

Optimización en la recuperación del cadmio por inhibición del talio, níquel y hierro en la solución de sulfato de cadmio en la planta de cadmio-refinería de zinc Cajamarquilla

Tesis para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

AUTOR:

Oscar Soto Falcón

LIMA – PERÚ 2007

AGRADECIMIENTO:

A mis padres que hicieron posible mi formación académica y a todos los profesionales y personal de operaciones de la División Hidrometalurgia, Purificación y Cadmio de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla por el apoyo incondicional en todo momento para llevar a cabo el presente trabajo.

DEDICATORIA

A la memoria de mis padres Leonardo y María, gratitud a mis hermanos Teodulo, Luis y Aída, afecto y comprensión a mi esposa Carmen e hija Sandra.

INDICE

	Pág.
RESUMEN	6
INTRODUCCION GENERAL	8
CAPITULO I REFINERIA DE ZINC CAJAMARQUILLA	12
CAPITULO II REFERENCIA DEL CADMIO	
2.1 Generalidades	19
2.2 Historia del Cadmio	19
2.3 Propiedades Físicas y Químicas del Cadmio	
2.3.1 Propiedades Físicas del Cadmio	21
2.3.2 Propiedades Químicas del Cadmio	22
2.4 Usos del Cadmio	24
2.5 Producción: Consumo Nacional y Mundial	31
2.6 Motivo de Tesis	44
CAPITULO III PROCESO HIDROMETALURGICO EN LA OBTENCION DEL CADMIO	
3.1 Disolución Primera Esponja	45
3.2 Purificación Posterior a la Lixiviación de la Esponja de Cadmio	56
3.3 Precipitación Segunda Esponja	68

CAPITULO IV PRUEBAS EXPERIMENTALES DE INHIBICION TALIO,
NIQUEL, FIERRO UTILIZANDO LA GOMA EN LA
PRIMERA CEMENTACION DEL CADMIO

4.1	Primera Cementación	73
4.2	Reactivo Goma ó Cola	74
4.3	Pruebas Experimentales-Comparación del comportamiento entre TI, Ni, Fe.	79
4.4	Gráficos del Comportamiento de los elementos TI, Ni, Fe en las Pruebas Experimentales	85
4.5	Comentarios con Relación al uso de la Goma en las Pruebas Experimentales	106

CAPITULO V INGENIERIA DEL PROCESO METALURGICO

5.1	Balance de Materiales para Producción de Cadmio por Año	108
5.2	Medio Ambiente	126

CAPITULO VI ASPECTOS FINALES

6.1	Conclusiones	128
6.2	Recomendaciones	129

BIBLIOGRAFIA	130
--------------	-----

ANEXOS	131
--------	-----

A - 1 Diagrama de Flujo Refinería Zinc Cajamarquilla

A - 2 Diagrama de Flujo Plantas de Purificación y Cadmio

A - 3 Diagrama de Flujo Planta de Cadmio

A - 4 Vista Parcial Planta de Cadmio – Refinería de Zinc de Cajamarquilla
(Lima – Perú)

RESUMEN

El Perú actualmente es un País líder a nivel mundial en la producción minera, siendo el primer productor de Oro, Zinc, Plomo, Estaño a nivel Latinoamericano y a nivel mundial segundo productor de Plata y tercero de Zinc y Cobre; este liderazgo ha ido creciendo a partir de 1995 hasta la actualidad, siendo la Refinería de Zinc de Cajamarquilla una de las dos únicas empresas productoras de zinc y cadmio a nivel nacional ; por lo tanto es de necesidad de mantener la calidad y la cantidad de producción de Cd.

El precio del cadmio en el mercado internacional es de US\$ 0.3 / lb, lo cual es bastante deficiente y una manera de compensar estos precios, es optimizar los procesos de obtención, refinación; la planta de cadmio en la refinería de Cajamarquilla representa un 5% de la extensión total, sin embargo se desarrolla todo un proceso Hidrometalúrgico hasta obtener un producto final de alta calidad, 99.99% de pureza, por lo que es posible optimizar la recuperación del cadmio utilizando un reactivo alternativo en este caso la goma de origen animal, en reemplazo de la gelatina que es un producto importado y de alto costo. La gelatina se utiliza en la inhibición del Níquel en la segunda cementación; pero utilizando la goma de origen animal en la primera cementación, se puede comprobar su efecto inhibidor de los elementos perjudiciales que acompañan al cadmio como son: el Talio, Níquel y Fierro y un mayor porcentaje en la recuperación del cadmio, resultados que permiten evitar la purificación en las etapas posteriores y el uso de sus respectivos reactivos como son: el polvo de zinc, KMnO_4 y gelatina.

Las pruebas experimentales se realizaron simulando las condiciones de operaciones de la planta, observándose resultados positivos en cuanto al uso alternativo propuesto, por su costo y su efecto inhibidor de las impurezas que acompañan al cadmio.

El consumo de goma es de aproximadamente de 30 kg mensual a un costo de US\$ 4.0/kg y de la gelatina de 15 kg mensual a un costo de US\$ 12.0 /kg, por lo tanto el costo mensual de la goma es de US\$ 120.0 y de la gelatina US\$ 180.0, observándose una diferencia de US\$ 60.0 mensual.

INTRODUCCION GENERAL

Durante el proceso de lixiviación, el cual consiste en disolver la calcina de zinc (ZnO) con H₂SO₄ obteniéndose una solución impura de ZnSO₄ y precipitando los elementos que lo acompañan como son: Fe, As, Sb, Ge, parte del Cu, Silicio, Alúmina, Ferrita de Zn. Retornando al circuito el exceso de calcina para continuar su tratamiento y ponerlo en solución.

La purificación de la solución impura de ZnSO₄ tiene por finalidad eliminar principalmente todo el cadmio soluble y un cierto porcentaje de Cu, As, Co, Ni, que son elementos perjudiciales en la electro-deposición del zinc.

Según la Tecnología Vieille Montagne de Bélgica, la purificación se efectúa en un sistema continuo de dos etapas:

- La primera etapa llamada purificación fría, que consiste en precipitar el Cd y Cu que hubieran pasado como soluble y cierto porcentaje de As y Sb, la precipitación se realiza por la adición de polvo de zinc < 200 μ en tanques de agitación mecánica y a una temperatura de reacción, el Cu precipita rápidamente, pero el cadmio es difícil y lento, a menos que se emplee exceso de polvo de zinc, la purificación se basa en el poder reductor del zinc.



El Cu y Cd que se encuentran en forma de sulfatos, son desplazados merced a su poder reductor del polvo de zinc, el Cu se precipita en forma metálica de color pardo rojizo y luego el cadmio en forma esponjosa.

El polvo de zinc grueso tiende a ser envuelto por una capa de Cd y Cu e impidiendo que la reacción continúe, lo que obliga a usar mayor cantidad de polvo de zinc, lo que influye en el contenido de cadmio para su tratamiento en la planta de cadmio.

- La segunda etapa llamada purificación caliente, consiste en precipitar el Co y Ni con la adición de polvo de zinc a la solución de ZnSO₄, luego esta solución está en condición para su tratamiento en la etapa de electro-deposición del zinc. La separación del queque cobre /cadmio de la solución se efectúa en filtros a presión de lavado automático.

El queque cobre/cadmio para su separación es sometido a un proceso llamado repulpado con solución agotada o spent, con inyección de vapor y a un pH de 2.5, luego de un periodo de proceso de lixiviación, se procede a filtrar, separando el cobre del cadmio, el primero en forma de sólido y el segundo en forma de solución (CdSO_4).

En el proceso de repulpado se da el caso que los posibles óxidos se convierten en sulfatos y la extracción completa del cadmio.

La solución proveniente del repulpado de la torta cobre/cadmio de la purificación de ZnSO_4 , se recepciona en un tanque, se analiza el contenido de cadmio, la acidez y se determina el volumen, se transfiere a otro tanque, se adiciona polvo de Zn < 500 u según contenido de cadmio, obteniéndose un precipitado en forma de esponja denominado: Primera esponja de cadmio, acompañado de impurezas como Fe, TI, Cu, Pb, y Ni.

Justamente en la etapa de la primera cementación que es el inicio de una serie de etapas en el proceso de obtención del cadmio, cabe la posibilidad de realizar unas pruebas experimentales de inhibición de los elementos perjudiciales como son el TI, Ni y Fe simulando las condiciones de operación de la planta; para tal caso se utiliza como reactivo alternativo la goma ó cola de origen animal, por su bajo costo y cuyas características son similares al de la gelatina que normalmente se utiliza en la planta.

Como sabemos en la primera cementación se obtiene el cadmio en forma de esponja que será almacenada para su posterior tratamiento de disolución.

La cola es blanca amarillenta, sin olor ni sabor, de malla 40 – 300 micrones, evita reacciones de sinéresis u alteraciones, tiene capacidad de absorción de agua, de estructura molecular compleja, está constituido por colágeno y este en galactosa y mentosa que cumplen la función de espesar, soluciones acuosas y controlar materiales diversos como son el TI, Ni, Fe actuando como aglomerante, estabilizador coloide y capa protector a un determinado pH y ácido.

Como coloide sus partículas son de las dimensiones $0.001 \mu < d < 0.1 \mu$, es estable debido al movimiento Browniano de sus partículas, en la reacción de la primera cementación se da una reacción exotérmica entre $33^\circ - 40^\circ\text{C}$ de

temperatura, a mayor volumen de goma agregada a la solución el voltaje del cadmio se hace más negativo, obteniéndose un potencial ligeramente reductor que es la que se necesita para precipitar el cadmio. La goma forma película sobre el níquel que no permite que influya en la reacción de cementación del cadmio, lo hace inerte ante el polvo de zinc y no reacciona.

Según Pourbaix el Ni precipita con el cadmio debido a que sus potenciales de reducción son muy similares.

Las gomas de origen animal y vegetal son generalmente sólidos, no cristalizables, solubles en el agua en diversos grados o se hinchan en contacto con el agua, para formar soluciones viscosas coloidales de componentes básicos de C, H y O parecidos a las fórmulas de los azúcares y almidones, la densidad general es de 1.4 g/cm^3 a 25°C , $\text{pH} = 4.11$, de fórmula compleja como $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, posterior a la primera cementación, continúa el proceso de lixiviación de la esponja oxidada de cadmio.

La esponja se almacena con el objeto de someter a una oxidación y posteriormente someter a un proceso de lixiviación, es decir disolver el óxido que se realiza en dos tanques (reactores) con una solución ácida cuya concentración es de 200 g/l , esta concentración permite disolver el cadmio y ponerlo en solución, lo obtenido se filtra, la repulpa obtenida se retorna al circuito para facilitar ataque de la esponja fresca, y recuperar el cadmio residual, la solución se purifica con KMnO_4 a un pH inicial de 1.2 con el objeto de eliminar las impurezas como el TI y Fe, por oxidación de Fe^{++} a Fe^{+++} , también se adiciona CaO para subir el pH a 5.2 y precipitar Fe y TI en forma de hidróxidos, en caso contrario la purificación de la solución cadmífera se opera por adición de unos kilos de polvo de zinc, se filtran y la torta se recicla a lixiviación y la solución se almacena en un tanque para su posterior tratamiento.

La precipitación o cementación de la llamada segunda esponja se realiza con la solución almacenada, luego de haber sido purificado el CdSO_4 , esta solución posee una concentración promedio de 200 g/l de contenido de cadmio, con el objeto de precipitar todo el cadmio en forma de esponja metálica, la precipitación se realiza por adición de una determinada cantidad

de polvo de zinc ($< 75 \mu$) diluido en agua y adicionada a un tanque que contiene una solución de 50g /l de cadmio y una acidez $\text{pH} = 1.5$, luego de agitar se deja decantar, ésta etapa constituye la etapa final en la Hidrometalurgia del cadmio, la esponja obtenida se procede a comprimir en dos prensas hidráulicas para obtener pastillas de 100 mm ϕ y 500g de peso. El briqueteado permite quitar el agua y reducir el área de exposición al aire en la fusión, las pastillas obtenidas se remojan en una solución de soda cáustica y se funden con una capa de NaOH para prevenir la oxidación del metal y elimina el zinc y plomo que se separan con la escoria formando zincatos y plumbiats, se procede al moldeo en forma de bolas ó varillas y su embalaje posterior.

La solución recuperada de la cuba, es tratada con pequeña cantidad de polvo de zinc para recuperar el cadmio residual, la solución retorna al circuito de lixiviación la esponja a la disolución de cadmio (reactores) y si la solución contiene Ni retorna al circuito de repulpados de Co - Ni etapa purificación del ZnSO_4 . [1],[2]

CAPITULO I REFINERIA DE ZINC DE CAJAMARQUILLA

La refinería de zinc ha sido proyectada para tratar 200,000 TM anuales de concentrado de zinc, provenientes de la Sierra Central del Perú, con los cuales se obtendrá una producción anual de 110,000 TM de zinc refinado moldeados en forma de barras, bloques y bolas, de los cuales el 90% será de calidad Special High Grade(S.H.G.) 99.99% y 10% High Grade 99.9% de pureza y con contenido de Pb (0,003%), Fe (0,003%),Cd (0,003%), Sn (0,001%) el H.G 99.9 %,Pb = 0,007% máximo.

Como subproductos se obtiene 335 TM de cadmio refinado en forma de bolas y varillas, 14,900 TM de residuo plomo/plata con un contenido metálico de 18.2%de plomo y 50 onzas de Ag, 1,630 TM de cemento de Cu con contenido metálico del 45%, 176,000 TM de H₂SO₄ expresado en concentrado 100 %.

Ubicado a 37 km del Puerto del Callao y 22 kms de la ciudad de Lima, adyacente a la quebrada de Jicamarca, en terrenos eriazos, a 450 m.s.n.m.

Para la provisión y despacho, cuenta con una vía ferroviaria aproximadamente 7 km de longitud y acceso carretero de 7.4 km que se enlaza con la carretera central en el km 12.

La energía eléctrica para cubrir el requerimiento de 60 M.W de potencia instalada, se tiene un tendido de una línea de alta tensión de 220 Kv aproximadamente que es conectada con el sistema de Electro Sur, siendo 30 Kv la tensión de distribución, se cuenta con una Sub-Estación de transformación y distribución, con un consumo anual del orden de 460'000,000 KW/hr.

El agua 125 l /seg requeridos para los procesos, son captados del río Rimac y bombeadas por tubería de 16" ϕ y 6 km de longitud. Planta de tratamiento de agua 180 l /seg.

El 60% de la producción de ácido sulfúrico (H₂SO₄) es consumido por Cerro Verde, puerto Pisco, el restante será para el consumo nacional y requerimiento interno.

Los procesos de tratamientos son:

- **Recepción, Mezcla y Almacenamiento de los Concentrados**

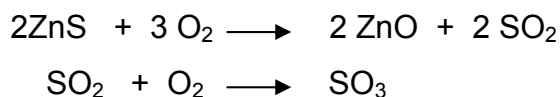
Los concentrados son transportados principalmente por vía férrea, son pesados y descargados formando pilas en la sección de almacenamiento que tiene una capacidad de 10,000 TM, también se transporta por camiones. Mediante la utilización de cargadores frontales, los concentrados con una humedad promedio del 8% son transportados al patio de mezclado en donde se hace la mezcla con los diversos concentrados. Estos cargadores se encargan de transferir el concentrado al sistema de clasificación y transporte que tienen una capacidad de 250 TM / hora, hacia la tolva de almacenamiento de la Planta de Tostación.

El análisis básico de la mezcla del concentrado es: Zn = 53.1%, S = 31.7%, Pb = 1.6%, Fe = 8.1%, Cu = 0.41 %, Cd = 0.21 %

- **La Tostación de los Concentrados**

El concentrado es descargado de la tolva de almacenamiento mediante una faja transportadora de velocidad variable que transfiere su carga a otra faja que entrega a una mesa rotatoria; ésta entrega, a dos fajas de alta velocidad que inyectan el concentrado al interior del horno de cama turbulenta Lurgi (Vieille Montagne), cuya capacidad es de 600 TM/día. La capacidad específica de tostación es de 6.5 TM/m³/día y el área de parrilla de 100m², para este proceso se requiere alrededor de 51,000 m³/hr de aire, suministrado por un soplador y distribuidos por inyectores para producir gases con 10.5% de SO₂ por efecto de oxidación.

La reacción fundamental en el proceso de tostación es:



- **Planta de Acido Sulfúrico**

Los gases provenientes de la Planta de Tostación con un contenido de 10.5% de SO₂ y con 7% de humedad es convertido en H₂SO₄ en una planta de doble catálisis (Mechin Parsons) con una eficiencia de conversión del 99.5% y una

capacidad de 540 TM /día de H₂SO₄ (mono hidratado), y los gases agotados con menos de 500 p.p.m son descargados por una chimenea de 240 mts sobre el nivel de la planta (690 m.s.n.m)

El ácido sulfúrico producido es almacenado en los tanques respectivos de la refinera con una capacidad de 7,500 TM

- **Lixiviación**

El zinc que se encuentra en forma de óxido que se denomina Calcina (ZnO), de mayor constituyente del resultado de la tostación , además lo acompañan Sulfatos, Ferritas y Sulfuro de zinc .

En condiciones usuales de lixiviación el ZnO y ZnSO₄ son disueltos, pero las Ferritas de zinc formados durante la tostación y el ZnS remanente, juntamente con el Pb y Ag contenidos en la materia son prácticamente inatacables. Con el objeto de lograr una máxima extracción del Zn, Cd, Cu y la recuperación del Pb y Ag contenidos en la calcina y obtener un residuo final con mejores características de decantación y filtración, se decidió por un sistema de lixiviación continuo, seguido de un tratamiento hidrometalúrgico de los residuos por el proceso Jarosita, según la patente de la Cía Asturiana de Zinc S.A de España.

El diagrama de flujo provisto comprende una etapa de lixiviación neutra de la calcina, dos etapas de lixiviación ácida caliente de los residuos y dos etapas de precipitación del Fe en forma de Jarosita.

La lixiviación neutra se efectúa en forma continua y a la temperatura de reacción en una serie de tanques de agitación mecánica y tiene como finalidad poner en solución el zinc y precipitar algunas impurezas como el Fe, As, Sb, Ge, etc.

La separación sólido – líquido (S/L) de la pulpa lixiviada se lleva a cabo en espesadores. La solución clara que rebosa del espesador, es enviada a la etapa de purificación y la pulpa espesada es enviada a la etapa de lixiviación ácida caliente.

La lixiviación en caliente se realiza en dos etapas:

La primera etapa tiene como finalidad poner en solución las ferritas y el exceso de calcina contenidas en los residuos de la lixiviación neutra. La separación de sólidos-líquidos se realiza en espesadores, el rebose del espesador fluye a un tanque colector de donde es bombeado a la primera etapa de precipitación de Jarosita. La pulpa espesada es colectada y bombeada al primer tanque de la segunda etapa de lixiviación ácida caliente. La segunda etapa consiste en un ataque ácido más fuerte de los residuos de la primera etapa que aún contienen ferritas de zinc para disolverlas totalmente, lográndose de esa manera un residuo final de Pb/Ag de alto grado y con mejores propiedades de decantación y filtración. La separación sólidos-líquidos se hace en espesadores y filtros rotatorios de vacío, la solución clara rebosa del espesador es bombeado a la primera etapa de lixiviación ácida, el residuo Pb/Ag recuperado en los filtros, es enviado a la planta de flotación para su tratamiento.

- **Precipitación de Jarosita**

La solución proveniente de la primera etapa de lixiviación ácida caliente, fluye en su primera etapa a través de una serie de tanques de agitación mecánica, donde se realiza la precipitación del Fe en forma de un sulfato básico de fierro y sodio ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \text{OH}_6$) mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH). La separación sólidos-líquidos se realiza en espesadores, el rebose es bombeado al primer tanque de la segunda etapa, la pulpa espesada es bombeada a un filtro "Prayon" donde se realiza la separación y lavado de residuo Jarosita, este residuo es repulpado y bombeado al depósito de residuos.

El rebose de los espesadores de la primera etapa de Jarosita fluye a través de una serie de tanques de reacción en donde el fierro remanente contenido en la solución es precipitado casi por completo por la adición de NaOH.

La separación sólidos-líquidos se realiza en un espesador, cuyo rebose es colectado y enviado a los tanques de lixiviación neutra, la pulpa espesada conteniendo Jarosita y calcina no disuelta es bombeada hacia la primera etapa de precipitación de Jarosita.

- **Purificación**

La solución impura proveniente de la lixiviación neutra, es una solución del $ZnSO_4$ que necesita purificarse, la cual se efectúa en un sistema continuo de dos etapas, según la tecnología Vieille Montagne de Bélgica, tiene por finalidad eliminar de la solución las impurezas tales como: Cu, Cd, As, Co, Ni, etc que son elementos perjudiciales en la etapa de la electrodeposición del zinc.

En la primera etapa denominada purificación fría, la solución proveniente de la etapa de lixiviación neutra es tratada con zinc en polvo $< 200 \mu$, en la cual se elimina el cobre y cadmio se realiza en una serie de tanques con agitación mecánica y a una temperatura de reacción. La separación del queque cobre /cadmio de la solución se efectúa en filtros a presión de lavado automático.

En la segunda etapa denominada purificación caliente, consiste en tratar la solución libre de cobre /cadmio, se procede a calentarlo y se adiciona $Sb_2 O_3$ y polvo de Zn de $< 75 \mu$ con el objeto de precipitar el Co y Ni contenido y Cd remanente hasta concentraciones permisibles de tal forma que la solución de $ZnSO_4$ ofrezca una eficiente electrólisis.

El cadmio refinado se obtiene a partir de los residuos de cobre/cadmio obtenidos en la purificación de la solución de sulfato de zinc.

- **Electrolisis**

La solución de $ZnSO_4$ es enviada a los tanques de almacenamiento de solución pura a través de torres de enfriamiento de ventilación forzada, la solución es enfriada a temperaturas de alimentación a las celdas de $30^\circ C$. La mezcla de la solución de $ZnSO_4$ y el electrolito agotado toma lugar en los tanques de electrolito; la proporción de ambas soluciones es ajustada de tal manera que la temperatura y el contenido de zinc en el electrolito sea mantenido en forma constante dentro de las celdas.

La electrodeposición del zinc tiene lugar en la casa de celdas tipo Veille Montagne, la capacidad de diseño es de 111,000 TM de cátodos zinc /año; la electrodeposición es originado por el pase de corriente eléctrica continua a

través de la solución de $ZnSO_4$ en medio ácido y los electrodos insolubles, causando la ionización del $ZnSO_4$ y del agua, el zinc metálico se deposita sobre los cátodos formando un depósito compacto. Los electrodos están constituidos por ánodos insolubles de aleación de Pb/Ag al 0,75 % de plata y cátodos de aluminio, con un área efectiva de deposición de $2,6 \text{ m}^2$ (ambas caras)

La corriente es suministrada por 4 transformadores de corriente eléctrica. La densidad de corriente es de 420 amperios por metro cuadrado de superficie catódica. Las celdas electrolíticas son de concreto armado con envoltura interior de material sintético, están dispuestas en dos circuitos eléctricos de 4 filas c/u; cada fila tiene 29 celdas y cada celda 48 cátodos y 49 ánodos, el periodo de electrodeposición es de 48 hrs.

Las láminas de zinc, descortezados son apilados y llevados a la unidad de moldeo.

La fusión de estas láminas se lleva a cabo en un horno eléctrico de inducción de baja frecuencia, capacidad de la máquina moldeadora de barras de 16 TM/hr, las láminas de zinc o cátodos son alimentados al horno en forma continua, mediante montacargas, las barras moldeadas son apilados en forma automática.

El zinc en polvo requerido para la purificación del cadmio se obtiene en una planta que emplea el método de atomización, con una producción de 7,300 TM/año.

El cadmio refinado se obtendrá a partir de los residuos de cobre /cadmio obtenidos en la purificación de la solución de $ZnSO_4$, el tratamiento de estos residuos comprende los siguientes pasos:

- Lixiviación del queque Cu /Cd con H_2SO_4 diluido con el objeto de poner en solución el cadmio.
- Filtración de la pulpa lixiviada para separar el residuo Cu.
- Purificación de la solución $CdSO_4$ para eliminar impurezas tales como: Pb, Tl, Ni, Fe, Cu, etc
- Precipitación del Cadmio con el polvo de zinc
- Briqueteado de la esponja de cadmio

- Fusión de las briquetas en un baño de NaOH y moldeo de cadmio refinado en sus formas comerciales (Bolas y varillas)

El cadmio refinado obtenido es de la siguiente composición química, lo que nos dice la calidad.

