración de hidróxido de sodio, esto se puede lograr agregando esta sustancia como agente oxidante.

5.1.2 Lixiviación de Plomo con Soluciones de NaOH a partir de Polvos de Hornos Eléctricos

- La disolución del plomo contenido en los polvos, aumenta al incrementarse la concentración de hidróxido de sodio de forma semejante al arsénico, sin embargo las extracciones máximas logradas en el plomo son menores, lo que confirma la selectividad de disolución por el arsénico del agente lixivante, alcanzando porcentajes de 44% y 60%, al para 1M y 2M de NaOH respectivamente, transcurrir los primeros 30 minutos de reacción, punto donde también se alcanza un equilibrio en la reacción.
- El orden de reacción para la lixiviación de plomo con respecto a la concentración de hidróxido de sodio puede considerarse de primer orden.

- Para tiempos cortos, específicamente antes de los primeros 5 minutos de reacción, la velocidad de disolución de plomo es prácticamente independiente de la temperatura aplicada al sistema. Conforme transcurre el tiempo, se aprecia un efecto significativo de este parámetro sobre la lixiviación de este elemento.
- El proceso de disolución de plomo con NaOH, está controlado por difusión a través de la capa de sólido, resultando en un valor de energía de activación de 3.92 kcal/mol.
- Al incrementarse el porcentaje de sólidos, la concentración de especies disueltas de plomo en la solución lixivante se incrementa, no en la proporción esperada probablemente debido a la posible existencia de otras especies, consumidoras de NaOH, cuyo contenido se incrementa al aumentar la proporción de sólidos en solución, compitiendo con las especies de interés estudiadas.
- La presencia de permanganato de potasio como agente oxidante resultó adverso, ya que la cantidad de plomo disuelto disminuyó abruptamente con la adición de dicho agente, producto de un proceso de oxidación del plomo, convirtiéndose de plumbito de sodio (Na_2PbO_2) a un compuesto de óxido plumbo-plúmbico (Pb_3O_4).

Con este trabajo de investigación se encontró que es posible extraer selectivamente mediante la lixiviación con hidróxido de sodio los elementos: As, Pb a partir de polvos de hornos eléctricos, los cuales limitan la venta de dichos polvos como concentrados de zinc o impiden su disposición directa al medio ambiente. Situación muy diferente a la que se presenta con los polvos de arco eléctrico de la industria del acero, en donde además de las impurezas también se extrae el zinc, lo que dificulta la separación selectiva del metal de valor y sus impurezas.

A medida que se incrementa la concentración de hidróxido de sodio, la extracción de metales aumenta, mostrando una disolución preferente por el arsénico, seguido del plomo y por último del zinc.

Esta estrategia permitirá estar en posibilidades de reciclar estos polvos a las plantas o fundiciones de zinc, lo que permitirá realizar la recuperación integral de metales valiosos y reducir en muy buen grado la disposición de residuos considerados como peligrosos.

5.2 Recomendaciones

Con el objetivo de asegurar un proceso hidrometalurgico sin impacto ambiental será necesario llevar a cabo el proceso de purificación de la solución lixivante a fin de poder remover de esta el arsénico y plomo contenido. Aún cuando ya es muy reconocido para este fin el poder que tiene el hidróxido de calcio como agente complejante para la formación del arsenato de calcio, es imprescindible realizar un estudio detallado a fin de encontrar las variables del proceso y sus mejores condiciones para asegurar la generación de un residuo altamente estable y seguro para su disposición al medio ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, C.G., Nordwick, S.M. y Krysz, E.L., "Processing of Antimony at the Sunshine Mine", Residues And Effluents-Processing And Environmental Considerations, TMS, 1991, pp. 349-366.
- Anon, "Five Steel Companies Agree to Cleanup Flue Dust Under Consent Order with State", Environmental Reporter, March 12, 1993, pp. 2957.
- Barret, E.C., Nenniger, E.H. y Dziewinski, J., 1992, "A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust", Hydrometallurgy, 30 (1992), pp. 59-68.
- Barret, E.C. y Nenniger, E.H., Hydrometallurgical treatment of electric arc furnace dusts, US. Pat. 5,082, 1992, pp. 493.
- Biswas, A.K. y Davenport, W.G., Extractive Metallurgy of Copper, Pergmon-Press, 1994, pp.310-312.
- Bunney, D.T., Mazanek, M.S. y Pargeter, J.K., "The comercial Development of Plasma Technology EAF dust application", Residues and Effluents Processing and Environmental Considerations, TMS, 1991, pp.213-218.
- Castro, F., Some alternatives approaches for the treatment of Electric Furnace Steelmaking Dust, Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations, TMS, 1991, pp. 179-188.
- Chalfant, R.V., "Recovering Zinc and Iron From Electric Furnace Dust", New Steel, September, 1996, pp. 1-2.
- Chouzadjian, K.A., Roden, S.J., Davis, G.J. y Laven, J.M., 1991, Development of a Process to produce lead oxide from Imperial Smelting Furnace Copper/Lead Dross, Hydrometallurgy, 26 , pp. 347-359.
- Cruells, M., Roca, A. y Nuñez, C., 1992, Electric Arc Furnace Flue Dusts : Characterization and leaching with sulphuric acid, Hydrometallurgy, 31, pp. 213-231.
- Donald, J.R. y Pickles, C.A., "A kinetic Study of the Reaction of Zinc Oxide with Iron Powder", Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 27B, June, 1996, pp 363-374.