Tabla N° 1 Composición Química del Cadmio Refinado

Metales	Cu	Pb	Zn	Ag	Bi	As	Sb	Fe	Sn	Tl	Si	Cd
p.p.m	3	18	<5	0.3	<5	<10	<1	2	5	15	<5	99.98

Fuente: Planta de cadmio - Refinería de Zinc Cajamarquilla

La fusión de las briquetas de cadmio en un baño de hidróxido de sodio se realiza con el objeto de separar zinc, plomo contenidos en la esponja, los cuales quedan en forma de zincato y plumbiato de Na (sodio), el metal fundido de cadmio es moldeado en bolas y varillas de ½ kg, 10 mm ϕ , 12 mm ϕ , con una pureza final del 99.99%. [2]

CAPITULO II REFERENCIA DEL CADMIO

2.1 Generalidades

El Cadmio es un metal que se encuentra en el grupo II de la tabla periódica de los elementos entre el Zn y el Hg. El cadmio fue probablemente el primer metal que no fue descubierto en un mineral, más bien en los residuos de los productos metalúrgicos, generalmente acompaña al zinc en la calamina ($ZnCO_3$) ó en la blenda (ZnS).

Su mineral más conocido es la "Greeneckita" compuesto que por encontrarse en pequeñas cantidades no tiene importancia industrial, otra de igual importancia es el CdO .

Son muy raras las veces en que los minerales del ZnS lo contengan en más del 0.5 % de cadmio, dándose el caso de Kansir, Missauri y Okla Homa (E.E.U.U.) donde los minerales contienen un promedio de 0.3 – 0.4 %, de lo expuesto es fácil deducir que solo es extraído como sub-producto puesto que su directa extracción sería de elevado costo por su bajo contenido.

2.2 Historia del Cadmio

La historia del cadmio necesariamente está ligada a la del zinc, puesto que es un compañero inseparable.

El zinc es un metal conocido desde la antigüedad, tal como lo comprueban, los objetos conteniéndolo en las de cameros destruida más o menos 500 a.c, también en las ruinas de Pompeya por el año 79 a.c.

Los romanos lo conocían 200 años a.c, puesto que trabajaron el latón, lo que no sucedió con los griegos.

El zinc se produjo en Asia, luego en Europa, así demostró KazWini, llamado el "Plinio de oriente" muerto 630 años a.c

El cadmio fue descubierto en Alemania en 1817 por Friedrich Stromeyer de Guittengen, tras una serie de investigaciones, fue precisamente durante un examen mineralógico de algunas menas de zinc, Stromeyer químico Alemán (1778- 1835) puso atención sobre el color amarillento de una muestra de Smithsonita ($ZnCO_3$) , lo cual en su forma pura u original es de color blanco,

se supone ó se sugiere que el color amarillo de la muestra de $ZnCO_3$ puede ser explicado por la presencia de otro elemento , lo cual fue demostrado y confirmado por experimentos posteriores, como resultado de una investigación prolongado fue posible obtener CdO y luego obtener cadmio metálico, después del descubrimiento del cadmio y determinadas propiedades valiosas del nuevo metal y sus compuestos, se llevó a cabo una investigación extensa de los depósitos de mineral de cadmio.

Nuevos análisis de las menas muestran que en la naturaleza no se encuentran minerales de cadmio con alto contenido ó concentración, sino que ellos se encuentran solamente en compañía del zinc en las minas polimetálicas del zinc con los óxidos y sulfuros.

También se sabe que en 1918 investigaciones realizadas por K.S.L Hermann y W. Heisoner de Kall ratificaron la presencia de cadmio, al pasar con una corriente de H_2S en una solución de ZnS , produciéndose un precipitado amarillento de cadmio, el zinc fue designado por varios nombres, pero fue Basilio Valentino en el siglo XV, quien le dio el nombre actual en su libro "Currustrinplalis Antimonio" aunque ignoraba sus propiedades. Quién expuso sus propiedades fue Paracelso en el siglo XVI en su libro "Hermetio And Archemical Writina", con el cadmio sucedió algo similar ya que le dieron diferentes nombres así:

J. Karten lo llamó "Melinum", L. Gilbert lo llamó "Junonium" y J. Hohn lo llamó "Klaprothium".

Fue Stromeyer su descubridor quien por el hecho de encontrarlo en la " Flor de zinc" (polvo de zinc), le puso el nombre de "Cadmia Foracun" quedando finalmente reducido a solo cadmio; el cadmio es comparativamente raro al lado del zinc, pues se dice que el zinc es 200 veces más abundante que el cadmio en la naturaleza. De los compuestos de estos metales, el ZnO es conocido antiguamente, llamado "Lana filosófica" ó "Mix alta" y el $ZnSO_4$ conocido como "Vitriolo blanco" ó "Vitriolo de Gassler" mientras que con el cadmio sucedió que su primer compuesto conocido fue el CdS . En el Perú; La Cerro de Pasco Corporación empezó los estudios referentes al zinc en el año 1930 y referente al cadmio en el año 1942.

El zinc y el cadmio era producida por Centromin-Perú (Junin) y Minero Perú Cajamarquilla (Lima), empresas que han sido privatizadas en 1994, lamándose actualmente Doe Run Perú S.R.L y Sociedad Minera Refineria de Zinc Cajamarquilla S.A

2.3 Propiedades Físicas y Químicas del Cadmio

2.3.1 Propiedades Físicas

El cadmio es un metal blanco azulado plateado, de lustre y brillo metálico, se cristaliza en pirámides hexagonales, vista a la luz (lámina delgada) es de color azul violeta, de peso atómico 112.41, punto de fusión 320.9° C, punto de ebullición 770° C.

Gravedad específica 8.65 g/c.c y un potencial de $Cd^{++} = -0.4 V$

Los vapores de cadmio son de color amarillo anaranjado, hay veces que la densidad del cadmio varía desde 8.63 – 8.69 g/c.c dependiendo del tratamiento térmico y mecánico, por debajo del punto de fusión. la densidad del cadmio es de 8.37 g/c.c, la densidad del cadmio moldeado es de 8.65 g/c.c y cadmio forjado 8.69 g/c.c y al cero absoluto la densidad es de 9.45 g

Tabla N° 2 Variación de la Densidad de Cadmio Líquido de acuerdo a la Variación de la Temperatura.

T°	320	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
g/c.c	8.20	7.98	7.93	7.87	7.84	7.76	7.69	7.61	7.58	7.54	7.5

Fuente: Enciclopedia de Ciencia y Tecnología Tomo II

Coeficiente de expansión lineal desde 0° - 100° C = $3 \times 10^{-6} m$, su coeficiente de expansión térmica 318° - 351° C = 0.0001 mm.

La densidad del cadmio al estado vapor en su punto de ebullición es de 1.39 g/l, la dureza del cadmio en la escala MOHS es 2.0, la dureza Brinell de cadmio moldeado bajo una carga de 500 kg es de 16 – 20 kg/mm², Cd recocido 21.3 - 25.5 kg/mm², el cadmio puede ser cortado por un cuchillo, siendo más duro que el Sn (estaño) pero más blando que el zinc.

El cadmio puede ser fácilmente trabajado, puede ser rolado en planchas y estirado en alambres de cadmio.

La resistencia a la tensión ó tracción es de 9.45 kg/mm^2 , el cadmio calentado a 80° C se vuelve frágil y puede ser desmenuzado.

El Cadmio es un metal blanco brillante, blando, dúctil y maleable, en estado puro es como se utiliza, como capa protectora sobre los objetos de hierro y acero debido a que no se corroe, el calor latente de fusión es de 18 cal/g .

El cadmio metal blanco, más grisáceo que el zinc, poco alterable al aire, calentado arde y da humos pardos de CdO , el Cd forma diversos tipos de aleaciones con Au, Pt y Cu en cantidades adecuadas, también con cantidades apropiadas de Ag y Hg forman aleaciones dúctiles, aleaciones quebradizas con el Pb y Bi finalmente forma aleaciones blandas con Pb, Sn, Cu con adicción de Cd y Bi

2.3.2 Propiedades Químicas

Como sabemos el cadmio se encuentra ubicado en el II grupo de la Tabla Periódica de Mendeleiev, peso atómico = 112.41, número atómico = 48, metal divalente con distintas propiedades básicas, de menor actividad química que el zinc, insoluble en el agua, pero si en ácidos diluidos, como también en el nitrato de amonio, presenta un potencial mayor al del hidrógeno, sus sales son por lo general incoloras e insoluble en agua, poco ionizados, dando lugar a la formación de complejos por su poca conductividad eléctrica.

El cadmio es estable en el aire a temperaturas normales, en el aire húmedo se forma una película de sub-óxido de color blanco grisáceo, calentado arde produciendo vapores de CdO , en presencia de oxiácidos en el aire se forma una película de sales básicas sobre la superficie lo cual lo protege de la corrosión.

El cadmio sometido a 300° C en el aire aparecen en la superficie unos puntos de colores, siendo éstos más opacos que el zinc. Se estableció durante un estudio que la velocidad de oxidación del cadmio por medio de interferencia de colores en el calentamiento, que el color corresponde a un espesor definido de la película de óxido sobre el metal, así el color azul aparece a los 170° C ,

después de calentar por 7 días el polvo de cadmio se quema en el aire dando una flama de color rojo.

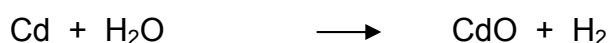
A temperatura normal el cloro seco no tiene efecto sobre el cadmio, el cloro con el cadmio reacciona formando cloruros, lo mismo sucede el comportamiento del cadmio con los vapores de Br y I.

El cadmio es pasivo hacia el nitrógeno ordinario, pero reacciona al nitrógeno activo formando Nitruros Cd_3N_2 .

El cadmio no descompone el agua a temperatura ordinaria, cuando el polvo de Cd es mezclado con agua que contiene aire, se forma cierta cantidad de H_2O_2 como:



Los vapores de Cd reaccionan con el vapor de agua formando H_2 y CdO:



El SO_2 seco reacciona con el Cd en caliente formando sulfuros y cierta cantidad de sulfato.

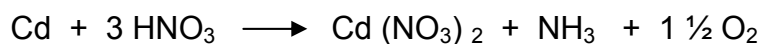


La conducta del cadmio bajo, ciertas condiciones de soluciones espontáneas en ácidos depende no solamente de la concentración del ión H^+ , sino también de la naturaleza y concentración de otros iones en la solución.

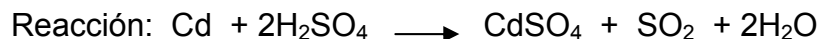
El efecto de la composición del anión en la solución se manifiesta tanto en la velocidad de disolución y magnitud del potencial estacionario, como en la distancia del periodo de inducción observado durante la etapa inicial de la reacción de los ácidos con muchos metales en soluciones de HCl y H_2SO_4 , a concentraciones menores que 1.0 N la absorción activado de los aniones de la reacción de cátodos y el desprendimiento de H_2 durante la velocidad de la reacción del ácido.

La ionización del cadmio es independiente de la concentración y naturaleza del ácido.

El cadmio se disuelve relativamente fácil en ácidos particularmente Nítrico, el cadmio disuelto en HNO_3 , forma amoniaco (NH_3) en cantidades que depende de la concentración del ácido. La cantidad máxima de amoniaco es formado por la acción de 27.5% HNO_3 sobre cadmio



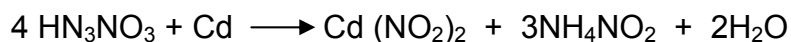
La acción del H_2SO_4 sobre el cadmio a 100°C no desprende H_2 , pero se forma SO_2 , la velocidad de disolución de Cd en H_2SO_4 aumenta con incremento de despolarizadores (H_2O_2 , BrO_3K , CO_4K ó KMnO_4)



La velocidad de disolución del cadmio en HCl no depende de la concentración del ácido (reacción del orden cero), pero cuando el oxígeno disuelto es removido, el orden de la reacción cambia y por lo tanto su velocidad se vuelve dependiente de la concentración del ácido.

Una solución de SO_2 reacciona con el Cd, para formar un líquido amarillo a partir del cual el S y CdS se separan gradualmente en ebullición con HCl, el CdS se separa del líquido.

En una solución saturada de Nitrato de Amonio se forma Nitrito de Cd y Nitrito de Amonio (CdNO_2)₂ y NH_4NO_2 sin desprendimiento de gases.



El Cd se disuelve en soluciones de Per sulfatos de potasio ($\text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_8$) y Per sulfatos de Amonio (NH_4)₂ S_2O_8 , sin desprendimiento de gases y es cubierto con un depósito quebradizo que consiste en sulfato básico de Cd

2.4 Usos del Cadmio:

a) Metales

Como sabemos el cadmio es un metal que con el transcurso de los años ha incrementado su importancia por su cada vez mayor número de aplicaciones en la industria, no solo como metal, sino más bien por su aplicación en aleaciones con otros metales, galvanotecnia, pigmentos para plástico, sales en la industria química.

Básicamente para la producción de aleaciones denominadas de bajo punto de fusión ó fusibles, acompañan como elementos fundamentales el Pb, Sn, Bi, Sb.

Actualmente el 40% de la producción mundial se utiliza en electroenchapado, para proteger partes de automóviles, electrodoméstico, equipos electrónicos y elementos de fijación como tuercas y tornillos.

El cadmio como metal se utiliza mucho para la fabricación de aleaciones de bajo punto de fusión. Hay aleaciones con 10% de cadmio que funden entre los 55° C y los 65° C.

Los recubrimientos galvánicos de cadmio sobre hierro, acero y aluminio pueden ser muy delgados y ser sin embargo resistentes (cadmiado). Los recubrimientos de cadmio tienen un brillo mate, de buen aspecto y se emplea para micrómetros, tambores de medida en las máquinas, herramientas, etc. El cadmio se emplea además para metales de cojinetes (construcción de automóviles) y para placas de acumuladores (acumulador de Ni-Cd)

- El cadmio también se utiliza en la industria de la pigmentación como estabilizadores para plásticos de vinilo.
- También como electrodos en baterías Ni- Pb, por lo tanto es objetivo producir cadmio de alta pureza, siendo la composición ideal la siguiente:

Tabla N° 3 Composición Ideal

Cd	Zn	Cu	Fe	Tl	Pb
99.95	0.005	0.01	0.002	0.015	0.02
99.91	0.010.	0.01	0.005	-----	0.02
99.97	0.050	0.05	0.010	-----	0.10

Fuente: Ciencia y Tecnología Tomo II

Por lo tanto las propiedades específicas del cadmio, permiten que sean empleados en nuevas industrias, siendo su mayor uso en la galvanoplastia y aleaciones con otros metales, los artículos de acero son recubiertos con la finalidad de protegerlos de la corrosión, reemplaza al Ni, Sn, Zn, puesto que protegidos con el cadmio tienen buena ductilidad, los protegidos con cadmio pueden fácilmente ser forjados y estampados, ser soldados más fácilmente que los recubiertos con el zinc. Un revestimiento de cadmio reacciona con menor intensidad con los ácidos y álcalis que los revestidos con Zn, Ni y Sn

debido a la baja ó poca porosidad y a la vez la propiedad de formar una superficie más lisa, también un artículo revestido con cadmio se corroe menos que los revestidos con zinc, níquel, cuando la superficie revestido sufre una avería el revestido, es decir no se pela como sucede con los de ZnNi, por lo que por regla los artículos expuestas a la corrosión, están protegidos con cadmio pero no están sometidos a esfuerzos mecánicos. Ejemplo: carros, armas, máquinas cortadoras de metal, cuerdas de piano y utensilios domésticos, etc.

Como sabemos, más de la mitad de la producción de cadmio en el mundo es usado en revestimiento, y una parte para aleaciones tales como:

Cojinetes resistentes a la fricción, aleaciones especiales con metales preciosos. Las aleaciones antifriccionales contienen hasta 18% de cadmio. El cadmio es un buen sustituto del Sn para rodamientos que trabajan sometidos a altas cargas, el cadmio entra en aleaciones Cu- Cd Pb, Cd - Ni + Cd – Ag – Cu y otras aleaciones usadas en piezas para los aviones y otras máquinas de combustión interna los cuales operan a altas velocidades, presión y temperatura.

Por introducción del cadmio en aleaciones para rodamientos, se obtiene un bajo coeficiente de fricción aún con un prolongado uso. Las aleaciones de este tipo generalmente más usados contienen un segundo componente y 1.3% Ni, 0.5 – 2.25 % Ag y 0.25 - 0.50 % de Cu.

Según estadística hasta el 20% de la producción mundial se usa para aleaciones para rodamientos; E.E.U.U consume el 11% de su producción para aleaciones.

La habilidad del cadmio a formar eutécticos de bajo punto de fusión con Bi, Sn, Pb, Zn es aplicado en la manufactura de soldaduras y aleaciones de bajo punto de fusión, equipos automáticos de prevención de incendios y fusibles para artefactos, también contiene cadmio junto con otros elementos, se dan el caso que algunas aleaciones de bajo punto de fusión que contiene cadmio, su punto de fusión está por debajo del punto de ebullición del agua como se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla N° 4 Aleaciones con bajo punto de Fusión

Cd	Pb	Sn	Bi	°C
10.0	27.0	13.0	50	55 – 66
12.5	25.0	12.5	50	± 70
10.0	28.0	17.0	45	± 70

Fuente: Enciclopedia Ciencia y Tecnología Tomo II

Las aleaciones de cadmio son caracterizados por su color blanco plateado, éstos son dúctiles blandos que fácilmente son manufacturables, las soldaduras contienen hasta 30% de cadmio, el estaño puede ser reemplazado generalmente por el cadmio en las soldaduras.

Así una parte de cadmio es equivalente a 3 hasta 5 partes de Sn, una aleación eutéctica Pb- Sn que funde a 145° C se usa en artefactos de seguridad para calderas y extintores automáticos de incendio.

Una aleación Pb – Sn con 20% de cadmio se usa para la fabricación de planchas tipográficas.

Los troles de tranvía y alambres para teléfono son hechos de aleaciones Cd – Cu (Bronce al Cadmio)

La adición de 12% de Cd al Cu aumenta la resistencia del alambre a la rotura y el desgaste causado por la fricción del cable hacia los polos con una reducción de la conductividad eléctrica del 91% en comparación del 100% para el Cu puro.

El Cu puro tiene una fuerza de rendimiento de 12 kg/mm², de este modo, una reducción del 10% en la conductividad del alambre de cobre con adicción del 1% de cadmio es compensado por un aumento del doble en su esfuerzo de rendimiento.

Una aleación de Cu – Zn- Cd es usado en las líneas de transmisión de alto voltaje y se distingue por una resistencia y dureza mucho mayor que aquellas aleaciones Cu- Cd. Los recubrimientos mecánicos con la aleación Sn-Cd, la resistencia a la corrosión de las aleaciones Sn – Cd, con un nuevo método para la aplicación de los recubrimientos, está proporcionando nuevas aplicaciones del Cd al Sn en la Industria del automóvil, los dispositivos de

sujeción mecánica con recubrimiento de zinc carecen de duración, cuando se desgasta el recubrimiento de zinc, existe el peligro de corrosión bimetálica entre el acero y aluminio, en muchos casos se ha superado esta dificultad mediante el empleo de los recubrimientos Sn-Cd, cuya duración es mayor y su efecto de corrosión electrolítica es mínimo en el aluminio.

En E.E.U.U se emplea el recubrimiento Sn-Cd mediante una técnica mecánica desarrollada a partir de 1960 por la Cía 3M (Minnesota) que consiste en un método de “soldeo en frío”, básicamente consiste en un barril giratorio con agua y las piezas a recubrir se le adiciona producto promotor químico especial, por medio de su acción limpiadora, hacen que el polvo metálico quede soldado sobre las piezas (polvo metálico es una mezcla de Cd – Zn), la ventaja de esta técnica es que se evita la fragilización debido al H que se dan en los recubrimientos electrolíticos cuando el H atómico es absorbido, ocasionará la pérdida de ductilidad y otras ventajas mecánicas.

El cadmio permite lograr:

- Recubrimientos más gruesos, aún ligeramente mayor que otros metales
- Capacidad para recubrir zonas de difícil accesibilidad, tales como esquinas y roscas e interiores de tubos
- Idoneidad para el enchapado de combinaciones de metales, como Sn- Cd.
- Ningún problema de eliminación de residuos excesivos.
- Son susceptibles de recubrimiento mecánico, aceros al carbono, chapas emplomadas, algunos aceros inoxidable, fundiciones inyectados de Zn, fundición de hierro y aceros nitrurados, piezas fabricadas por pulvimetalurgia, pueden ser tratados piezas de hasta 15 cm de longitud y peso 1 kg, 3M Company proporciona equipos capaces de manipular en tandas de de 8 hrs, cargas individuales de hasta 500kg (0.04 m³) en pequeñas unidades ó 6 TM (5.4m³) en instalaciones mayores.
- Las empresas fabricantes de automóviles han hecho uso del Sn-Cd depositando mecánicamente para recubrir tuercas de acero en tubos de aluminio destinados a acondicionadores de aire de automóviles, también la protección contra la corrosión, tienen ventajas a los recubiertos con zinc,

los recubiertos mecánicos de Sn- Cd como medio de protección de superficies.

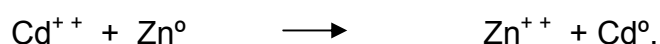
- La adición de cadmio en aleaciones de Hg, permite la resistencia a la corrosión, como por ejemplo una amalgama de cadmio que contiene 25% de Cd y 75% de Hg es usada en mecánica dental, la amalgama fresca se distingue por su elasticidad y pureza.
- El cadmio entra en la composición de las aleaciones Pt-Fe, las cuales son usadas en la manufactura de resortes diamagnéticos inoxidables con un bajo coeficiente de expansión en la fabricación de relojes.
- Los acumuladores con electrodos de cadmio tienen la ventaja sobre los acumuladores con electrodos de Pb, puesto que los de cadmio pueden ser descargados y permanecen en esa condición por un largo tiempo sin deteriorarse.
- Las baterías de acumuladores usados en las lámparas de seguridad de los mineros contienen un electrolito alcalino con electrodos de Al y Fe-Cd.
- Las lámparas de cadmio operan a una corriente de 3-5 amperios y 20-30 voltios, el cadmio es el elemento estándar principal para la fabricación de instrumentos de medición de la fuerza electromotriz.
- El Sb y Cd son usados en las aleaciones de Pb con Sn en la cubierta de los cables con el fin de aumentar la resistencia del Pb a la vibración hasta un 0.25% de cadmio se usa en éstas aleaciones.
- Una aleación ternaria de Pb (98.25%), Sn (1.5%) y (0.25%) Cd tiene un límite de fatiga 4 veces más que el Pb puro.
- El cadmio se usa en joyería como aleación binaria con Au, lo cual tiene un color verde y una ternaria con 75% Au, 16.6% Ag y Cd 8.6%.
- También el cadmio imparte varios colores a los artículos hechos a partir de metales preciosos, aleaciones de Ag con Cd tienen una mayor ductilidad, el cadmio es usado también en la fabricación de monedas de Ag, la Ag esterlina inglesa contiene cadmio.
- También es usado como un desoxidante en la industria con el moldeo de Ni, Ag y Al la adición de cadmio ayuda a la renovación del oxígeno disuelto

en el metal, el material obtenido es denso y libre de poros y grano fino, el CdO que se forma se volatiliza.

- Existe la evidencia que un cadmio de alta pureza puede ser usado como un absorbente de neutrones para el control de reactores atómicos.
- El cadmio junto con el B, Au, W, y varios elementos de tierras raras son usados para la fabricación de los interruptores de los reactores atómicos.
- G.Smitt recalcó que tiras de cadmio pueden ser usados para el control manual de los reactores atómicos.

b) Sales de Cadmio

Compuestos importantes, como CdSO₄ de aplicación medicinal, también como electrolito junto con el H₂SO₄ para la obtención de Cd metálico, al ser tratado con Zn, el cadmio se precipita en forma de esponja, se le utiliza también en la pila Weston:



El CdSO₄ es una sal que tiene propiedades antisépticas (tratamiento de ciertas enfermedades), soluble en el agua, entre los múltiples usos de las sales de cadmio, tiene una basta aplicación en la manufactura de pigmentos, los cuales se distinguen por su estabilidad y por mantener fresco y brillante por un largo tiempo, entre estos tenemos el CdS que es el más usado en la industria de pigmentos. Los pigmentos de CdS tienen un alto poder de recubrimiento y son estables ante el H₂S, SO₂ y otras condiciones atmosféricas, el CdS puede ser obtenido en varios colores desde amarillo limón al anaranjado y rojo oscuro, dependiendo de la temperatura y la concentración de los iones H de la solución a partir del cual el CdS es precipitado.

- El CdS se utiliza en pinturas al óleo (amarillo limón), también como capa protectora de pinturas de las correas, agregado a artículos de vidrio, porcelana le proporciona lustre y color característico, colorea el jebe al color amarillo, manteniendo elasticidad y resistencia.

- - El $\text{CdS} + \text{BaS} \longrightarrow$ Colorear papel, utilizado en los fuegos artificiales varía de color azul a la flama.
- $\text{CdSO}_4 + \text{BaS} \longrightarrow \text{CdS} + \text{BaSO}_4$ amarillo a carnosí.
- El CdS se prepara haciendo pasar una corriente de H_2S a través de las disoluciones de las sales de cadmio, se puede emplear para precipitar el sulfuro sódico, es un polvo amarillo invariable a la acción de la luz, también es un semi conductor, se le utiliza en los rectificadores.
- Otra sal de cadmio, es el CdNO_3 para colorear vidrio y porcelana
- El CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 sustancias solubles en el alcohol son utilizados en la industria, para la manufactura de películas para fotografía.
- CdSe pigmento artístico en vidrio (Rubí) y componentes para pinturas luminosos, otras sales de cadmio de importancia son el CdWO_3 utilizado en Radioscopia, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ polvo blanco materia prima para la preparación de varias sales de cadmio, materia prima para la fabricación de estabilizadores líquidos para la industria plástica y fabricación de compuestos PVC (estabilizante Ba-Cd)
- El CdO de color pardo marrón y amarillo limón, insoluble en los álcalis, soluble en minerales y amonio.

Finalmente podemos decir que el 10% de la Producción Mundial de cadmio es utilizado en la manufactura de sales de cadmio.

También el cadmio de pureza 99.99 % es utilizado en aleaciones con propiedades semi-conductores y las Cd_3Ag , Cd_3Sb_2 tienen propiedades semi conductores.

2.5 Producción y Consumo Nacional y Mundial

Producción Nacional de Cadmio

Desde el año de 1942 los residuos de la producción electrolítico de Zn fueron almacenados para su posterior tratamiento, así a partir del año 1952 se inicia la producción de cadmio con carácter industrial en el país, básicamente en la Oroya, partiendo de productos secundarios provenientes de tres fuentes:

- a) Del queque de purificación de la precipitación con polvo de Zn, del Cu y Cd contenidos en la solución impura de $ZnSO_4$ de la planta electrolítica del zinc, que contiene 5 a 7% de cadmio y 0.09% As.
- b) De los polvos espumados de los hornos de manga de Pb recuperado en las unidades 13- 15 del Cothrel Central, con contenido de cadmio entre 6 a 9% y 2 a 4% As.
- c) Del queque de cadmio obtenido en la planta de tratamiento de los residuos de lixiviación del zinc, que contiene 4 a 5 % de cadmio.

Los tres materiales son tratados en dos circuitos de lixiviación y por separados para producir ambos esponjas de cadmio crudo, los cuales son procesados para producir cadmio de alta pureza.

Recién en 1981 Minero Perú inicia su producción teniendo como materia prima lo que fue obtenido de la purificación del $ZnSO_4$ y justamente es el punto de partida de la aplicación de la tecnología adecuada para lo obtención del cadmio metálico de alta pureza.

Actualmente la producción del Cadmio a nivel nacional se da en las dos empresas privadas: Doe Run Perú S.R.L y Sociedad Minera Refinería de zinc Cajamarquilla S.A, se detalla en las siguientes tablas:

Tabla N° 5

PRODUCCION MINERO METALICA 1995 - 2004											
(Contenido Fino)											
PRODUCTOS \AÑOS	UNIDAD	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003 1/	2004 1/
COBRE	Miles de TMF	410	486	506	483	536	554	722	845	843	1036
ORO	Miles de Onzas finas	1856	2086	2506	3029	4131	4263	4454	5065	5550	5569
ZINC	Miles de TMF	692	760	868	869	900	910	1057	1233	1373	1209
PLATA	Miles de Onzas finas	62014	63547	67205	65091	71741	78374	82663	92261	93909	98375
PLOMO	Miles de TMF	238	249	262	258	272	271	290	306	309	306
HIERRO	Miles de TMF	3886	2870	3121	3230	2673	2768	3038	3056	3485	4247
ESTAÑO	Miles de TMF	23	27	28	26	31	37	38	39	40	42
MOLIBDENO	Miles de TMF	3	4	4	4	5	7	9	9	10	14

Fuente: Anuario 2004 Ministerio de Energía y Minas

El Perú es un país líder en la producción minera a nivel mundial. Es el primer productor de oro, zinc, plomo, estaño, bismuto, telurio e indio entre otros metales_ en Latinoamérica de acuerdo con la United States Geological Survey. Asimismo el Perú está ubicado en los rankings mundiales de producción de los principales metales.

Este liderazgo no es reciente: la producción de oro, cobre y zinc ha crecido a tasas promedio de 18%, 10% y 6% respectivamente durante el período 1994 y 2004.

Entre el 1995 y el 2004 la tasa de crecimiento promedio del Producto Bruto Interno (PBI) del sector minero fue 12%, bastante mayor al promedio nacional de 3,3%. El PBI del sector minero creció alrededor de 5,3% en el 2004. La tasa de PBI minero ha sido positiva desde 1995.

Este crecimiento minero se ha alcanzado gracias al potencial geológico del país y a un clima de inversión propicio. Actualmente, invierten en el Perú empresas mundialmente líderes en la producción minera como Noranda, BHP-Billiton, Teca- Cominco, Barrick Gold, Newmont, Phelps Dogde, Grupo México, Mitsui, Shougang. Las mismas que han desarrollado minas de clase mundial como Yanacocha, Antamina y Pierina.

Tabla N° 6

Perú: Posición de Producción Minera -2004		
	Mundial	Latinoamericana
Cobre	3	2
Oro	6	1
Zinc	3	1
Plata	2	2
Plomo	4	1
Estaño	3	1
Hierro	17	5
Molibdeno	4	2
Bismuto	3	1
Selenio	8	2
Teluro	3	1
Indio	8	1

Fuente: Anuario 2004 - Ministerio de Energía y Minas

Tabla N° 7

PRODUCCION MINERA METALICA DE CADMIO (TMF) - 2005													
EMPRESA MINERA	2005												
	ENE.	FEB.	MAR.	ABR.	MAY.	JUN.	JUL.	AGO.	SEPT.	OCT.	NOV.	DIC.	TOTAL
REFINACION	45	42	46	44	44	44	18	38	39	41	41	36	481
GRAN Y MEDIANA MINERIA	45	42	46	44	44	44	18	38	39	41	41	36	481
SOCIEDAD MINERA REFINERIA DE ZINC CAJAMARQUILLA S.A.	30	29	31	30	31	31	7	29	30	31	31	29	339
DOE RUN PERU S.R.L.	15	13	15	14	13	13	11	9	9	10	10	7	142

Fuente: Dirección General De Minera – PDM – Estadística Minera

Tabla N° 8

PRODUCCION MINERA METALICA DE CADMIO (TMF) - 2006							
GRAN Y MEDIANA MINERIA	2006						
	ENE.	FEB.	MAR.	ABR.	MAY.	JUN.	TOTAL
VOTORANTIM METAIS - CAJAMARQUILLA S.A.	30	26	31	30	30	30	177
DOE RUN PERU S.R.L.	4	0	3	8	7	10	32

Fuente: Dirección General De Minera – PDM – Estadística Minera

Tabla N° 9

PRODUCCION MINERA METALICA DE CADMIO (TMF) – 2001 - 2005					
GRAN Y MEDIANA MINERIA	2001	2002	2003	2004	2005
SOCIEDAD MINERA REFINERIA DE ZINC CAJAMARQUILLA S.A.	316	247	327	371	339
DOE RUN PERU S.R.L.	169	175	202	161	142

Fuente: Dirección General De Minera - PDM – Estadística Minera

Producción Mundial de Cadmio

El cadmio se encuentra en casi todas las menas polimetálicas, en la flotación selectiva el cadmio acompaña al metal primario y pasa como un componente de los concentrados correspondientes.

En los tratamientos de los concentrados de Zn y Pb, el cadmio se acumula en los productos intermedios y residuos filtrados, los cuales forman el material inicial para la producción del metal, así el volumen de la producción de cadmio es una función del Zn, Pb y parcialmente Cu, dependiendo directamente de la cantidad de menas polimetálicas tratadas o trabajadas.

Antes de la primera guerra mundial el cadmio fue obtenido principalmente como un sub-producto extraído del polvo azul, producido durante la destilación del zinc.

La producción del cadmio se inició primero en la Selcía Alta desde 1852 hasta 1871, obteniendo 100 kg/año en forma constante, a partir del año 1871-1872 hubo un notable incremento en la producción de cadmio en Alemania, puesto que la producción alcanzó 710 kg/año, en 1874 y 1897 en Alemania se incrementó la producción entre 10.7 y 15.5 TM/año

En 1913 también en Alemania alcanzó la producción de 37 TM/año.

Es a partir del periodo comprendido entre la primera y la segunda guerra mundial que se incrementa la producción del cadmio, debido al desarrollo alcanzado en la producción del zinc por el método Hidrometalúrgico, en la que el cadmio es producido por éste método (purificación de la solución de $ZnSO_4$, residuo filtrado de Cu- Cd).

En 1938 en Alemania se alcanzó la producción de 434 TM/año, por lo cual desde 1913 y 1938, es decir durante 25 años la producción se incrementó en 12 veces.

En 1907, los E.E.U.U de Norte América, inicia la producción de cadmio, obteniendo 6.0 TM, en 1923 la producción fue de 25.0 tm, pero 1.5 TM menos que la producción de Alemania en el mismo año. Entre el periodod de la primera y la segunda guerra mundial la producción de cadmio en los E.E.U.U superó considerablemente a la producción de Alemania.

En 1928 alrededor del 75% de todo el cadmio producido fue obtenido a partir de los residuos de Cu-Cd procedentes de las plantas electrolíticas.

En 1930 se agudiza la producción de cadmio en los países capitalistas, lo cual coincide con el descubrimiento y desarrollo del proceso hidrometalúrgico para la producción del zinc.

En 1929 y 1938 la producción de cadmio en E.E.U.U fue de 1,120 TM y 1,850 TM respectivamente como metal y en forma de compuestos; en 25 años (1913 y 1938) se incrementó en 74 veces y excedió por más de 4 veces la producción de Alemania.

En los años de la segunda guerra mundial la producción de cadmio en U.S.A Había continuado aumentando, así en 1940 la producción fue de 2,792 TM, alcanzando el 70% de la producción mundial.

Los E.E.U.U no solamente trataba sus propias materias primas sino también los procedentes de México, a partir de 1941 comienza a importar materia prima de África Sur Oeste, que inicialmente había sido tratado en Alemania hasta 1937 y en Bélgica en 1938 y 1939.

La producción mundial del cadmio no solo depende de la cantidad de zinc producido sino del método de producción del zinc.

El aumento de la producción de cadmio en U.S.A, se explica por el hecho de poseer depósitos de zinc en tres estados con alto contenido de cadmio, además en ese país el cadmio se extrae de los polvos procedentes de fundición de plomo.

A partir de 1957 más del 43% de cadmio producido en la U.S.A , dependía de material importado.

Los materiales que contienen cadmio eran inicialmente importados principalmente de México, Canadá y Perú, actualmente existen refinarías de zinc en Mexico, Canadá, Perú y Brasil que tratan los residuos de la purificación del $ZnSO_4$ es decir los queques Cu- Cd para obtener cadmio metálico.

El desarrollo tecnológico alcanzado por los E.E.U.U permite a este país importar cadmio metálico de países como México, Canadá, Japón, Italia, Noruega, y Australia. Inglaterra también importa este metal, tal es así que en

1953 su demanda era de 631.6 TM y su producción de 159.0 TM, en 1954 su demanda fue de 789.0 TM y su producción de 131.0 TM por lo tanto importó 272.8 TM de cadmio metálico del Canadá, 191.8 TM de Australia, 187.5 TM de E.E.U.U y 89.8 TM de Bélgica.

El consumo mundial del cadmio ésta orientado básicamente a los países desarrollados como los E.E.U.U, Alemania, Inglaterra, Japón, Canadá entre otros.

La producción y consumo de cadmio ha crecido considerablemente en los recientes años, la tecnología de extracción del metal a partir de la materia prima está cada vez en avance de lograr un metal de alta pureza.

Los tipos de materiales de cadmio utilizados en la producción están siendo incrementados y nuevas plantas de cadmio están siendo puestas en operación, casi todas las plantas electrolíticas de zinc en E.E.U.U, Canadá, Austria, Japón, Italia tienen plantas de cadmio. En la última década las plantas de cadmio han sido construido en la mayoría de las plantas establecidas tales como NOSSA en Italia, Holvezi, Congo Belga; en el Perú inicialmente fue Cerro de Pasco Corporación, luego Centro Min Perú que actualmente es Doe Run Perú y Minero Perú desde 1981 que actualmente es Sociedad Minera Refinería de Zinc-Cajamarquilla.

La producción de cadmio en la Refinería de Zinc en Cajamarquilla es tratada en un circuito desde lixiviación del queque Cu-Cd hasta obtener cadmio metálico, también existen plantas de cadmio en muchas plantas Hidrometalúrgicas y electrolíticas de Cu, como el de Kananga y Lubimbachi en el Congo en sus respectivas fundiciones de Cu, igual sucede en U.R.S.S

Los E.E.U.U es el mayor consumidor del cadmio en el mundo tal es así que el 25% de su producción lo utiliza para la manufactura de aleaciones de rodamientos, el 70% en galvanotecnia, 5% a 10% en pigmentos y la industria química, o sea su requerimiento lo satisface a través de su propia producción , la diferencia de su requerimiento lo importa de México, Canadá y otros países. El consumo de cadmio en los países Europeos supera en 10% -15% de su producción, por lo que se ven obligados a importar de Austria, Canadá y del sur oeste de Africa. El consumo de cadmio en Inglaterra equivale al 10% de

la producción mundial, su demanda lo importa de Austria. Francia; consume el 15% de la producción mundial, su demanda lo satisface importando de Bélgica y de otros países productores de cadmio.

Producción Metalúrgica Mundial

Ya se ha indicado que el cadmio no se obtiene a partir de minerales específicos, sino como coproducto de la metalurgia extractiva del zinc y otros metales como cobre y plomo. Por ello, las estadísticas de producción se refieren exclusivamente a la de metal primario, que en 1998 descendió respecto al año anterior en un 4,1 %.

Tabla N° 10 PRODUCCION MUNDIAL DE CADMIO REFINADO PRIMARIO (t)

	1994	1995	1996	1997	1998
Bélgica	1556	1710	1580	1420	1318
Alemania	1145	1145	1145	1145	1020
Países Bajos	307	704	603	718	739
Finlandia	580	534	645	490	520
Reino Unido	469	549	537	455	sd
España	387	397	307	334	196
Italia	475	308	296	287	sd
Francia	6	-	-	-	-
<i>Subtotal UE</i>	<i>4925</i>	<i>5347</i>	<i>5113</i>	<i>4849</i>	<i>4500</i>
México	1146	1179	784	784	780
Perú	507	423	550	562	132
Brasil y Argnetina	189	187	172	180	sd
<i>Subt. Iberoamérica</i>	<i>1842</i>	<i>1789</i>	<i>1506</i>	<i>1526</i>	<i>sd</i>
Japón	2614	2652	2357	2373	2342
Canadá	2173	2349	2832	3083	2313
China	1282	1533	1567	1982	1982
Kazakhstan	1097	794	359	819	1302
Estados Unidos	1011	1266	1238	1179	1030
Corea del Sur	905	908	930	930	930
Rusia	582	670	730	750	750
Australia	910	842	639	633	585
Otros (1)	1891	1627	1642	1970	sd
TOTAL	19232	19777	18913	20094	19263

Fuente: world Min. Statisti.,Metals & Min, Ann ; Min. Comm. Summ.

Unos 29 países producen cadmio refinado, estimándose la capacidad instalada de refino en el mundo occidental en 27000 t/a, de las que el 42,5% se encuentra en Europa, el 19% en Japón, el 11% en Estados Unidos, el 8% en Iberoamérica, el 7,5% en Australia, el 7% en Canadá y el 5,5% en otros.

En la Unión Europea (UE) lo obtiene de Bélgica; que es el mayor productor comunitario; Unión Miniere, en Olen, Alemania, Finlandia (Outkumpu Oy), Países Bajos (Budelco, filial de Pasmenco, Budel), Italia, Reino Unido (Britannia Refined Metals, filial de MIM Holdings, en Avonmouth) y España (AZSA), en sus operaciones de metalurgia extractiva de zinc. En conjunto, la UE viene aportando el 26% a 27% de la oferta mundial.

En México, la mina Charcas (San Luis de Potosí, del grupo Industrial Minera México) aporta la mayor parte de la producción, seguida por San Martín (Zacatecas), del mismo grupo. El metal refinado se obtiene en las refinerías de Peñoles en Torreón y de Electrolisis del Zinc (Industrial Minera) en San Luis de Potosí.

En Estados Unidos, donde dos productores de zinc lo extraen, el Illinois y Tennessee, Interational Metals Reclamation Co. (INMETCO, filial del canadiense INCO), dispone desde 1996 de una planta de reciclado de pilas usadas de NiCd en Eilwood City (Pensilvania), con capacidad de tratamiento de 10kt/a de pilas, recuperando cadmio con una pureza de 99,95% (grado standard); otros recicladores de Cd a partir de pilas usadas son la francesa SNAM, la sueca SAFT y la japonesa BAJ.

Las perspectivas de la ICA (Internacional Cadmium Association) estima que en el año 2002 la demanda de cadmio por el sector de baterías de Ni-Cd podría suponer el 75% del consumo total, con fuerte crecimiento sobre todo en el segmento de telecomunicaciones, que podría requerir 2 kt/a. El desarrollo y comercialización de células solares a base del telurio, en combinación con acumuladores de NiCd para almacenamiento de la energía producida, pudiera significar en un futuro próximo una demanda del orden de 5kt/a. Sin embargo, estas expectativas pudieran verse seriamente amenazadas si prospera una reciente directiva de la Comisión Europea que en caso de ser aprobada,

prohibiría el uso total de baterías de Ni-Cd en el ámbito de la UE a partir de 2008.

Precios

Cerca del 95% de la producción mundial de cadmio se comercializa mediante contratos a largo plazo, representando las ventas spot el 5% restante. Los precios publicados por revistas especializadas como Metal Bulletin, Metals Week y otras, se refieren a precios en el mercado libre o spot, por lo que no reflejan el precio real de todas las transacciones efectuadas, sin embargo son utilizados como referencia a la hora de ajustar los contratos a largo.

Los precios del cadmio han mostrado siempre una gran volatilidad, por su carácter de coproducto con una oferta inelástica dependiente de la producción metalurgia de zinc, y con demanda sometida a fuertes restricciones de uso por su consideración de metal tóxico.

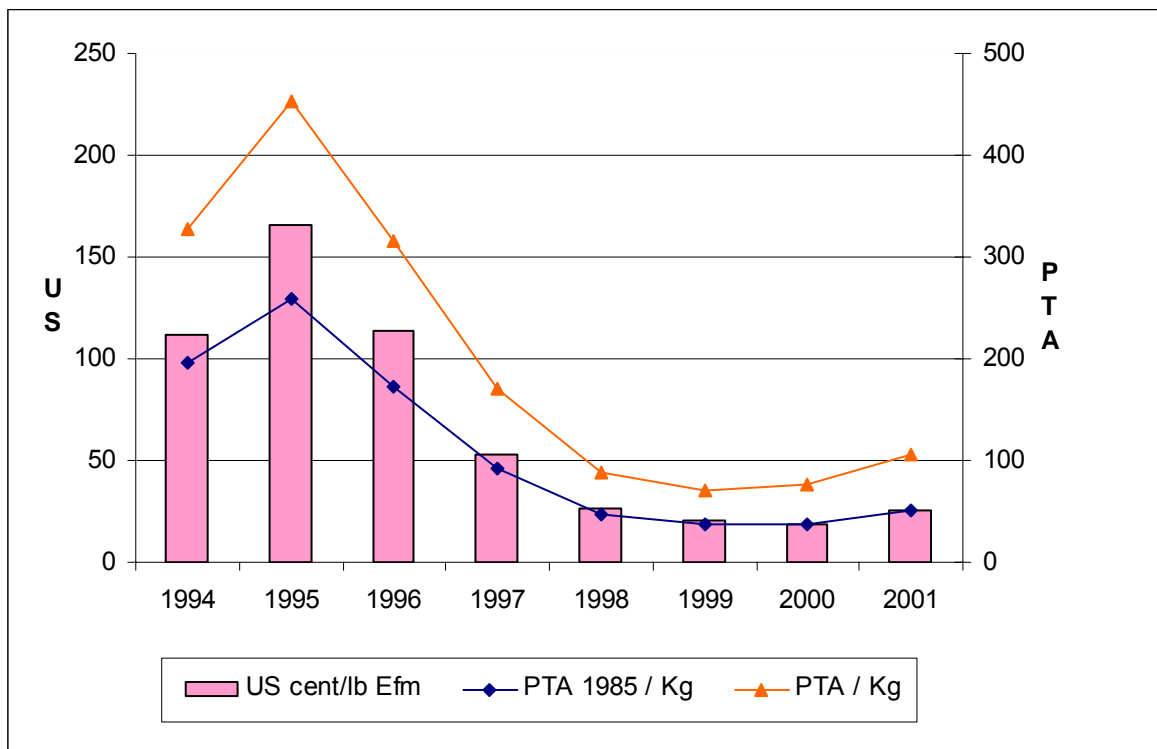
El mercado de cadmio continuo deprimido durante el año 2000, y las ventas de 329,2 t del stockpile norteamericano a 0,07-0,11 \$/lb y la propuesta de prohibición por la UE del uso de baterías de Ni-Cd en vehículos de propulsión eléctrica, anunciada en mayo, no contribuyeron precisamente a mejorar la situación. Según Metal Bulletin, durante los cinco primeros meses del año los precios de la calidad extra 99,99% cadmio se mantuvieron de 0,15-0,20 \$/lb, subiendo de 0,18-0,23 en junio, nivel en el que se mantuvo hasta fin de año, pero se registró alguna venta a 0,30 \$/lb. En cuanto a la calidad estándar (99,95%), se cotizó todo el año a 0,13-0,18, con ofertas de países del Este por debajo de 0,10-0,14 y algún repunte a 0,16-0,19 en julio. El precio medio anual descendió en 8% respecto a 1999.

2001 fue un año bastante más favorable, con cotizaciones en torno a 0,20-0,25 durante el primer trimestre para la calidad extra, que subió a 0,30-0,40 en Abril y a 0,50-0,55 en Mayo, para bajar a 0,40-0,50 en el último trimestre.

El precio medio anual ganó un 36.4% en relación al 2000.

GRAFICO N° 1 Cotización del Cadmio (MB,Efm)

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
US cent/lb Efm	111,5	165,38	113,3	52,83	26,52	20,67	19,01	25,94
PTA / Kg	327,77	453,72	315,41	171,11	87,28	71,24	75,72	106,33
PTA 1985 / Kg	195,42	258,36	172,84	92,05	46,08	36,76	37,63	51,46



Fuente: Metal Bulletin

Efectos del Cadmio en la Salud:

- Se encuentra en la naturaleza siempre combinados con el zinc, también como sub-productos de Zn, Pb y Cu
- La ingestión de cadmio por los seres humanos tiene lugar mayormente a través de la comida. Los alimentos que son ricos en cadmio pueden incrementar la concentración de cadmio en los humanos (patés, champiñones, mariscos, mejillones, cacao y algas secas).
- Exposición a niveles significativos cuando la gente fuma, el humo del tabaco transporta el cadmio a los pulmones, luego a la sangre y al resto del cuerpo.
- Cuando se aspira el cadmio este puede dañar severamente los pulmones, que incluso puede causar la muerte.
- El cadmio cuando se acumula en los riñones, causa daños en el mecanismo de filtración.