- Downey, J.P. y Hager, J. P., "Removal of Halogens from EAF Dust by Pyrohydrolysis", Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations, TMS , 1991, pp. 187-211.
- Eacott, J.G. Robinson, M.C., Busse, E., Burgener, J.E., y Burgener, P.E., "Techno-economic feasibility of zinc and lead recovery from electric arc furnace baghouse dust", CIM Bulletin, 77 (869), 1984, pp.75-81.
- Ek, R.B. y Scholobshin, J. E., " Glassification of Electric Arc Furnace Dust", Iron and Steel Engineer, April, 1993, pp 82-84.
- Gress,L. y Sarko, A., "Recycling Vitrification Process For Electric Arc Furnace Dust", Iron and Steel Engineer, April, 1993, pp 38-40.
- Frenay, J., Ferlay, S. y Hissel, J., "Zinc and Lead recovery from EAF dusts by caustic soda process", AIME Electric Furnace Conference 44th (Dallas), 1986, pp 125-140.
- Frenay, J., Ferlay,S. y Hissel, J., Zinc and Lead Recovery from Electric Furnace Steelmaking dusts, Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations (TMS), 1992, pp 210-215.
- Garret, A.B., Holmes, O. and Laube, A., "Solubility of Arsenious Oxide in diluted solutions of HCl and NaOH, J. Am. Chem. Soc. 62, 1940, pp. 2024-2028
- Hagni, M.A., Hagni, R.D., y Demars, C., "Mineralogical Characteristics of Electric Arc Furnace Dust", JOM, April 1991, pp. 28-30.
- Hernández, L., Departamento Control de Calidad- Mexicana de Cobre S.A de C.V, Reporte Interno,1997.
- Ionescu, D., Meadowcroft, T.R. y Barr, P.V., "Glassification of EAF Dust: The limits for Fe₂O₃ and ZnO Content and an assessment of Leach performance", Canadian Metallurgical Quaterly, Vol. 36, No. 4,1997, pp. 269-281.
- Johnson, W.M., Trans. Am. Electrochem. Soc. 11, 1907, pp. 272.

- Litz, J., "Flue Dusts : An ideal feed for Resource Recovery", Residues and Effluents Processing and Environmental Considerations, TMS, 1991, pp.223-238.
- López, F.A., Sainz, E., López-Delgado, A., Pascual, L. y Fernández-Navarro, J.M., "The use of Blast Furnace Slag and Derived Materials in the Vitrification of Electric Arc Furnace Dust", Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 27B, June 1996, pp.379-384.
- Mungaray, J.L., Departamento Operación Fundición- Mexicana de Cobre S.A de C.V., Reporte del Estudio de Caracterización Química y Mineralógica de Polvos de Hornos Eléctricos, 1998.
- NOM053, Diario Oficial de la Federación, 1993.
- Nordwick, S.M. y Anderson, C.G., "Advances in Antimony Electrowinning at the Sunshine Mine", Milton E. Wadsworth International Symposium on Hydrometallurgy, J.B. Hiskey and G.W. Warren, eds., SME-AIME, Littleton, CO., 1991, Chap. 67, pp. 1107-1128.
- Pearson, D., Process and Fundamental Considerations of Selective Hydrometallurgical Systems, A.T. Kuhn (Editor SME-AIME, Warrendale, Pa., Chap. 14, 1981, pp.153-168.
- Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, New York 1966, pp. 488-491, 516-523.
- Puente, A., Departamento de Equipo de Proceso-Mexicana de Cobre S.A de C.V, Reporte Interno, 1997.
- Robins, R.G., "Arsenic Hydrometallurgy", Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications, 1988 TMS Annual Meeting and Exhibition, Phoenix, Az., TMS Society, pp. 215-247.
- Robles, A, Departamento de Investigación y Nuevos Procesos- Mexicana de Cobre S.A de C.V, Reportes Internos, 1997.

- Robles, A., Serna, A.E. y Sáñez, M., “Kinetic Study of Arsenic Catalytic Oxidation by means of the use of Metallic Copper”, *Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology* (M.A. Sanchez, F. Vergara, and S.H. Castro, Eds.), University of Concepción-Chile, Volume 1, 1998, pp. 305-314.
- Robles, A., Sáñez, M. y Serna, E., *Análisis de Arsénico por el método de Yodimetría, Reporte Interno Manual de Técnicas de Análisis*, Departamento de Investigación y Nuevos Procesos, Mexicana de Cobre, 1999.
- Robles, A., Sáñez, M. y Serna, E., “Alternativas de Tratamiento de los Polvos Generados en Hornos Eléctricos”, XXIII Convención Nacional AIMMGM, A.C, Octubre 1999.
- Rusell, J.B., “Química General”, Editorial Mc Graw Hill, Segunda edición, 1985, pp 653.
- Southwick, L.M., “Recycling Zinc Recovered from Electric Arc Furnace Dust: Is there a Better Way”, *EPD Congress 1998*, The Minerals, Metals and Materials Society, pp 465-484.
- Sundal, J. y Futornick, K., *Oregon Steel Mills, Inc., Regulatory issues Regarding the Recycling of Electric Arc Furnace Dust and its Use as a Slag Fluidizer, Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, The Minerals, Metals and Materials Society, 1993, pp. 637-644.
- U.S. Bureau of Mines *Process for treating secondary copper smelter dust* (1989), Report of Investigations 9199.
- US EPA, “Land Disposal Restriction for Electric Arc Furnace Dust (K061)”, *Federal Register*, 56, August 19, 1991, pp. 41164.
- US EPA RCRA Docket F-91-K61P-FFFFF, “BDTA Regulations for K061 Wastes.
- Whittaker, R., *Química General*, Editorial CECSA, Décimocuarta impresión, 1984, pp.380-384, 481-483, 547-553.