Efectos Ambientales del Cadmio

- En forma natural grandes cantidades de cadmio son liberados al ambiente, sobre 25.000 toneladas por año, la mitad de este cadmio es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas y algún cadmio a través de fuegos forestales y volcanes y el resto por actividades humanas, como la manufacturación.
- Las lombrices y otros animales son sensibles al envenenamiento por cadmio, pueden morir a bajas concentraciones y por lo tanto traen consecuencias en la estructura del suelo y amenazando todo el ecosistema.
- En el ecosistema acuático, puede acumularse en los mejillones, ostras, langostas y peces; los animales que comen o beben cadmio son afectados en su presión sanguínea, daño al hígado y daños al sistema nervioso

2.6 Motivo de Tesis

Durante mi permanencia en la Refinería de Zinc Cajamarquilla desde 1981 hasta 1995, primero como Supervisor en la División de Electrodeposición y posteriormente como Jefe de guardia en la División de Hidrometalurgia, Purificación y Cadmio; surgió mi inquietud e interés por la tecnología de obtención del cadmio y la posible optimización de su recuperación, inhibiendo los elementos perjudiciales que lo acompañan tales como : TI, Fe, Ni, Cu, Pb, etc, por la acción de un reactivo alternativo conocido como goma o cola, pero de menor precio cuyas características son similares a las de la gelatina, que se utiliza habitualmente en el proceso.

Si inhibimos estos elementos perjudiciales que acompañan al cadmio en la primera cementación con el reactivo goma de origen animal , podemos optimizar la recuperación del % de cadmio y la posibilidad de obviar el uso de otros reactivos en la etapa posterior de purificación del sulfato de cadmio.

Sucede que la planta de cadmio representa aproximadamente el 5% en extensión con relación a toda la Refinería de Zinc de Cajamarquilla sin embargo se realiza todo un proceso Hidrometalúrgico y Fusión hasta obtener cadmio metálico de alta pureza, partiendo de la materia prima de la purificación de $ZnSO_4$ que es el queque Cu-Cd. Actualmente el uso industrial del cadmio se va incrementando por sus múltiples propiedades para formar aleaciones, pigmentos y sales de gran importancia en el desarrollo industrial de un país. [1].[2],[3],[9],[10]

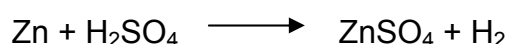
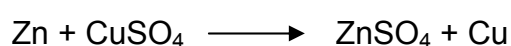
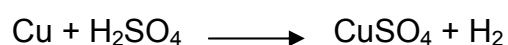
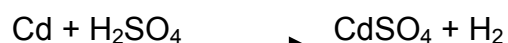
CAPITULO III PROCESO HIDROMETALURGICO EN LA OBTENCION DEL CADMIO

3.1 Disolución de la primera esponja

Tecnología

El objeto de la segunda lixiviación o disolución de la primera esponja es eliminar el Cu remanente. El Cu no fue posible precipitar en el proceso de lixiviación del queque Cu/Cd. En el proceso de disolución de la esponja además de obtener una solución rica en CdSO₄, nos permite eliminar impurezas en una primera etapa como son: As, Sb, Tl y Fe

Las siguientes reacciones ocurren durante la lixiviación de la primera esponja:



La disolución es un proceso unitario mediante la cual, la sustancia a disolver reacciona, con un disolvente llamado solvente para dar como resultado una nueva sustancia CdSO₄ que vendría a ser el soluto y que permanece en solución en un medio acuosa.

La disolución se diferencia de la lixiviación propiamente dicho, porque en una disolución se desea obtener toda o casi toda la sustancia en solución, en cambio en la lixiviación solamente se desea o se consigue poner en solución la parte útil o necesaria, ya sea de una mena o materia prima, para luego separarlo de la parte insoluble e inútil por operaciones posteriores.

La disolución de la esponja de cadmio, en el proceso de obtención de cadmio refinando en Cajamarquilla, se lleva a cabo en operaciones Batch y con agitación de la pulpa, más del 60% de la esponja lo constituye el cadmio y por la fuerte oxidación del cadmio, casi todo está oxidado y luego al final de la disolución se obtendrá CdSO₄ en solución acuosa.

La cantidad de H₂SO₄ empleado para llevar a cabo la disolución de la esponja, es una cantidad estequiométrica considerando solamente el contenido de Cd

y Zn de tal manera que permita al Cu permanecer en forma metálica, además la disolución del Cu contenido en la primera esponja es difícil y si consideramos que esta disolución es reductora por la presencia de H₂ naciente, parte del cual reacciona con el Sb y As formando (AsH₃) (Arsenammina) y el H₃Sb (Stibamina), los cuales son gases venenosos, por lo que las disoluciones deben ser realizadas en tanques herméticos y provistos de extractores de gases, en esta etapa en el caso que el Cu se encuentre en un rango $\geq 1,0$ mg /l se precipita utilizando polvo de zinc.

La marcha de la disolución se controla mediante el pH, concluido las reacciones el pH se estabiliza en 4,2, el tiempo de reacción es de 4 hrs y a una temperatura de ± 70 °C.

La tecnología básicamente consiste en disolver la esponja almacenada durante 8 a 24 Hrs, con el fin de favorecer la oxidación del cemento o esponja y permitir que la disolución sea eficiente.

La disolución se lleva a cabo alternativamente en dos reactores F 020 y F 021, la operación es como sigue:

En el reactor vacío y limpio se llena con agua hasta las 2/3 partes de la capacidad del reactor que es de 15 m³ y luego se adiciona H₂SO₄ hasta obtener una concentración de 200g /l que en peso es ± 3000 kg, se agrega agua para ajustar el volumen a 15 m³ (varia según la cantidad de cemento tratado).

Para obtener una solución de 200 g /l de concentración de cadmio al final de la disolución de la esponja hay que tratar en un reactor de 15 m³ de volumen útil.

$15,000 \times 200 = 3000$ kg con una esponja de 60 % de cadmio, se deben introducir 5000 kg de esponja.

H₂SO₄ necesario para obtener una solución aproximadamente de 200 g /l es de 2940 kg, se ajusta a 3000 kg (cálculo estequiométrico)

$$15000 \times 200 = 3000 \text{ kg (H}_2\text{SO}_4\text{)}$$

El reactor con las condiciones de carga de esponja y concentración de solución de H₂SO₄ se calentará eventualmente por inyección de vapor vivo, el vapor favorece una reacción rápida, también se reciclan residuos provenientes de lixiviaciones anteriores en un 10% del peso de la esponja a disolver

(5000kg), el reciclaje del residuo favorece la disolución del Cd. El reactor tiene un sistema de agitación mecánica, se agita hasta neutralizar a un pH = 5 - 6, se opera un ciclo de 10 disoluciones sucesivas antes de proceder la limpieza del reactor, las dos primeras y las dos últimas disoluciones son las más largas.

La limpieza del reactor se realiza con 5 a 6 m³ de solución de 175 a 200 g /l de ácido sulfúrico (acidez)

Los residuos varían de composición aproximadamente de 40 % de Cd y 10% Cu, el Cu se precipita con polvo de zinc (descobreado) cuando su contenido es ≥ 1.0 mg/l.

Diagrama de Pourbaix

Los estudios realizados en la planta de cadmio, en base a los diagramas de Pourbaix (Eh vs pH), de tal manera que podemos tener un mayor control de proceso y permitir la estabilidad de los compuestos líquidos o sólidos en determinados rangos de potencial E(v) y acidez pH, que también pueda permitir corregir problemas de recuperación por la contaminación del Níquel en el cadmio.

El estudio se realizó para observar el rango de potenciales con el cual se opera actualmente en las precipitaciones de esponja de cadmio, tanto en la primera y en la segunda y poder concluir el porque de la contaminación de cadmio refinado por el níquel.

Resultados de la medición de potenciales:

(Ver Gráfico N° 2)

Obtención de la Primera Esponja de Cadmio (tanque F001)

En la precipitación de la primera esponja de Cd con polvo de Zn, el pH medido fue en todo momento 1.8 y la temperatura de reacción de precipitación de la primera esponja de Cd fue de 46°C (reacción exotérmica)

Tabla N° 11

Prueba 1	
t (min)	V(voltios)
0	-0,0913
5	-0,0688
10	-0,0092
15	-0,0736
20	-0,1223
25	-0,1207
30	-0,1078
40	-0,0893
45	-0,0995
50	-0,1023

Tabla N° 12

Prueba 2	
t (min)	V(voltios)
0	-0,0870
5	-0,1071
10	-0,1270
15	-0,1004
20	-0,0781
25	-0,1355
30	-0,1278
40	-0,0931
45	-0,1135
50	-0,1292

Fuente Analisis de Pruebas Experimentales

Promedio de voltaje de las dos precipitaciones es: - 0.1028V

Obtención de la segunda esponja de cadmio (tanque F -045)

Los datos fueron tomados de cuatro precipitaciones de la segunda esponja de Cd, realizados en el tanque F045, la solución a precipitar provenía del tanque F-040 , por su alto contenido de níquel que podría contaminar la esponja de Cd, se adicionó gelatina en diferentes volúmenes de acuerdo a su contenido de níquel, promedio de un litro por cada 65mg/l de contenido.

Tabla 13

Prueba 1 Precipitación de Cd (tanque F-045) Condiciones: 47g/l Cd, 4 lts. de gelatina pH = 1.5 - 2.0, 250 mg/l de Ni		
t (min)	T (°C)	V (Voltios)
0	37	-0,0935
1	37	-0,1011
2	38	-0,1033
3	38	-0,1054
4	39	-0,1127
5	40	-0,1132

Sol. de salida: 7g/l Cd (tanque F-047)

Voltaje promedio: - 0.1049

Tabla 14

Prueba 2 Precipitación de Cd (tanque F-045) Condiciones: 47g/l Cd, 3.5 lts. de gelatina pH = 1.5 - 2.0		
t (min)	T (°C)	V (Voltios)
0	34	-0,0565
1	36	-0,0593
2	38	-0,0575
3	41	-0,0568
4	41	-0,0570
5	41	-0,0571

Sol. de salida: 7g/l Cd (tanque F-047)

Voltaje promedio: - 0.0574

Tabla 15

Prueba 3 Precipitación de Cd (tanque F-045) Condiciones: 50g/l Cd, 3.5 lts. de gelatina pH = 1.5		
t (min)	T (°C)	V (Voltios)
0,0	34	-0,0732
0,5	35	-0,0605
1,0	35	-0,0444
1,5	37	-0,0331
2,0	40	-0,0405
2,5	40	-0,0556

Sol. de salida : 6g/l Cd (tanque F-047)

Voltaje promedio: - 0.0512 voltios

Tabla 16

Prueba 4 Precipitación de Cd (tanque F-045) Condiciones: 50g/l Cd, 3 lts. de gelatina pH = 1.5		
t (min)	T (°C)	V (Voltios)
0,0	33	-0,0617
0,5	35	-0,0228
1,0	36	-0,0543
1,5	38	-0,1000
2,0	39	-0,0330
2,5	40	-0,0218

Sol. de salida : 6g/l Cd (tanque F-047)

Voltaje promedio: - 0.0339 voltios

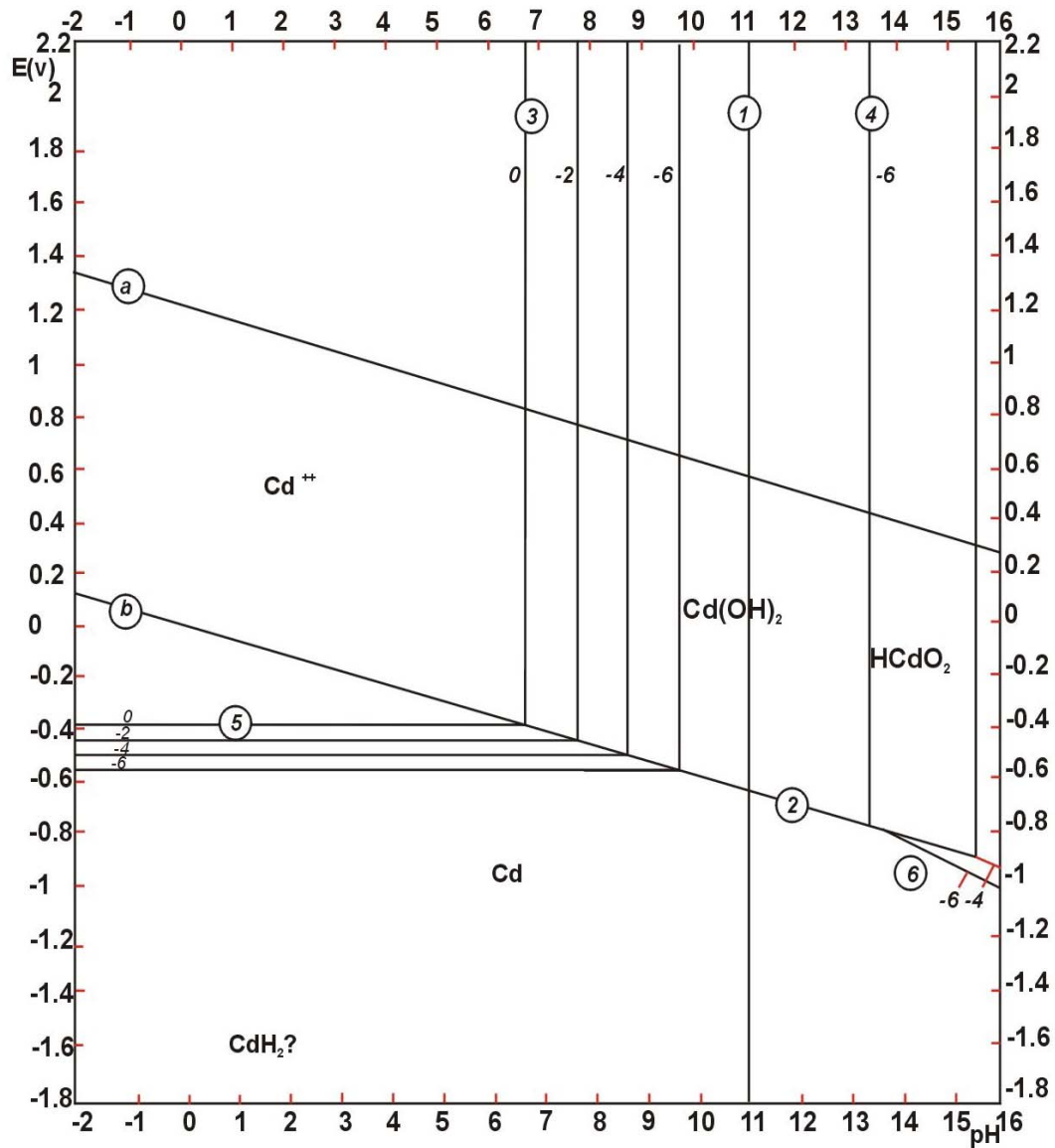
Conclusiones respecto a la medición de potenciales en la planta de cadmio:

De los datos de las tablas anteriores (tanques F-001, F-045), respecto a la cementación de la esponja de Cd, podemos concluir que efectivamente el cadmio precipita en medios reductores.

- Tanque F-001 el cadmio cementa a potenciales de: - 0.1028 voltios aproximadamente.
- Tanque F-045 el cadmio cementa a potenciales entre: - 0.0339 y - 0.1040 voltios.

El níquel se encuentra contaminando la esponja de cadmio en la precipitación de cadmio, este se podría evitar si se trabajará con potenciales sobre - 0.4voltios (según diagrama de Pourbaix : Gráfico 2)

GRAFICO N° 2 Diagrama de Equilibrio Potencial vs pH del Sistema Cadmio

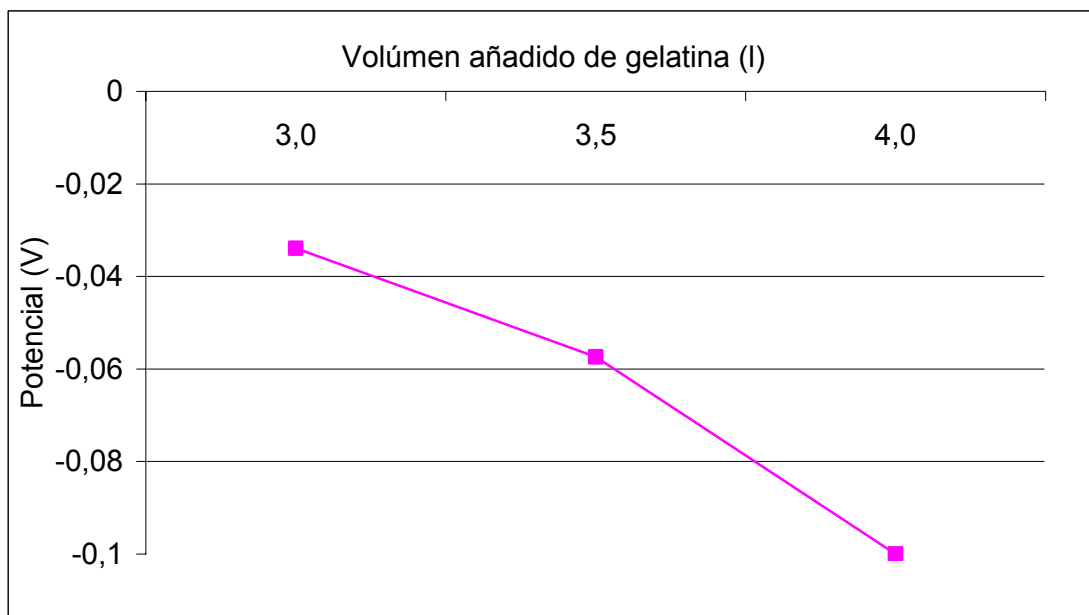


Se observa los límites de estabilidad del agua (a) y (b); en cuyo rango el Cd en solución debajo del límite inferior (b) el Cd precipita.

Fuente: E.Deltome and M. Pourbaix- Comportement Electrochimique du Cadmium

GRAFICO N° 3 Potencial de Celda vs cantidad de Gelatina añadida a la Solución CdSO₄

Potencial (V)	3,0	3,5	4,0
Volumen añadido de Gelatina (l)	-0,0339	-0,0574	-0,1



Se observa que a mayor volumen de gelatina añadida a la solución, el voltaje de celda se hace más negativo, luego obtenemos un potencial ligeramente reductor que es el que se necesita para precipitar el cadmio.

Termodinámica

La termodinámica de este proceso es similar a lo que ocurre en la primera lixiviación (repulpado del queque Cu / Cd), puesto que la esponja de cadmio está constituido prácticamente por los óxidos de los metales presentes, en su mayor porcentaje por el cadmio y son disueltos por el H₂SO₄ en solución; por

lo tanto la formación de los sulfatos y su disolución son reacciones exotérmicas, factibles y cuantitativas.

Los conceptos básicos de la termodinámica, nos dicen que según la segunda Ley de la termodinámica.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S$$

Un proceso se realizará en forma espontánea si la $\Delta G^{\circ} < 0$, si $\Delta G^{\circ} > 0$ no se realizará en forma espontánea y si $\Delta G^{\circ} = 0$ estará en equilibrio termodinámico, es decir será reversible.

También sabemos que en toda reacción química puede producir o absorber calor según los cuales se puede decir que son reacciones exotérmicas o endotérmicas.

El calor producido o absorbido se le considera como calor de reacción y está dada por $Q = \Delta H$, ΔH es la variación del contenido calorífico de la reacción.

Cuando Q es positivo (+) la reacción es exotérmica, Q es negativa (-) la reacción es endotérmica, también se usa otro criterio para determinar si una reacción química es posible o no, es el criterio de Dodge que se basa en la siguiente relación:

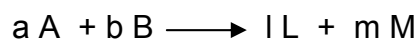
$$\log K = \frac{-\Delta G}{4,57 T}$$

Cuando $\log k$ difiere poco de cero (hasta ± 4) la reacción presenta equilibrio, cuando difiere grandemente de cero hay que analizar el signo de $\log K$ si es (+) es posible y si es (-) no es posible.

La constante de equilibrio K o Ley de equilibrio suministra una relación sencilla entre las actividades de las sustancias reaccionantes y de los productos resultantes.

Cuando se alcanza un equilibrio en una reacción química a una temperatura dada.

Sea la reacción química:



Tendremos:

$$K = \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b}$$

Ley de equilibrio:

$$K_e = \frac{C_L^l \times C_M^m}{C_A^a \times C_B^b}$$

Como en el proceso de lixiviación la finalidad es obtener el cadmio en solución como CdSO₄, aunque también se disuelven óxidos de otros metales (Cu, Fe, As, Tl, etc) es preciso controlar la solubilidad de CdSO₄ y no permitir su precipitación, porque podría ser separado perjudicando la eficiencia del proceso.

Análisis del proceso de lixiviación:

Cuando las moléculas unidas por valencia polar de una sustancia se disuelven en soluciones acuosas, por ejemplo: Las cargas de cada molécula se separan para quedar libres e independientes, estando tan solo supeditadas a la atracción de los átomos o radicales de cargas opuestas.

Las partes cargadas de una molécula se llaman iones y al fenómeno de su separación se llama ionización y la ionización es función de la temperatura y concentración del soluto.

La solubilidad de una sustancia está regida por su constante de producto de solubilidad, es decir mediante el cual se puede hacer cálculos cuantitativos de solubilidad y concentraciones iónicas, entre las cuales existe una relación muy estrecha.

Estequiometría

El análisis de una muestra de la esponja de cadmio arrojó el siguiente resultado:

Elementos	Cd	Zn	Cu	Fe	Tl	Ni
%	50	12	3	1	1	-

Tomando en cuenta el consumo de H_2SO_4 por cada unidad de elemento metálico presente:

$$\text{Cd} : \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{Cd}} = \frac{98}{112,4} = 0,87$$

$$\text{Zn} : \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{Zn}} = \frac{98}{65,4} = 1,49$$

$$\text{Cu} : \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{Cu}} = \frac{98}{63,5} = 1,54$$

$$\text{Fe} : \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{Fe}} = \frac{98}{56} = 1,75$$

$$\text{TI} : \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{TI}} = \frac{98}{204,4} = 0,48$$

Podemos calcular el consumo teórico del H_2SO_4 en el proceso unitario de la disolución de 5000 kg de esponja de cadmio.

$$\text{Cd} : 5000 \times 0,50 = 2,500 \times 0,87 = 2175,0$$

$$\text{Zn} : 5000 \times 0,12 = 600 \times 1,49 = 894,0$$

$$\text{Cu} : 5000 \times 0,03 = 150 \times 1,54 = 231,0$$

$$\text{Fe} : 5000 \times 0,01 = 50 \times 1,75 = 87,5$$

$$\text{TI} : 5000 \times 0,01 = 50 \times 0,48 = 24,0$$

Total H_2SO_4 para un batch

$$5000 \text{ kg de esponja} \longrightarrow 3411,5 \text{ kg}$$

Si se disuelve con 15000 l se tendrá una concentración:

$$\frac{3411,5 \times 1000}{15000} = 227 \text{ g/l de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Cinética

A través de la termodinámica nos permite determinar las posibilidades y dirección de las reacciones químicas, pero no nos predice el tiempo en que se efectuarán dichas reacciones, por lo que es necesario utilizar la cinética química, la cual nos permitirá conocer el tiempo empleado en el tratamiento de un proceso unitario, el cual puede ser controlado.

Los factores que afectan a la cinética de un proceso en que intervienen sólidos y líquidos son: el tamaño de la partícula, naturaleza, movimiento o reposo, depósito, concentración de la solución, flujo, etc.

Asumiendo las consideraciones expuestas en cinética, podemos determinar los diferentes tiempos teóricos que se emplean en la disolución de la esponja de Cd de acuerdo a la relación siguiente:

$$Q = \frac{1}{2050 A_0} \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right)$$

Si la concentración del H_2SO_4 es

$$C_{A_0} = \frac{225}{98} = 2,3 \text{ mol-gr/l y las complejones}$$

$X_A = 94, 95, 96, 97$, obtenemos los tiempos (θ) tabulando en la tabla (1) y llevados al gráfico (1)

$$Q = \frac{1}{2,050 (2,3)} \left(\frac{0,94}{1 - 0,94} \right) = \frac{1}{4,7} \left(\frac{0,94}{0,06} \right) = 3,35 \text{ hrs}$$

3,35 hrs tiempo teórico de la disolución de la esponja de cadmio vs complejón del H_2SO_4 a concentración de 2.3 mol-gr /l

X_A	Hrs	Hrs	Minutos
97	6,87	6,0	52,0
96	5,10	5,0	6,0
95	4,04	4,0	2,4
94	3,35	3,0	21,0

Observando el cuadro concluimos que manteniendo un mayor tiempo la disolución, obtendremos una mayor complejión o % de neutralización del H_2SO_4 , produciéndose por consiguiente una mayor disolución de la esponja para nuestro caso, como la disolución se mantiene por 4 hrs, se habrá producido una complejión del +/- 95 % dejando como ácido libre la cantidad:

$$\begin{aligned}
 C_A &= C_{A0} (1 - X_A) = 2,3 (1 - 0,95) \\
 &= 0,115 \text{ mol-gr / l} \\
 C_A &= 0,115 \times 98 = 11,27 \text{ gr / l} \\
 C_A &= 11,27 \text{ gramo / l}
 \end{aligned}$$

3.2 Purificación posterior a la Lixiviación de la esponja de Cadmio

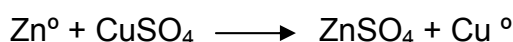
Tecnología

Esta operación tiene por objeto eliminar en lo más posible los iones de Cu^{++} de la solución cadmífera, y se limita en añadir de 5 a 10 kg de polvo de zinc diluido en agua, agitar la solución durante 1hr, dejar sedimentar la suspensión durante 8 hrs. y proceder a filtrar, la solución filtrada se almacena en una unidad con el objeto de separar el Fe y TI. El Cu^{++} en la solución purificada es < 0.5 mg/l, durante el proceso de disolución, como lo hemos expuesto anteriormente, se ha disuelto el Cd, Cu, Fe, TI, etc, pero como queremos obtener una esponja de cadmio libre de impurezas que vendrían a ser el Cu, Fe y TI, en su mayor parte, es necesario separarlos, por lo que es necesario el proceso de purificación.

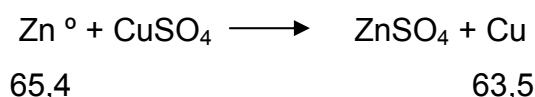
El proceso de purificación considerando como un proceso unitario más, es decir dentro de la Hidrometalurgia del cadmio, la purificación de las soluciones

se realiza independientemente de la precipitación o cementación de la esponja de cadmio, aunque ambos se realizan (Lixiviación y disolución) basados en los principios Físicos-Químicos de Oxidación-Reducción en unos casos y acompañados de insolubilidad en otros como el del Fe (OH)₃ y TI (OH), el proceso de purificación se realiza en Batch en una unidad diferente que la disolución y separación del Cu, la precipitación del Cu se lleva a cabo en el mismo tanque de disolución.

La reacción principal de la eliminación del Cu de la solución disuelta es:



La cantidad de polvo de zinc necesario, se determina según la cantidad de Cu en solución y después se relaciona con la reacción propuesta, por ejemplo si el Cu en solución es de 2,0 g /l.



$$\longrightarrow \text{Polvo de Zn necesario} = \frac{65,4 (2,0\text{g/l} \times 15,000 \text{ L})}{63,5}$$

Zn ^o polvo = 30,8 Kg

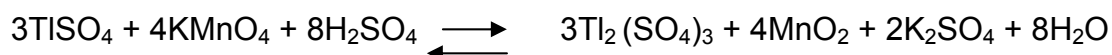
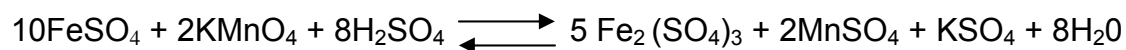
El polvo de Zn^o se añadirá lentamente, con agitación, después de 30 minutos, se analiza el Cu y según el resultado, se añadirá 10 Kg de polvo en exceso con intervalos de 10 o 15 minutos para precipitar cualquier Cu disuelto hasta obtener el rango de Cu en la solución purificada en el orden de 0.5 mg /l, evitar la sobre purificación que puede afectar la cementación de la esponja. Cuando el Cu < 0,5 mg /l, la solución filtrada de CdSO₄ libre de Cu, obtenida por disolución de la primera esponja, es purificada posteriormente con el fin de eliminar las impurezas principalmente TI y Fe. Además As y Sb, etc. La solución purificada libre de Cu se identifica hasta obtener un pH = 4,2 antes de iniciar el proceso, si el pH fuera menor, se añade CaO para estandarizar el pH a 4,2, el objeto de trabajar a este pH es porque el KMnO₄ tiene mayor actividad en un medio ligeramente ácido. Para oxidar el Fe de Ferroso a Fe

Férrico y Tl^+ a Tl^{+++} , en este proceso primero ocurre con el Fe (concluido), procede la oxidación del Tl.

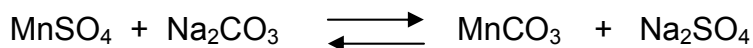
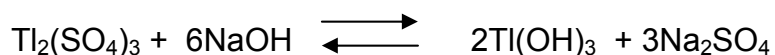
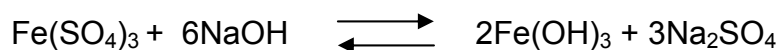
El mecanismo de oxidación es el siguiente:

Primero se añade $KMnO_4$ hasta que la solución tenga una coloración ligeramente violeta, lo que nos indicará una oxidación total del Fe^{++} a Fe^{+++} y por consiguiente la oxidación del Tl presente en solución, también el As. El cálculo de $KMnO_4$ necesario está indicado en la parte que corresponde a estequiometría.

Para que la eliminación sea eficiente, se utilizan otros reactivos como la cal (CaO) y NaOH que permiten la neutralización de la solución y obtener un pH = 5,2 que es un factor importante para eliminar las impurezas presentes, además un exceso de $CaCO_3$ permitirá que el Fe y Tl estén en su máxima valencia y por lo tanto se transforman de hidróxidos (precipitados), según las siguientes reacciones:



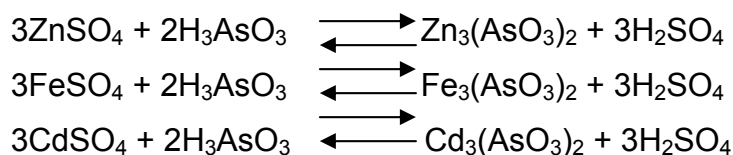
El Fe y Tl oxidados son precipitados como hidróxidos con la adición de los álcalis (NaOH) y el Mn con la adición del Na_2CO_3 de acuerdo a las siguientes reacciones:



Durante el proceso se logra precipitar el 90% del Tl contenido en la solución, lo que es suficiente para el proceso en general.

Normalmente se utiliza de 5 a 10 Kg de $KMnO_4$, 3,5 kg de NaOH y 3 Kg de Na_2CO_3 , la precipitación se realiza a un pH = 5,2 a 5,5.

Cabe notar que la precipitación del As y Sb a partir de soluciones complejas que contienen Zn, Fe, Cd como sulfatos, se lleva a cabo con la formación de compuestos químicos de As y Sb como trivalentes y pentavalentes como:



El H_2SO_4 formado es neutralizado con NaOH, por ésta razón el pH de la solución debe ser mantenido en 5.2 para evitar que el As y Sb se disuelvan, estas reacciones también explican el alto contenido de cadmio y zinc en el residuo TI y Fe, obtenido después de la purificación (pulpa obtenida).

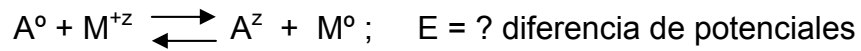
Termodinámica

Cuando un elemento experimenta un cambio en su número de valencia, se produce una oxidación o una reducción. Los átomos antes de combinarse con otros poseen un número de valencia igual a cero "0" (siendo eléctricamente neutros) y los átomos combinados tienen números de valencia distinto de cero (0).

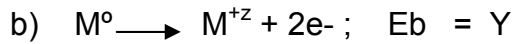
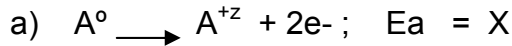
La formación de cualquier compuesto químico a partir de sus elementos sería un ejemplo de oxidación y reducción.

Sabemos que la oxidación es pérdida de electrones de lo que resulta un aumento algebraico del número de valencia y la reducción es la ganancia de electrones de la que resulta una disminución algebraica del número de valencia, por lo tanto se dice que un reductor cede electrones rápidamente y un oxidante toma rápidamente electrones.

La serie electromotriz ó electroquímica es una lista de voltaje que indican la fuerza reductora de moléculas, átomos ó iones colocados por orden según esa fuerza, cuánto más cercano al principio de ésta serie se encuentre un reductor, tanto más poderoso será, y tanto más débil será un oxidante conjugado. Esta serie sirve para predecir la extensión que alcanzará una reacción de oxidación-reducción dada, sea la reacción:



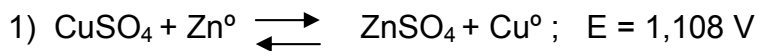
E, viene a ser la diferencia de dos procesos:



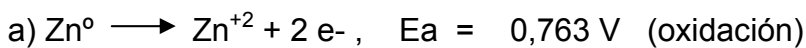
Por consiguiente, el voltaje o potencial de la reacción completa sería la diferencia de los voltajes de los procesos aislados, lo que es igual a: $E = X - Y$

Se ha determinado que si el voltaje correspondiente a la reacción fuera elevado "es decir que en la práctica significa, sea mayor de 0,1 V. Lo cual nos dice que la reacción se produce hasta completarse y si la F.e ó voltaje fuera bajo o sea menor a 0,1V la reacción casi no se produciría y si el voltaje se encuentra entre 0,1 y - 0,1 la reacción proseguirá hasta alcanzar un equilibrio, produciendo concentraciones comparables de ambos iones.

Según lo indicado las reacciones de purificación de las soluciones de lixiviación y disolución, que contienen Cu, Fe y TI en disolución, tendrán por voltaje el siguiente:



Como sabemos E es la diferencia de dos procesos



$$E = E_a - E_b = 0,763 - (-0,345) = 1,108 \text{ V}$$

Lo que certifica la posibilidad de la reacción, puesto que $E = 1,108 \text{ V}$ es elevado, o sea mayor que 0,1 V con lo que se concluye que: Cuando el zinc metálico es sumergido en solución que contiene el Cu en solución es disuelto y el Cu metálico es precipitado (cemento de Cu).

El valor del voltaje de una reacción está relacionado con la energía libre de ella; por lo tanto así se ha determinado los valores de E_a y E_b

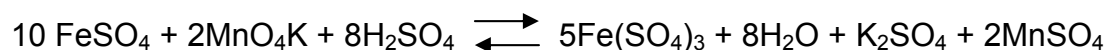
$$E_a = \frac{A G^0}{n F} = \frac{35,189}{2 \times 23,060} = 0,763 \text{ V}$$

$$A G^0 \quad - 15,912$$

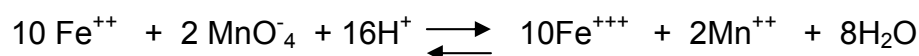
$$E_b = \frac{\quad}{n F} = \frac{\quad}{2 \times 23,060} = -0,345 \text{ V}$$

Lo mismo podríamos hacer para las reacciones de oxidación de Fe y TI en la solución de disolución de las esponjas después de separarlos el Cu por filtración y obtendremos los siguientes voltajes o potenciales.

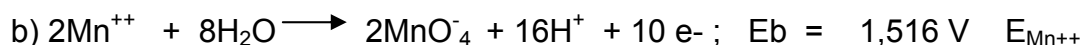
2) Para la reacción:



En su forma iónica:

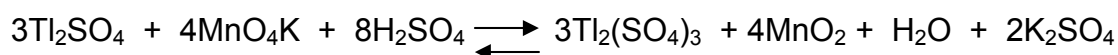


La diferencia de dos procesos:



$$\text{Luego } E = E_a - E_b = -0,771 \text{ V} - (-1,516 \text{ V}) = 0,745 \text{ V}$$

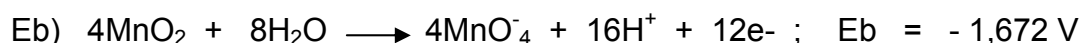
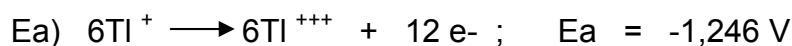
3) Para la reacción:



En su forma iónica:



La diferencia de dos procesos



$$\text{Luego } E = E_a - E_b = -1,246 - (-1,672) = 0,426 \text{ V}$$

Lo que certifica la posibilidad de las reacciones, puesto que $E = 0,745 \text{ V}$ y

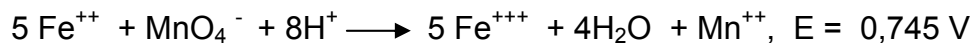
$E = 0,426 \text{ V}$ para las reacciones respectivas son elevadas o sea mayores a 0.1 V con lo que se concluye, también que: el Fe y el TI son oxidados en presencia del KMnO_4 ; primero se oxida el Fe por su mayor potencial de oxidación y luego el TI, el valor del voltaje de las reacciones han sido determinados por sus energías libres a 298° K .

Por lo tanto las reacciones de Oxidación – Reducción propuestas pueden ser explicados físicamente de la siguiente forma:

1) Para $Zn^0 + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu^0$; $E = 1,108 V$

Como el potencial del electrodo del Zn metálico (Zn^0) y sus iones Zn^{++} , $E = 0,763 V$ es mayor que el potencial de electrodo del Cu metálico (Cu^0) y sus iones Cu^{++} $E = - 0,345V$; se producirá una migración de electrones del Zn metálico al disolverse (oxidarse) que serán consumidos por los iones Cu^{++} produciendo su precipitación (reducción) como Cu^0 .

Para la reacción:



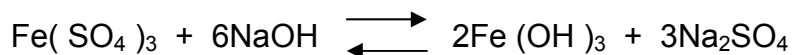
Como el potencial de electrodo de los iones Fe^{++} y Fe^{+++} ($E = - 0,771 V$) es mayor que el potencial de electrodo de los iones MnO_4^- y Mn^{++} ($E = - 1,516 V$) se producirá una migración de electrones de los iones Fe^{++} al oxidarse a Fe^{+++} que serán consumidos por los iones MnO_4^- produciendo la reducción del Mn a Mn^{++} .

Para el $3TI + 2MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 3TI^{+++} + 2MnO_2 + 4H_2O$, $E = 0,426 V$

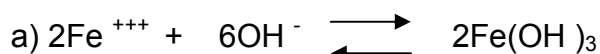
Como el potencial de electrodo de los iones TI^+ y TI^{+++} , ($E = - 1,246 V$) es mayor que el potencial de electrodo de los iones MnO_4^- y el MnO_2 ($E = - 1,672 V$) se producirá una migración de electrones de los iones TI^+ al oxidarse a TI^{+++} que serán consumidos por los iones MnO_4^- , produciéndose la reducción del Mn a Mn^{++} del MnO_2 .

Creemos la posibilidad de mejor explicación física, del transporte de electrones en cuánto la obtención de la segunda esponja de cadmio.

Los cálculos de obtención de las energías libres, las constantes de solubilidad y concentraciones de Fe^{+++} y TI^{+++} con relación del pH presente en la solución se han efectuado para la reacción:



En su forma iónica:

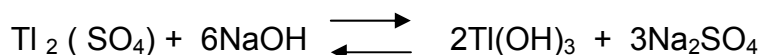


$$\Delta G^\circ = - 21,200 - 100,57 T$$

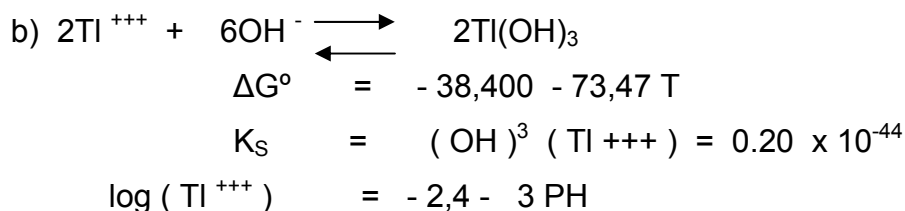
$$K_s = (OH^-)^3 (Fe^{+++}) = 0,25 \times 10^{-37}$$

$$\log (Fe^{+++}) = 4,4 - 3 PH$$

Para la reacción:



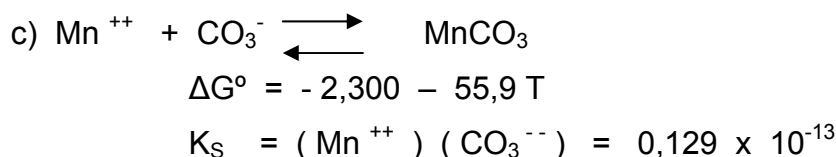
En su forma iónica:



Para la reacción:



En su forma iónica:



Las energías libres de las reacciones a, b y c indican que son factibles de izquierda a derecha a cualquier temperatura, siendo más fuerte a mayor temperatura, por ser siempre su valor negativo.

Las constantes de solubilidad indican que los hidróxidos de Fe y Ti, así como el MnCO_3 son casi insolubles a 25°C , produciéndose totalmente su precipitación, los logaritmos de las concentraciones de los iones Fe y Ti, en función del pH, nos indica que a un pH alto, o sea alcalino, no es posible la presencia de dichos iones, produciéndose su precipitación como hidróxidos. Es por esto que la precipitación del Fe y Ti se realiza a un pH entre 5,2 - 5,5

Estequiometria

Considerando el análisis de la esponja de cadmio

Elementos	Cd	Zn	Cu	Fe	Ti	Ni
%	50	12	3	1	1	-

Tenemos: Cu : $5,000 \times 0,03 = 150 \text{ Kg}$
 Fe : $5,000 \times 0,01 = 50 \text{ Kg}$
 TI : $5,000 \times 0,01 = 50 \text{ Kg}$

Tomando en cuenta los 150 Kg de Cu presente en la esponja a lixiviar se tiene que calcular el Zn necesario para precipitar el Cu y Zn^o metálico para precipitar una unidad de Cu, Fe y TI

$$\text{Cu} = \frac{65,4}{63,5} = 1,028 \text{ y precipitar } 150 \text{ Kg} = 1,028 \times 150 = 154 \text{ kg}$$

Podemos calcular el consumo teórico necesario de Zn^o metálico, KMnO₄, NaOH y NaCO₃, para precipitar el Cu, Fe, TI respectivamente.

- Zn^o metálico para precipitar 150 Kg de Cu:

$$\text{Cu} = 1,028 \times 150 = 154 \text{ Kg de Zn}^{\circ} \text{ metálico necesario.}$$

- KMnO₄ para oxidar una unidad de Fe :

$$\text{Fe} = \frac{158}{55,8} = 2,831 \text{ y para oxidar } 50 \text{ Kg que existen en la esponja}$$

$$2,831 \times 50 = 141,55$$

- KMnO₄ para oxidar una unidad de TI

$$\text{TI} = \frac{158}{204,8} = 0,771 \text{ para oxidar } 50 \text{ Kg que existen en la esponja}$$

$$0,771 \times 50 = 38,55 \text{ Kg}$$

Total KMnO₄ para oxidar el Fe y TI, existente en la esponja

$$141,55 + 38,55 = 180,1 \text{ Kg}$$

- NaOH para precipitar una unidad de Fe

$$\frac{6 \times 40}{55,8} = 4,301 \text{ y para precipitar los } 50 \text{ Kg}$$

$$50 \times 4,301 = 215 \text{ Kg}$$

- NaOH para precipitar una unidad de TI

$$\frac{6 \times 40}{204,8} = 1,171 \text{ y para precipitar los } 50 \text{ Kg}$$

$$50 \times 1,171 = 58,55 \text{ Kg}$$

Total NaOH para precipitar el Fe y TI

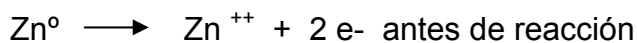
$$215 + 58,55 = 273,55 \text{ Kg}$$

Si en 180,1 Kg de KMnO_4 hay 7,45 Kg de Mn y como para precipitar una unidad de Mn se necesita $\frac{106}{55} = 1,927$ unidades de Na_2CO_3 , para precipitar

7,45 Kg de Mn como MnSO_4 se necesitaran $7,45 \times 1,927 = 14,356$ Kg de Na_2CO_3

Cinética

En el proceso de purificación de las soluciones de lixiviación y disolución tratados, para separar el Cu en solución, se utiliza el Zn^0 metálico, por lo tanto el tiempo que demora este proceso estará prácticamente supeditado al tiempo de disolución del zinc metálico



$\text{Cu}^{++} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^0$, que es sumamente violenta por tratarse de una reacción iónica.

Tomamos la relación siguiente:

$$Q = -C \int_0^{X_{A0}} \frac{dX_A}{r_A} \quad \text{y} \quad r_A = K C_{A0}^n$$

Como el zinc metálico, de forma esférica, se va disolviendo de la superficie al centro, el proceso se puede medir por la variable $R_0 - R$ (siendo R_0 radio inicial y el R radio del residuo); siendo $n = 0$ deducimos que :

$$X_A = \frac{R_0 - R}{R_0}, \text{ luego } dX_A = \frac{-dR}{R_0} \text{ y } \frac{C}{A_0} = R_0 \quad r_A = K$$

entonces

R_0

R_0

$$Q = -R_0 \int_0^{\infty} - \frac{dR}{R_0 K} = \frac{1}{K} \int_0^{\infty} dR = \frac{1}{K} (R) \Big|_0^{\infty}$$

$$Q = \frac{R_0}{K}$$

Siendo K una cantidad constante, el tiempo (Q) será función del radio inicial (R_0).

Como el proceso en estudio utiliza zinc metálico en forma de polvo, el tiempo de disolución será casi instantáneo, ya que el radio inicial de las partículas esféricas del zinc metálico es sumamente pequeño; por lo tanto los procesos de purificación duran muy poco tiempo, son casi instantáneos. Lo suficiente para cargar el polvo de zinc y agitar la pulpa unos instantes.

Las otras reacciones del proceso de purificación, en la solución de la disolución de la esponja de cadmio para precipitar y separar el Fe y Tl, son iónicas, y como ya se ha dicho éstas se efectúan instantáneamente, pero se debe tener presente las siguientes consideraciones:

Los iones en disolución acuosa se mueven muy rápidamente, a velocidades que se miden en millas/segundo; sin embargo no se alejan mucho en un corto tiempo, porque encuentran una considerable resistencia en las moléculas de agua, con los cuales chocan continuamente. La velocidad neta del movimiento hacia el exterior del cristal (NaOH , KMnO_4 y Na_2CO_3) es pequeñísima midiéndose en mm /día, por ejemplo a esta migración tan lenta se denomina difusión.

La difusión es muy rápida en los gases, y lenta en los líquidos por lo que resulta que cuando un soluto entra en contacto con el solvente, las capas de líquido que en contacto con el cristal se saturan con mayor rapidez, pero el resto de la solución carece prácticamente del soluto disuelto, el solvente más externo, no saturado, quita, el soluto a la capa saturada; esta pérdida de soluto, es a su vez reemplazada rápidamente por una nueva porción de soluto, suministrado por el cristal.

La velocidad neta de disolución del soluto está dada por las velocidades de dos procesos.

- 1) El pasaje del soluto desde el cristal a las capas vecinas de líquido (que es realmente rápido; y
- 2) El pasaje del soluto desde esta capa, prácticamente saturada, a las capas exteriores pero que es muy lento.

Lógicamente no debe confiarse en que la difusión por sí sola sea suficiente como para que el soluto se distribuya uniformemente a través de una solución. La pulpa debe revolverse con éste, el soluto se transporta por convección desde una parte del recipiente hasta otra, con lo que se mezcla todo para constituir una solución homogénea y dar mayor oportunidad a que reaccionen los iones en la solución. Por esta razón es que la agitación acelera la disolución de un sólido y favorece las reacciones.

Para clasificar un equilibrio y establecer el número de variables independientes ó grados de libertad en una situación específica la regla de las fases es útil. Esto es: $\phi = C + P - 2$

ϕ = números de grados de libertad

C = número de componentes

P = número de fases

En el caso de purificación, el solvente es más que suficiente para disolver todo el soluto en el equilibrio, todo el soluto (NaOH, KMnO_4 y Na_2CO_3) esta en solución.

Hay entonces dos fases: el sólido y la solución. El número de componentes (tomando en forma independiente a cada uno), es tres y $\phi = 3$. Las variables son temperatura, presión y concentración de la solución .Todas son variables independientes, siendo la presión (1 atmósfera) y la concentración fijadas podemos hacer variar la temperatura y en nuestro caso es favorable, ya que así lo demuestran las energías libres de las reacciones de precipitación de Fe y TI

En resumen: La cinética del proceso de purificación de la solución de disolución de la esponja de cadmio, para separar el Fe y Tl es favorecida por la agitación de la solución y la elevación de la temperatura.

3.3 La Precipitación de la Segunda Esponja

Tecnología

EL proceso de la obtención de cadmio metálico en forma de esponja, en su segunda precipitación es un proceso unitario, uno de los más importantes en la obtención del cadmio refinado, por ser la fase final del tratamiento hidrometalúrgico, a que es sometido la materia prima del queque Cd / Cu resultado de la purificación del $ZnSO_4$.

En ésta etapa el cadmio se encuentra en solución y que la finalidad es precipitar el cadmio en forma de esponja mediante el uso de Zn^0 en polvo, el proceso de precipitación se realiza en forma de Batch ó en forma continuo, en el caso de cajamarquilla la operación es por Batch, lo cual para lograr una optima precipitación es necesario que la solución esté en completa agitación ó en el caso continuo la solución en circulación.

La densidad debe ser tan bajo como sea posible, a fin de que el $CdSO_4$ se encuentre completamente ionizado, además es necesario que la superficie del Zn^0 metálico expuesto a la solución sea mayor posible al fin de acelerar la velocidad de la reacción, se utiliza el polvo de Zn^0 de malla < 75 u

La solución de $CdSO_4$ se encuentra almacenada en un tanque, luego de un proceso previo de purificación.

La solución es bombeada a través de una bomba a una cuba de cementación, las precipitaciones se realizan siempre sobre un mismo volumen.

En Cajamarquilla se puede reproducir las mismas condiciones que en ARNAO, es decir $2,63\text{ m}^3$ a cementar en las mismas condiciones de acidez y concentración en cadmio para que la plasticidad de la esponja permanezca siempre constante, las concentración en cadmio adoptado y la más conveniente es de 50 g /L, según la concentración en Cd de la solución purificada, se añade más o menos agua de proceso para obtener, según la siguiente tabla los $2,63\text{ m}^3$ requeridos.

Tabla N° 17. Segunda Precipitación Cadmio Metálico

Concentración g/L Cd líquido tratado	Volumen en Lts líquido tomado	Volumen en Lts agua adicionada
100	1,315	1,315
105	1,252	1,378
110	1,195	1,435
115	1,143	1,487
120	1,095	1,535
125	1,052	1,578
130	1,012	1,618
135	974	1,656
140	934	1,696
145	906	1,724
150	877	1,753
155	849	1,781
160	822	1,808
165	797	1,833
170	774	1,856
175	751	1,879
180	730	1,900
185	711	1,912
190	692	1,938
195	674	1,956
200	657	1,973

Fuente: Manual de Operaciones Planta de Cadmio

Una vez el volumen completado a 2,63 m³, se añade 6 litros de H₂SO₄, a 0,8 % y agitar, lográndose una concentración de ácido 4g/l y acidez pH = 1,5 ; luego se añade 78 a 80 Kg de polvo de zinc diluido en agua en un recipiente

anexo y se alimenta a la cuba de cementación conteniendo 2,63 m³ de solución con agitación mecánica.

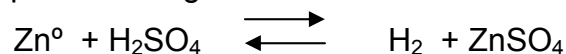
El polvo de zinc metálico es diluido en agitación a fin de que el zinc reaccione mejor con el CdSO₄; si se añadiera polvo en seco a la solución que contiene gran cantidad de CdSO₄, que es sumamente viscoso, se forman perdigones cuya superficie se cubre con esponja de cadmio quedando el interior sin reaccionar, el polvo adicionado es ligeramente superior al estequiométrico.

La adición se realiza en tres partes con intervalo de 1 minuto y luego de concluido la última adición agitar durante 5 minutos, la reacción es exotérmica 60 a 70 ° C

La reacción es:



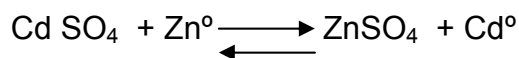
La acidificación permite la siguiente reacción:



Esta reacción permite la aceleración de la disposición del cadmio y a la vez acelerar la reacción y evitar la oxidación de la esponja de cadmio (4g/l), el H⁺ precipita el Cd o sea por la cual, se debe tener cuidado, puesto que el ambiente debe estar ventilados (ventiladores)

Termodinámica

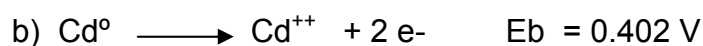
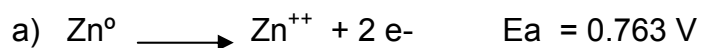
El estudio termodinámico de la reacción principal por el método de potencial de reducción.



En su forma iónica:



Como es la diferencia de dos procesos:



Luego la energía libre, log K y potencial de la reacción iónica general es:

$$\Delta G^\circ = 19,130 + 8,5 T \quad F \ 298 = 16,57 \text{ K cal /mol}$$

$$\text{Log K} = 12,2 = -\frac{\Delta F}{1,36} = -\frac{(-16,57)}{1,36} = 12,2$$

$$E = 0,763 - 0,402$$

$$E = 0,361 \text{ V}$$

Según estos resultados concluimos que:

La reacción de izquierda a la derecha por ser negativo, la energía libre, la temperatura de operación, la reacción es cuantitativa puesto que los log K difiere grandemente de cero y el potencial de la reacción es “elevada” o sea mayor que 0,1 V por lo que la reacción se produce hasta completarse.

La interpretación física de la reacción propuesta, en su forma iónica, se puede tentar su explicación haciendo las siguientes consideraciones:

Toda reacción espontánea tiende a su equilibrio; el potencial o voltaje está determinado por el número de e- (a mayor cantidad de e-, mayor voltaje, a menos o disminución de e-: menos o disminución de voltaje). Los e- fluyen de mayor a menor voltaje; y en la presente interpretación se hace abstracción de los iones H⁺.

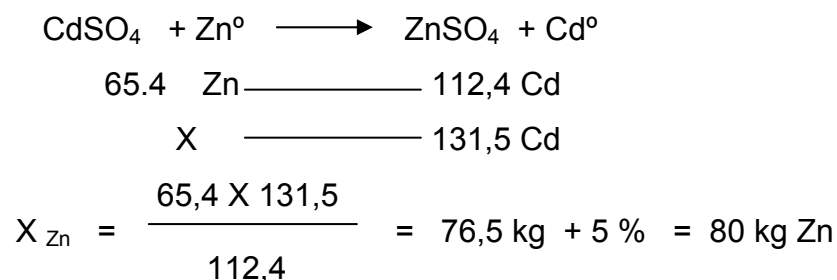
Estequiometria

Se tiene una solución de 2,63 m³

Concentración de cadmio de 50g/l, por lo que en 2,63 m³ habrá 2630 l, por regla de tres simple tendremos:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ l} \quad \text{-----} \quad 50\text{g de Cd} \\ 2630 \text{ l} \quad \text{-----} \quad X \text{ g de Cd} \\ X \text{ g de Cd} = 2630 \times 50 = 131,5 \text{ kg} \\ \text{Cd} = 131,5 \text{ en solución CdSO}_4 \end{array}$$

También sabemos que:



$X_{Zn} = 76,5$ kg (en polvo), normalmente se diluye 80 kg de zinc en polvo por cada precipitación para cada $2,63 \text{ m}^3$ de solución de CdSO_4 con una concentración de 50g/l de cadmio.

$Zn = 80$ kg / precipitación

Cinética

Sabemos que $Q = R_0 / R$ relación que se utiliza en la purificación del Cd.

Sabemos que K es una constante, el tiempo Q será función del radio inicial (R_0) del Zn metálico en polvo de malla $< 75 \mu$, el tiempo de la reacción del $\text{SO}_4\text{Cd} + \text{Zn}^0$, será casi instantáneo, ya que el radio inicial de las partículas esféricas del Zn^0 es sumamente pequeño, por lo tanto, el proceso de precipitación dura poco tiempo (minutos), son casi instantáneas, es suficiente adicionar el polvo diluido y agitar unos instantes., por lo que no es práctico calcular el tiempo de duración de la reacción. [1],[2],[3],[12]

CAPITULO IV PRUEBAS EXPERIMENTALES DE INHIBICION DEL TALIO, NIQUEL Y FIERRO UTILIZANDO LA GOMA EN LA PRIMERA CEMENTACION DEL CADMIO

4.1. Primera Cementación

La precipitación de la primera esponja de cadmio se realizó en dos cubas con agitador F001 y F002, cuenta con una unidad de adición automática de polvo de zinc (programa según concentración del cadmio en la solución a tratar). El sistema de adición de polvo está formado por una tolva almacén (F005), un tornillo dosificador (F006) y un cono (F007), en la cual se mezcla el polvo de zinc con agua, la adición de polvo de zinc se opera por carga ("Batch").

Cada cuba de cementación se llena por turno hasta 2/3 de su capacidad, aproximadamente 65 m³. Las pruebas experimentales se realizaron simulando las condiciones de operación de la planta, las cuales garantizaron los resultados obtenidos.

Tabla N° 18

DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CADMIO							
Elementos Concentración	Cd g /l	Cu mg /l	Ni mg /l	Fe mg /l	Pb mg /l	Zn mg /l	Tl mg /l
1 p.p – Antes	19.97	----	148.26	---	----	----	---
1p.p– Después	1.04		103.5	----	----	---	---
1ra Esponja	73.71	0.27	0.2	----	----	7.31	---
Lixiviación	168.14	0.16	118.79	----	2.67	-----	6.88
II p.p –Antes	51.53	-----	33.64	----	----	-----	---
II P.P-Despues	11.34	-----	29.97	-----	-----	-----	---
Agotamiento	1.24	-----	---	-----	-----	-----	---
Cd refinado	99.99	6.66	58.82	4.0	13.36	7.64	13.20

Fuente :Reporte mensual planta de cadmio- Refinería de Zinc Cajamarquilla

Normalmente la solución de CdSO_4 se recepciona en el tanque F001 y la cementación se realiza en el tanque F002, la solución antes de trasvasar del F001 al F002, se ajusta la concentración de H_2SO_4 a más o menos de 3 a 4 g/l, se toma una muestra para determinar el contenido de cadmio, luego se trasvasa la solución exactamente 65 m^3 (2/3) de la capacidad del tanque de cementación. Se programa en forma automática la adición de polvo de zinc de acuerdo al contenido de cadmio en la solución (generalmente 20g/l), el agente reductor es el polvo de zinc. La cementación se facilita por la adición de H_2SO_4 que ayuda a la reacción del zinc que podría encontrarse en forma de óxido, el cadmio precipitado en forma de esponja es de color gris, el tiempo que demora la precipitación es aproximadamente de 2 a 3 horas después de la última descarga de polvo de zinc, se agita mas o menos durante 10 minutos y luego se interrumpe la agitación y se inicia la decantación de la esponja suspendida. Se toma una muestra de la solución y se analiza para determinar el contenido de cadmio que generalmente debe ser de 0.2 a 0.5 g/l; de ser mayor se le añade una cantidad extra de polvo de zinc. Después que se ha decantado completamente la esponja, se evacua la solución por la tubuladora superior de vaciado a través de una bomba, se almacena en un tanque y luego se evacua al circuito de lixiviación.

En el tanque F002 se realiza 3 cementaciones acumulativas y luego se evacua la esponja para su oxidación y su posterior tratamiento de disolución.

4.2 Reactivo Goma o Cola

La gelatina y cola ó goma son productos amorfos nitrogenados de residuos de animales, son insolubles en agua fría, pero se hinchan en ella y se disuelven al calentarlos, pertenecen a las sustancias albuminoides como colágeno de donde se obtiene la glutina a partir de la cual se obtiene la cola y gelatina.

El colágeno o sustancia productora de cola, es de procedencia animal y por una larga cocción con agua, son soluciones de cola, es decir todas las proporciones membranosas del cuerpo del animal y la oseina (sustancia orgánica de los huesos que queda después de tratar éstas con ácido diluido)

básicamente se obtiene a partir de desechos de cuernos, pieles, huesos, tendones, etc.

Las sustancias colágenos por cocción se transforman directamente en cola, a ellas pertenecen la cabeza de ternero, cartílagos, tendones, pieles, pellejos, pergamino, trozos de pieles sin cortar, residuos de pieles brutos secos, huesos, se diferencia de sustancias colágenos por su cantidad de fosfato de calcio.

La gelatina y la cola contienen glutina. La gelatina es de mayor pureza y gran facilidad de gelatinización de sus soluciones, en cambio la goma es de gran fuerza adherente, la diferencia de su fabricación no es determinante en sus efectos, el costo de la cola es menor que el de la gelatina.

La gelatina se fabrica con material seleccionado y la cola con residuos.

La composición química de la cola es compleja.

La goma de origen animal, como son proteínas, dan soluciones de coloidales que no cristalizan, en dichas soluciones las partículas de las sustancias permanecen en suspensión y están animadas de movimiento Browniano (Bombardeo ó choque con las partículas del medio dispersante). La forma de las partículas coloidales, que sumergidos en un medio idóneo no se difunden rápidamente en éste, como lo hacen los electrolitos en agua, sino que presentan el conocido fenómeno del hinchamiento (goma en agua) .

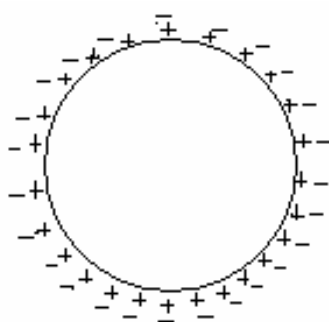
La intensidad de éste fenómeno es considerable en los coloides lineales a diferencia de los esferocoloides es precisamente a la forma de las partículas. La goma presenta partículas de forma esferoidal y en micelas, las partículas coloidales son macromoleculares sueltas.

La estabilidad de una dispersión coloidal está especialmente condicionado por los fenómenos que tiene lugar en las interfases entre fase dispersa y medio dispersante y en consecuencia por la extensión de la interfase efectiva de las partículas coloidales en sus movimientos irregulares (movimiento browniano) de llegar a la colisión con tal de adherirse en si formando agrupaciones ocasionales de bajo número de partículas, ello está justificado por el hecho de que ,en la adhesión de dos partículas, existe una disminución de energía libre que, según los principios de la Termodinámica, tiende espontáneamente hacia

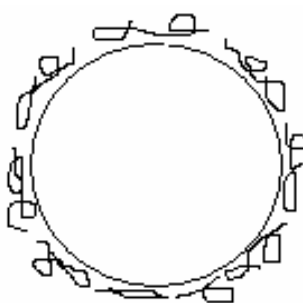
un valor mínimo, por lo tanto la floculación de un coloide es un proceso espontáneo.

Las partículas coloidales dispersas están cargadas eléctricamente, la carga eléctrica puede aparecer en la superficie, por ejemplo debido a la disociación de grupos – COOH ó bien a la adsorción de iones, la carga eléctrica de las partículas confiere estabilidad a la suspensión coloidal, en efecto, la repulsión que tiene lugar entre las partículas (cargas con electricidad del mismo signo) evita la asociación y , en consecuencia obstaculiza la floculación y favorece su dispersión, los coloides se diferencian en liófilos y liófilos.

Según los dibujos se puede apreciar el mecanismo de la acción de una partícula coloidal en forma de floculación.



Campo electrico de una partícula coloidal en solución



A

Estado coloidal: Protección de una partícula por parte de un colóide liófilo

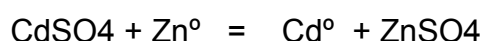
A : peso molecular elevado

B : peso molecular bajo.



B

Teóricamente el proceso de cementación ó precipitación del cadmio, se basa en el hecho que el cadmio tiene un potencial electroquímico más elevado que el zinc, esto significa que teóricamente, que mediante adición de Zn metálico a la solución que contiene el CdSO₄, el cadmio se cementará por reducción y el zinc se oxidará a Zn (+2) como sigue:



Según el diagrama de Eh vs pH (Pourbaix) para el cadmio

(ver gráfico N° 2), la cementación de cadmio es posible en un medio ligeramente reductor:

Potencial < -0.6 voltios; pH hasta 10. Esto es real para sistemas puros (ideales), pero sabemos que en la planta de cadmio se opera con soluciones que contiene además de CdSO_4 otros sulfatos como: Ni, TI, Fe, Cu, etc. Este rango de potencial (< -0.6 voltios), nos sirve de referencia en medios ligeramente reductores, en tal razón los elementos contaminantes del cadmio metálico son principalmente el Talio y Níquel, en tal sentido la posibilidad de inhibir en la primera cementación utilizando como reactivo tenso activo la goma de origen animal, que son proteínas de composición química compleja (N,C,H) que forman en medio acuoso dispersiones de tipo coloidal, cuyas partículas son de diámetro comprendidos entre 10Å hasta 10000Å ($\text{Å} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$). La dispersión de tipo coloidal que origina la goma posee carga eléctrica y que puede actuar como fluculante de iones disueltos, tal como se muestra en la Fig. 1 .

Según diagrama de Pourbaix (gráfico N° 3) en la que se muestra los diagramas de estabilidad para el cadmio y níquel, se observa que ambos elementos tienen los mismos rangos de estabilidad, luego parece ser que la goma forma una película sobre el níquel, talio, hierro, que no permite que influya en la reacción de cementación de cadmio, es decir los hace inertes ante el polvo de Zn y no reaccionan, lo que debería ocurrir, ya que según el diagrama de Pourbaix, el Ni precipita con el Cd, debido a los potenciales de reducción muy similares, pero debe tenerse en cuenta que la goma contamina a la esponja de cadmio (la goma es un material orgánico), puesto que contiene carbono que puede influir en la fusión del cadmio y no poder obtener un cadmio refinado de alta pureza.

4.3 Pruebas Experimentales - Comparación de los Comportamiento del Tl, Ni y Fe

El objeto de estas pruebas fue evaluar el comportamiento del Talio, Níquel y Hierro durante las diferentes precipitaciones que permiten obtener cadmio previa adición de goma en cada precipitación.

Se efectuaron un total de siete pruebas, en las que se trató de simular condiciones de operación de la planta

La solución de alimentación según el siguiente análisis

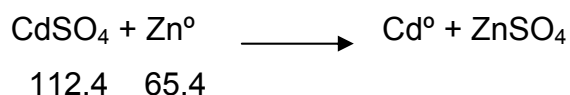
Cd	Zn	Ni	Tl	Fe
27g /l	108g /l	498 p.p.m	128 p.p.m	183 p.p.m

Esta solución podemos compararla con las soluciones promedio de alimentación a 7 meses continuos que son:

Cd	Zn	Cu	Ni	Tl
g /l	g /l	p.p.m	p.p.m	p.p.m
22.7	132	99	237.8	87.3

En cada prueba se trabajó con un volumen de 6.5 l, en la planta se utiliza 65000 l para cada precipitación. Cálculo de zinc necesario para el volumen utilizado, con un exceso de 1.5 al cálculo Estequiométrico.

Cálculo Estequiométrico



Contenido de Cd : $27 \text{ g/l} \times 6.5 \text{ g/l} = 175 \text{ g de Cd}$

Polvo de Zn = $\frac{175 \times 65.4}{112.4} = 101.8 \text{ g de Zn (necesario)}$

$101.8 \times 1.5 = 152 \text{ g (cantidad de Zn añadido en 2 etapas)}$

La primera etapa, se adiciona en 3 porciones de 19 g durante 5 minutos, luego la segunda con intervalos de 2 minutos en cada adición de 19 g, la agitación se mantuvo durante 1 hora en todas las pruebas, con la misma r.p.m, salvo la prueba VII que se duplicó la r.p.m de 70 a 150.

El tiempo para cada prueba fue de 2 horas, se muestreo cada 15', la acidez inicial de la solución 7 g /l

Prueba I:

En esta prueba no se empleó goma, con el objeto de utilizarla como testigo o patrón para las siguientes pruebas, al momento de adicionar el polvo de zinc, se agregaron 340 ml de agua, al finalizar la adición de polvo, la acidez fue de 4,5 g/l y al final de la prueba el pH Indicaba 5,0; los resultados a continuación:

Tabla N° 19 Prueba 1 sin uso de reactivo goma

MUESTREO	Cd	Cu	Ni	TI	Fe
MINUTOS	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
15	12,80	0,90	460,00	50,00	150,00
30	6,20	0,40	410,00	30,00	149,00
45	4,00	0,40	380,00	29,00	150,00
60	4,60	0,30	390,00	29,00	143,00
75	3,40	0,30	370,00	25,00	150,00
90	3,20	0,20	360,00	25,00	147,00
105	2,70	0,30	350,00	22,00	145,00
120	2,30	0,20	340,00	18,00	150,00
ESPONJA	53,60%	0,004%	0,50%	0,23%	0,04%

Fuente: Análisis de Prueba Experimental

Prueba II:

La concentración de goma utilizada fue de 0,01 g/l, el agua adicionada junto al polvo de zinc fue de 390 ml, la acidez al finalizar la adición de polvo fue de 4,0 mg/l; al final la prueba arrojó un pH de 4,5, los resultados fueron:

Tabla N° 20 Prueba II concentración de goma 0.01 g/l

MUESTREO	Cd	Cu	Ni	TI	Fe
MINUTOS	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
15	8,10	0,20	440,00	48,00	160,00
30	7,60	0,15	380,00	17,00	150,00
45	7,90	0,15	360,00	10,00	149,00
60	3,00	0,15	330,00	2,00	148,00
75	3,00	0,15	300,00	2,00	141,00
90	3,00	0,15	280,00	2,00	126,00
105	6,00	0,15	205,00	2,00	150,00
120	5,00	0,30	186,00	2,00	150,00
ESPONJA	59,20%	0,002%	0,59%	0,27%	0,01%

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

Prueba III:

La concentración de goma utilizada fue de 0,02 g/l, el agua adicionada junto al polvo de zinc fue de 360 ml, la acidez al finalizar la adición de polvo fue de 4,0 mg/l; al final la prueba arrojó un pH de 5,0; los resultados fueron:

Tabla N° 21 Prueba III concentración de goma 0.02 g/l

MUESTREO	Cd	Cu	Ni	TI	Fe
MINUTOS	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
15	12,00	0,20	460,00	65,00	164,00
30	3,80	0,15	430,00	29,00	163,00
45	7,00	0,15	360,00	2,00	154,00
60	2,30	0,10	320,00	2,00	150,00
75	7,00	0,10	280,00	2,00	151,00
90	4,00	0,30	205,00	2,00	155,00
105	4,00	0,20	192,00	2,00	158,00
120	4,00	0,20	184,00	2,00	158,00
ESPONJA	60,80%	0,002%	0,72%	0,29%	0,01%

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

Prueba IV:

La concentración de goma utilizada fue de 0,05 g/l, el agua adicionada junto al polvo de zinc fue de 350 ml, la acidez al finalizar la adición de polvo fue de 3,0 mg/l; al final la prueba arrojó un pH de 5,0; los resultados fueron:

Tabla N° 22 Prueba IV concentración de goma 0.05 g/l

MUESTREO	Cd	Cu	Ni	TI	Fe
MINUTOS	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
15	4,70	0,40	430,00	22,00	152,00
30	1,90	0,20	400,00	20,00	152,00
45	8,80	0,30	380,00	20,00	152,00
60	2,40	0,20	350,00	14,00	150,00
75	8,20	0,20	330,00	6,00	147,00
90	3,70	0,40	320,00	3,00	148,00
105	1,50	0,10	290,00	2,00	154,00
120					
ESPONJA	58,40%	0,002%	0,63%	0,26%	0,01%

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

Prueba V:

La concentración de goma utilizada fue de 0,100 g/l, el agua adicionada junto al polvo de zinc fue de 440 ml, la acidez al finalizar la adición de polvo fue de 5,0 mg/l; al final la prueba arrojó un pH de 2,0; los resultados fueron:

Tabla N° 23 Prueba V concentración de goma 0.100 g/l

MUESTREO	Cd	Cu	Ni	TI	Fe
MINUTOS	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
15	10,20	0,20	450,00	49,00	159,00
30	7,10	0,20	450,00	40,00	157,00
45	5,50	0,20	450,00	36,00	157,00
60	4,30	0,20	460,00	35,00	159,00
75	3,60	0,20	400,00	31,00	158,00
90	2,80	0,20	400,00	28,00	152,00
105	2,20	0,20	400,00	24,00	152,00
120	1,20	0,10	400,00	13,00	153,00
ESPONJA	66,00%	0,004%	0,22%	0,28%	0,012%

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

Prueba VI:

La concentración de goma utilizada fue de 0,150 g/l, el agua adicionada junto al polvo de zinc fue de 370 ml, la acidez al finalizar la adición de polvo fue de 4,0 mg/l; al final la prueba arrojó un pH de 5,0; los resultados fueron:

Tabla N° 24 Prueba VI concentración de goma 0,150 g/l

MUESTREO	Cd	Cu	Ni	TI	Fe
MINUTOS	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
15	8,30	0,30	500,00	47,00	158,00
30	6,30	0,20	450,00	45,00	156,00
45	5,10	0,20	450,00	40,00	160,00
60	4,60	0,20	450,00	42,00	161,00
75	3,40	0,20	450,00	28,00	161,00
90	1,40	0,20	450,00	21,00	155,00
105	4,00	0,20	450,00	4,00	149,00
120	1,90	0,10	350,00	2,00	140,00
ESPONJA	68,40%	0,004%	0,40%	0,008	0,29%

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

Prueba VII:

La concentración de goma utilizada fue de 0,100 g/l, el agua adicionada junto al polvo de zinc fue de 300 ml, la acidez al finalizar la adición de polvo fue de 2,5mg/l; al final la prueba arrojó un pH de 5,0; se dio una agitación de 150 rpm, en las anteriores pruebas fueron de 70 rpm, los resultados siguientes:

Tabla N° 25 Prueba VII concentración de goma 0,100 g/l

MUESTREO	Cd	Cu	Ni	TI	Fe
MINUTOS	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
15	3,00	2,00	450,00	2,00	152,00
30	0,89	0,20	350,00	17,00	150,00
45	0,118	0,20	350,00	30,00	151,00
60	0,090	0,30	350,00	27,00	155,00
75	0,113	0,20	350,00	39,00	154,00
90	0,070	0,20	300,00	12,00	161,00
105	0,026	0,20	300,00	33,00	159,00
120	0,068	0,20	300,00	12,00	152,00
ESPONJA	72,00%	0,004%	0,48%	0,01%	0,31%

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

Tabla N° 26 Comparación del comportamiento entre Talio (Tl) y Niquel (Ni)

TIEMPO DE MUESTREO MINUTOS	ELEMENTO	PRUEBAS						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
15	Tl	0,610	0,620	0,490	0,830	0,620	0,630	0,980
	Fe	0,180	0,120	0,100	0,170	0,130	0,140	0,170
30	Tl	0,760	0,940	0,770	0,840	0,690	0,650	0,870
	Fe	0,180	0,180	.11	0,170	0,140	0,150	0,180
45	Tl	0,770	0,920	0,980	0,840	0,720	--	0,760
	Fe	0,180	0,180	0,160	0,170	0,140	--	0,170
60	Tl	0,770	0,980	0,980	0,890	0,730	0,670	0,770
	Fe	0,220	0,190	0,180	0,180	0,140	0,120	0,150
75	Tl	0,800	0,980	0,980	0,950	0,760	0,780	0,700
	Fe	0,180	0,230	0,170	0,200	0,150	0,120	0,160
90	Tl	0,800	0,980	0,980	0,780	0,780	0,840	0,910
	Fe	0,200	0,310	0,150	0,190	0,170	0,150	0,120
105	Tl	0,830	0,980	0,980	0,980	0,810	0,970	0,740
	Fe	0,210	0,180	0,140	0,160	0,170	0,180	0,130
120	Tl	0,860	0,980	0,980	--	0,900	0,980	0,981
	Fe	0,180	0,180	0,140	--	0,180	0,230	0,170

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

Tabla N° 27 Comparación del comportamiento entre Talio (Tl), y hierro

TIEMPO DE MUESTREO MINUTOS	ELEMENTO	PRUEBAS						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
15	Tl	0,610	0,620	0,490	0,830	0,620	0,630	0,980
	Fe	0,180	0,120	0,100	0,170	0,130	0,140	0,170
30	Tl	0,760	0,940	0,770	0,840	0,690	0,650	0,870
	Fe	0,180	0,180	.11	0,170	0,140	0,150	0,180
45	Tl	0,770	0,920	0,980	0,840	0,720	--	0,760
	Fe	0,180	0,180	0,160	0,170	0,140	--	0,170
60	Tl	0,770	0,980	0,980	0,890	0,730	0,670	0,770
	Fe	0,220	0,190	0,180	0,180	0,140	0,120	0,150
75	Tl	0,800	0,980	0,980	0,950	0,760	0,780	0,700
	Fe	0,180	0,230	0,170	0,200	0,150	0,120	0,160
90	Tl	0,800	0,980	0,980	0,780	0,780	0,840	0,910
	Fe	0,200	0,310	0,150	0,190	0,170	0,150	0,120
105	Tl	0,830	0,980	0,980	0,980	0,810	0,970	0,740
	Fe	0,210	0,180	0,140	0,160	0,170	0,180	0,130
120	Tl	0,860	0,980	0,980	--	0,900	0,980	0,981
	Fe	0,180	0,180	0,140	--	0,180	0,230	0,170

Fuente: Análisis de Pruebas Experimentales

4.4 Gráficos del Comportamiento de los elementos Tl, Ni, Fe en las pruebas Experimentales

GRAFICO 5 - PRUEBA I
Decaimiento del Cadmio en el Tiempo
Sin Adición de Goma

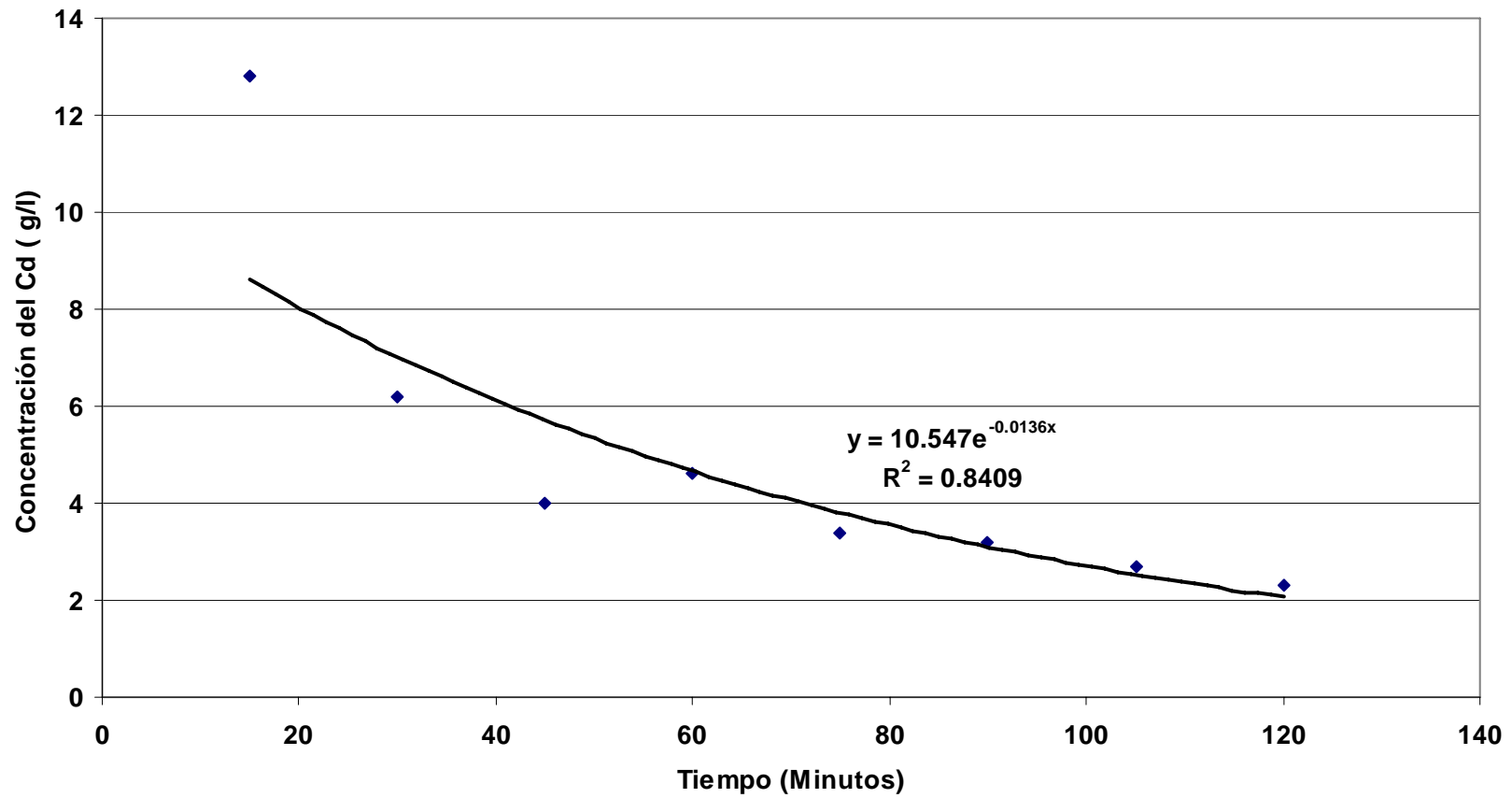


GRAFICO 6 - PRUEBA I
VARIACION DE LAS IMPUREZAS EN EL TIEMPO
(SIN ADICION DE GOMA)

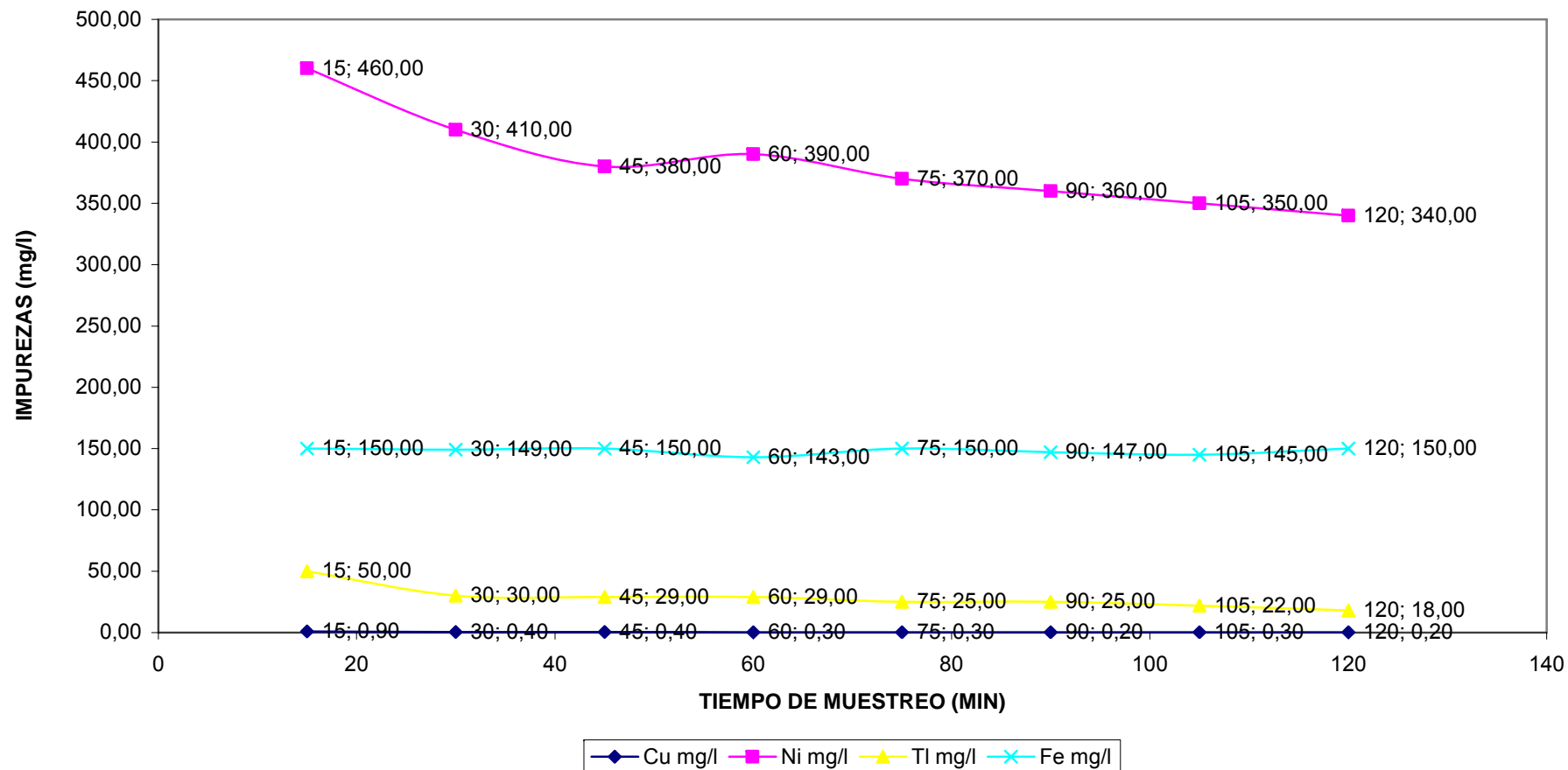


GRAFICO 7 - PRUEBA II
Decaimiento del Cadmio en el Tiempo
0.01 g/l de Goma

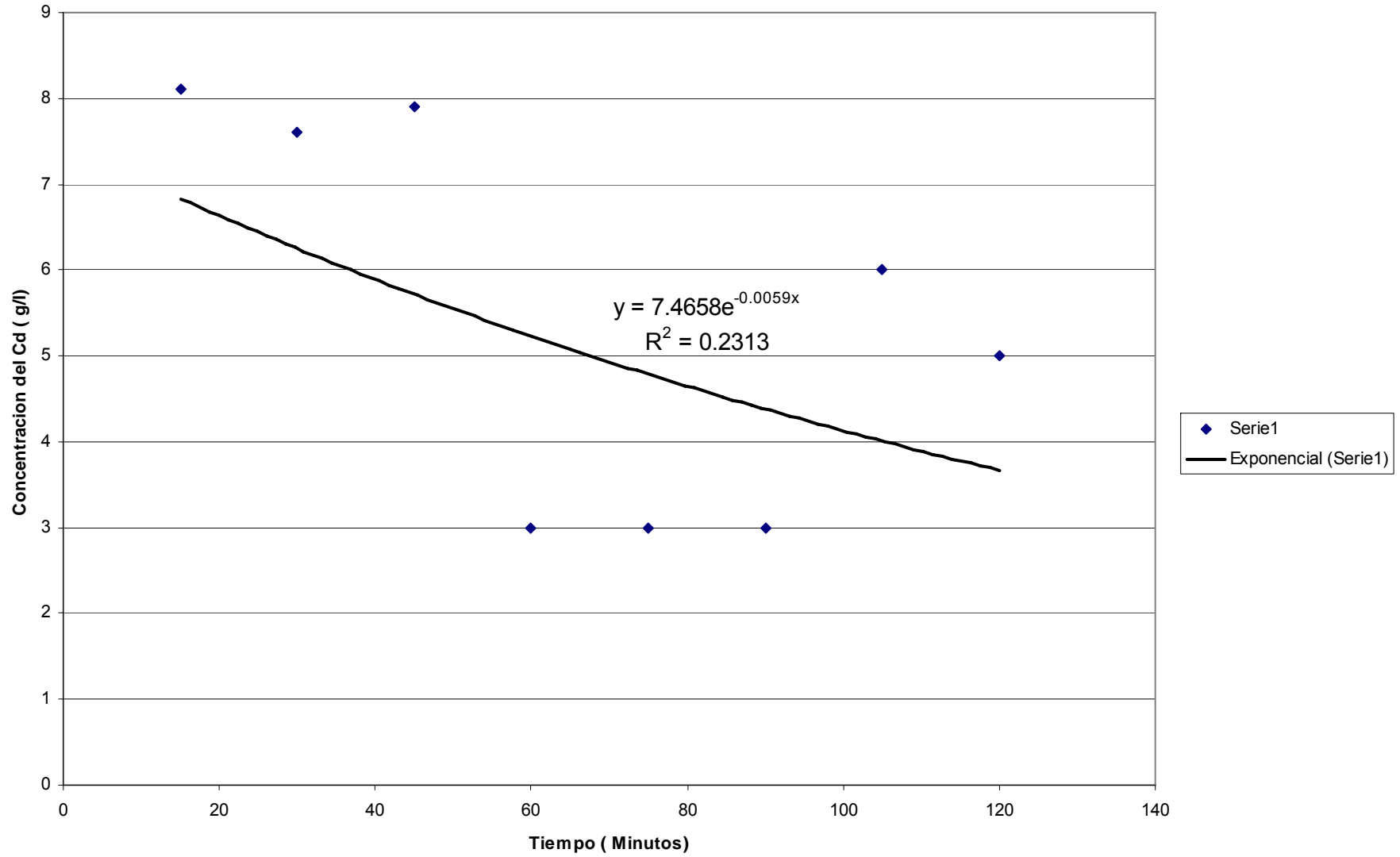


GRAFICO 8 - PRUEBA II
VARIACION DE LAS IMPUREZAS EN EL TIEMPO
(0,010 g/l DE GOMA)

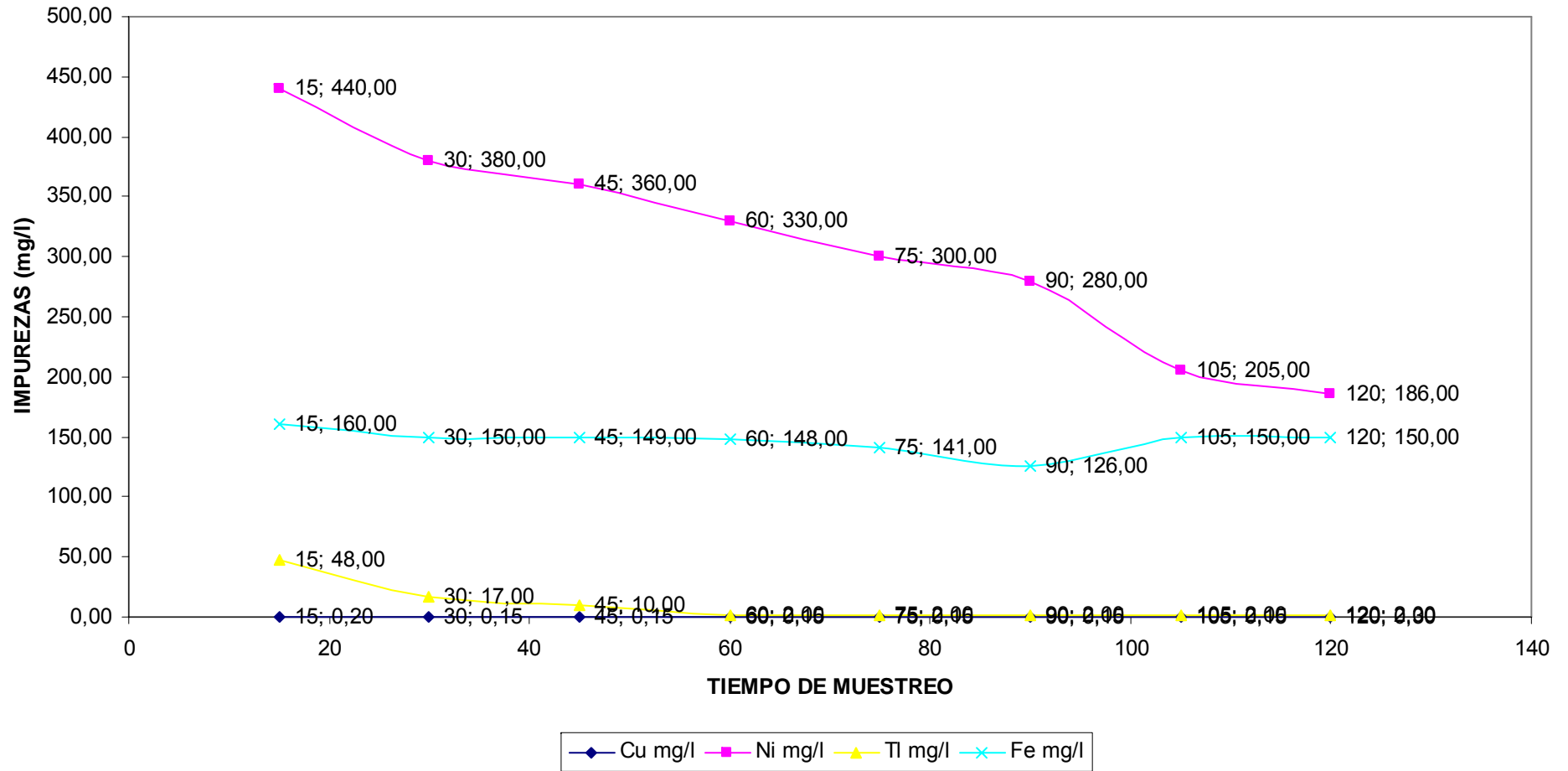


GRAFICO 9 - PRUEBA III
Decaimiento del Cadmio en el Tiempo
0.02 g/l de Goma

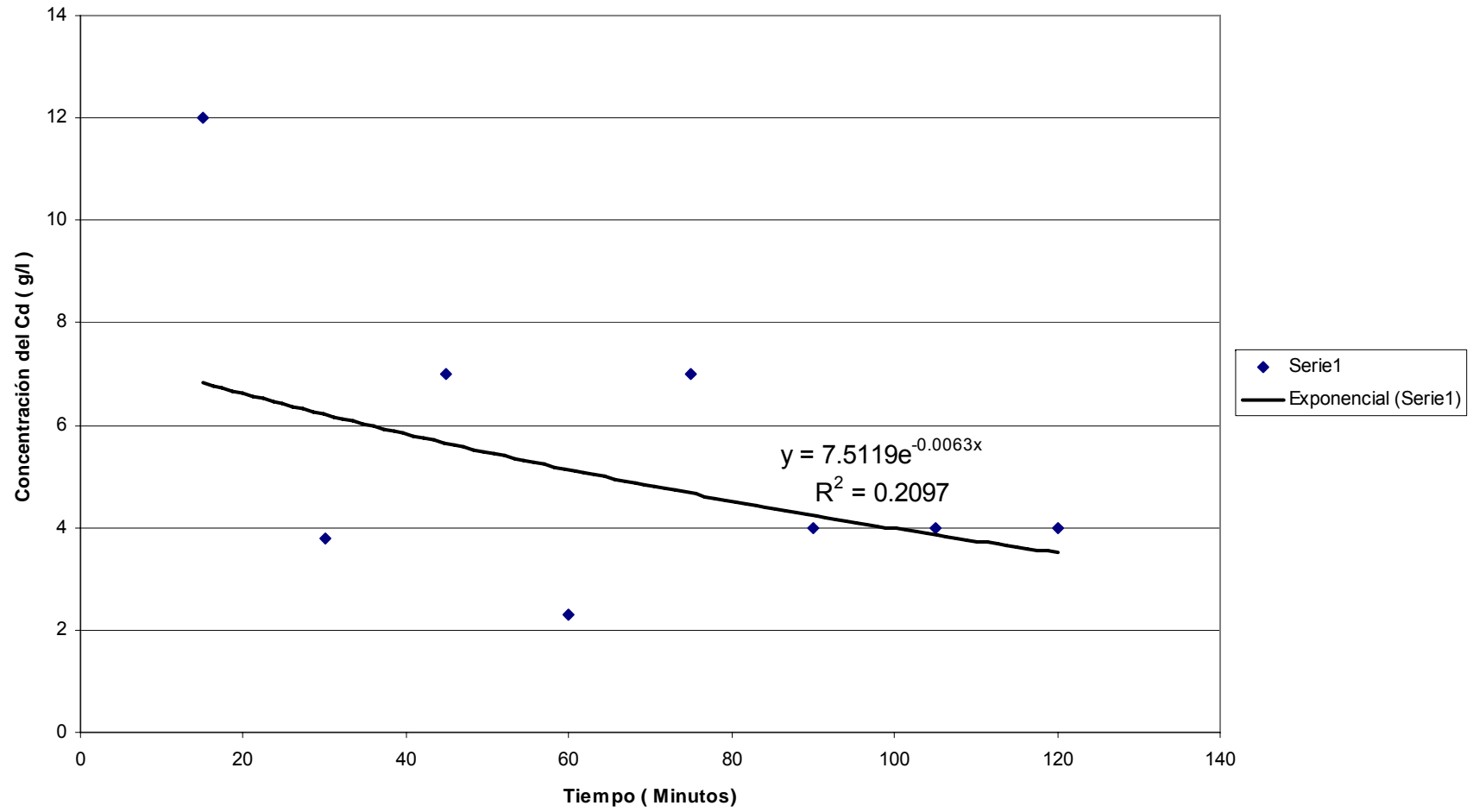


GRAFICO 10 - PRUEBA III
VARIACION DE LAS IMPUREZAS EN EL TIEMPO
(0,020 g/l DE GOMA)

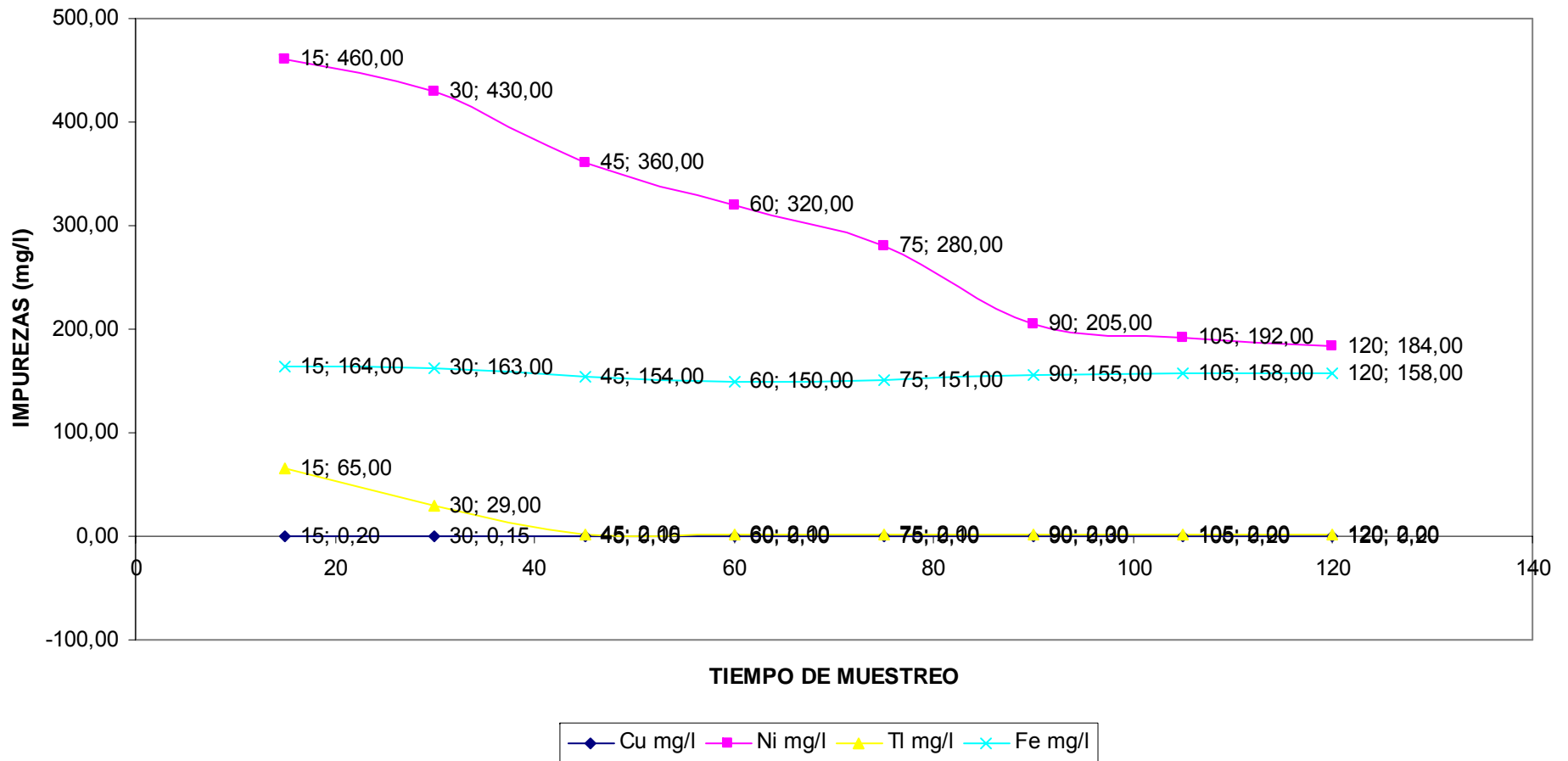


GRAFICO 11 - PRUEBA IV
Abatimiento del Cadmio en el Tiempo
0.05 g/l Goma

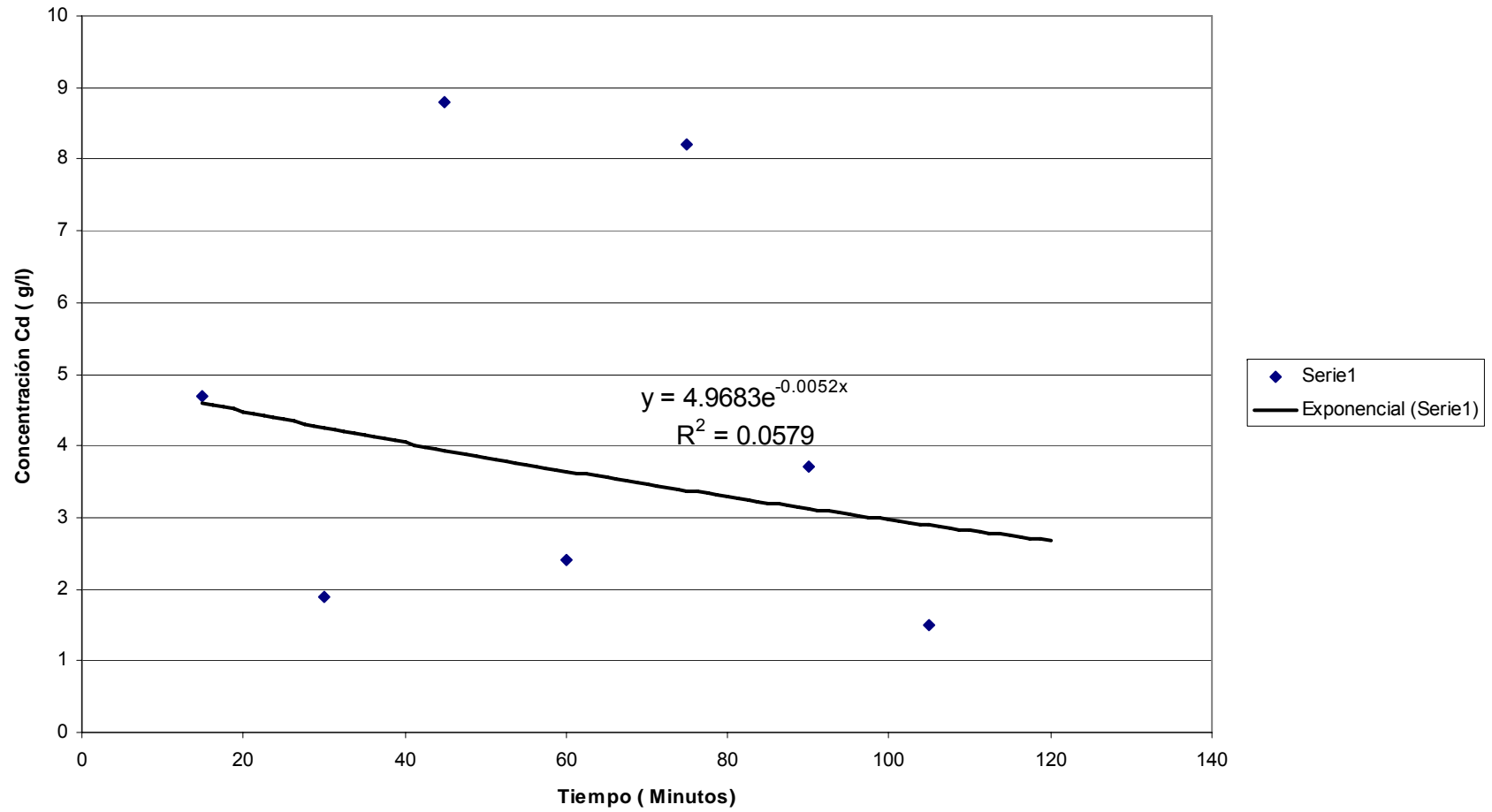


GRAFICO 12 - PRUEBA IV
VARIACION DE LAS IMPUREZAS EN EL TIEMPO
(0,050 g/l DE GOMA)

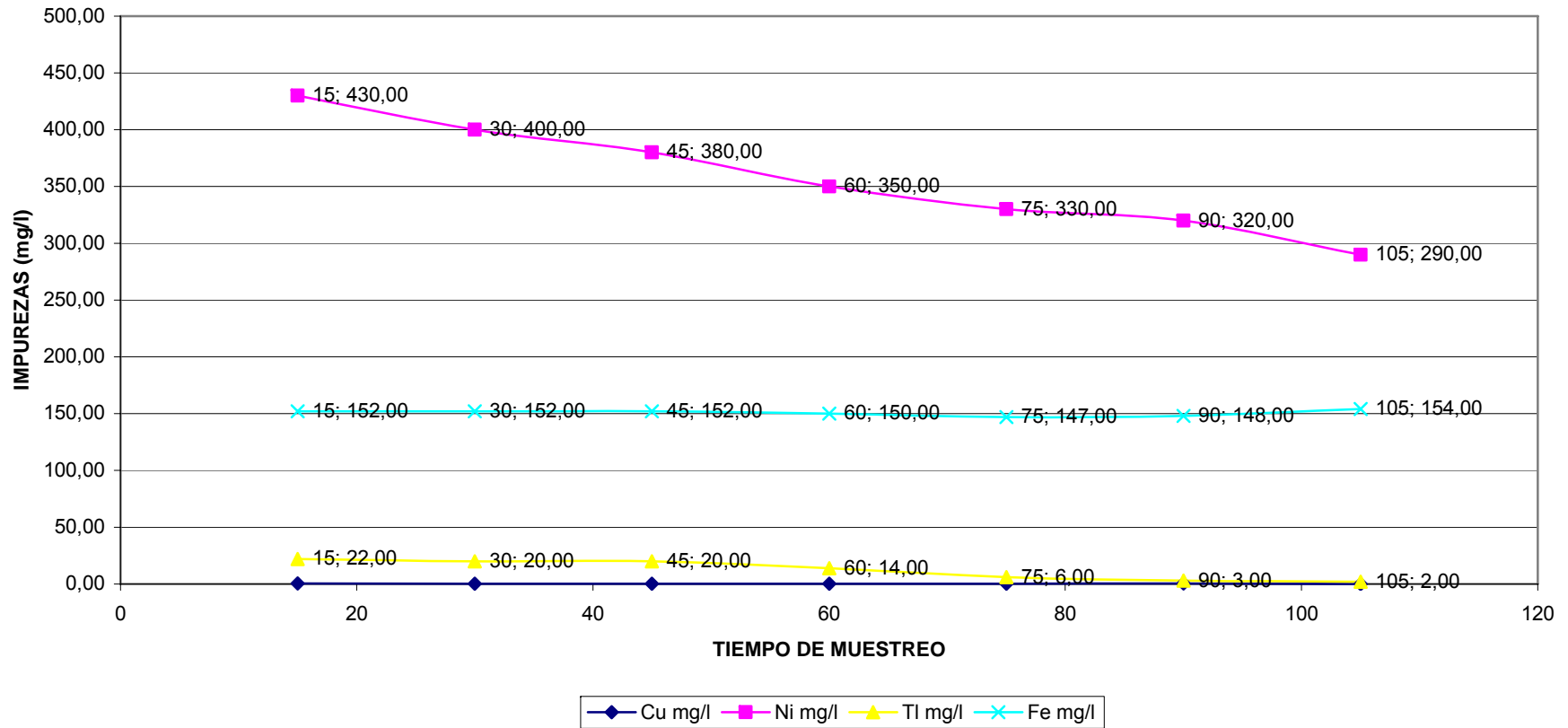


GRAFICO 13 - PRUEBA V
Abatimiento del Cadmio
0.10 g/l Goma

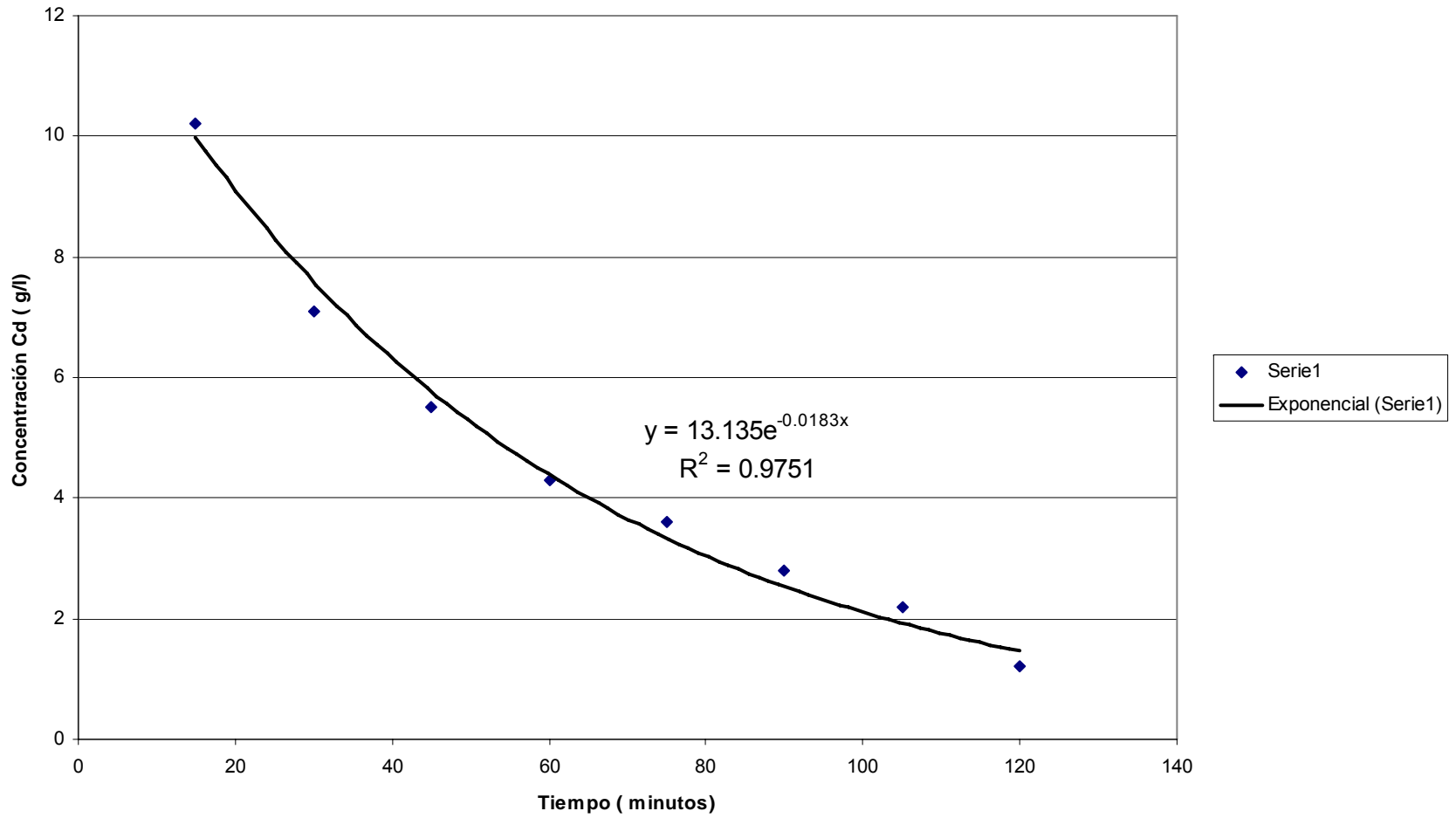


GRAFICO 14 - PRUEBA V
VARIACION DE LAS IMPUREZAS EN EL TIEMPO
(0,100 g/l DE GOMA)

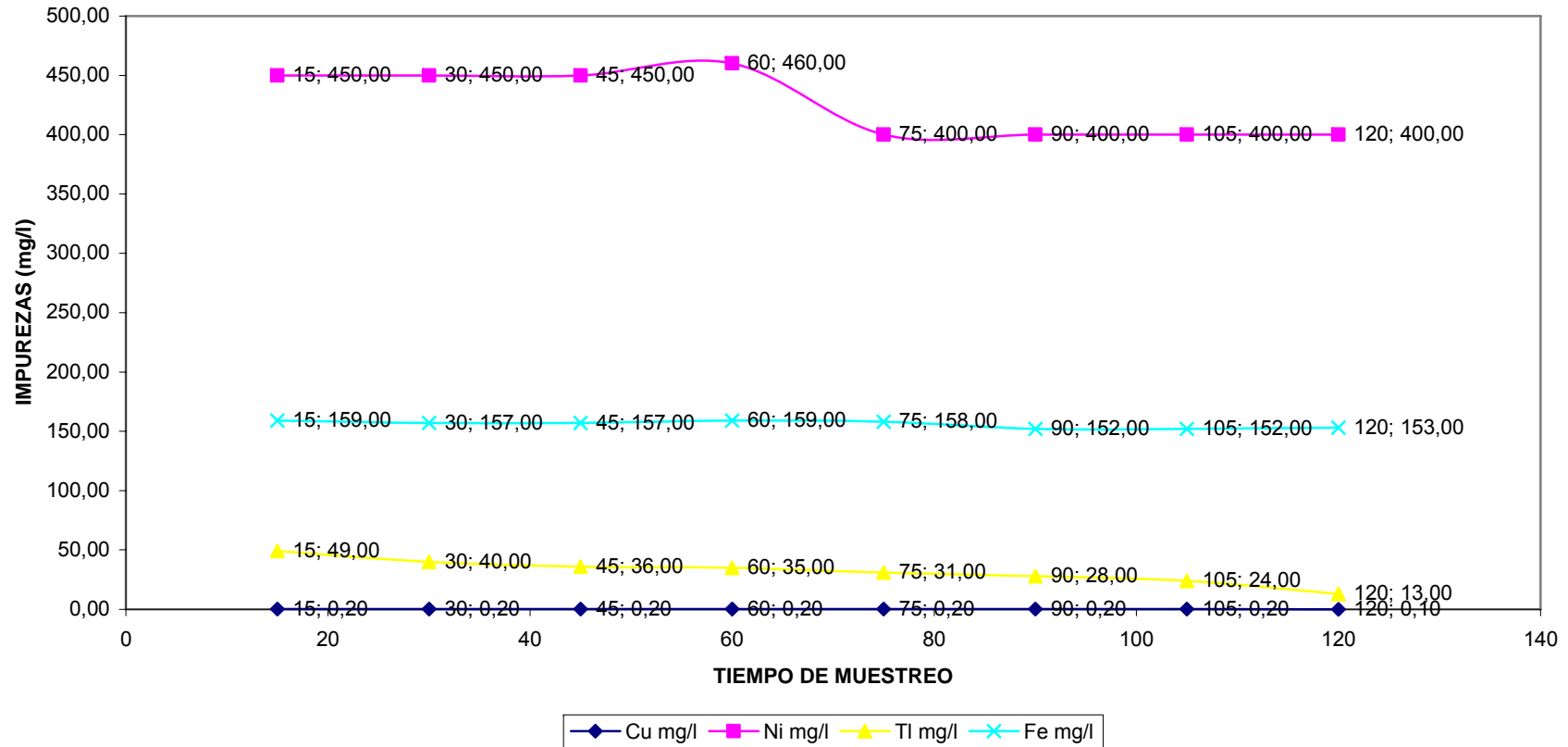


GRAFICO 15 - PRUEBA VI
Abatimiento del Cadmio
0.15 g/l de Goma

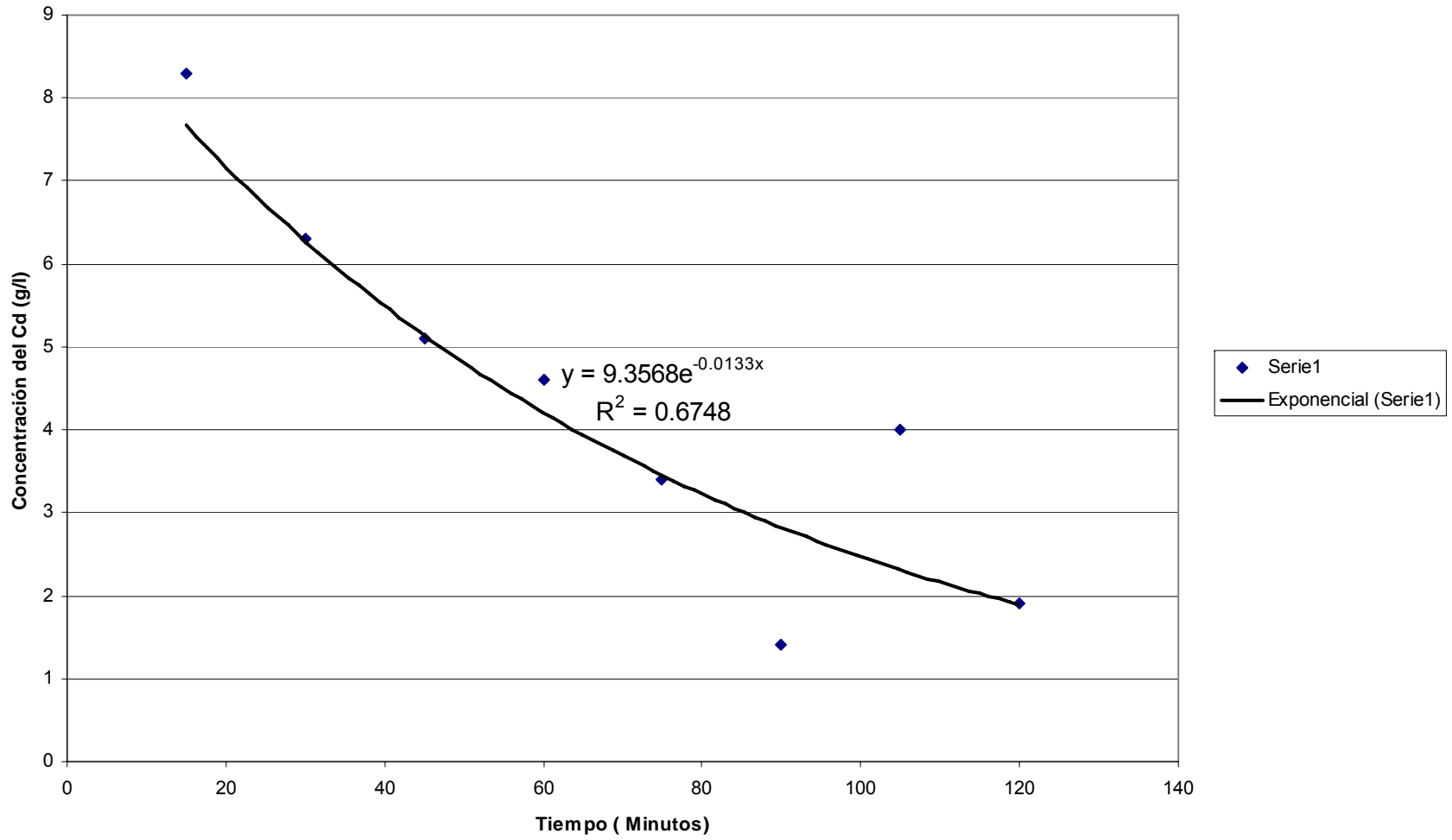


GRAFICO 16 - PRUEBA VI
VARIACION DE LAS IMPUREZAS EN EL TIEMPO
(0,150 g/l DE GOMA)

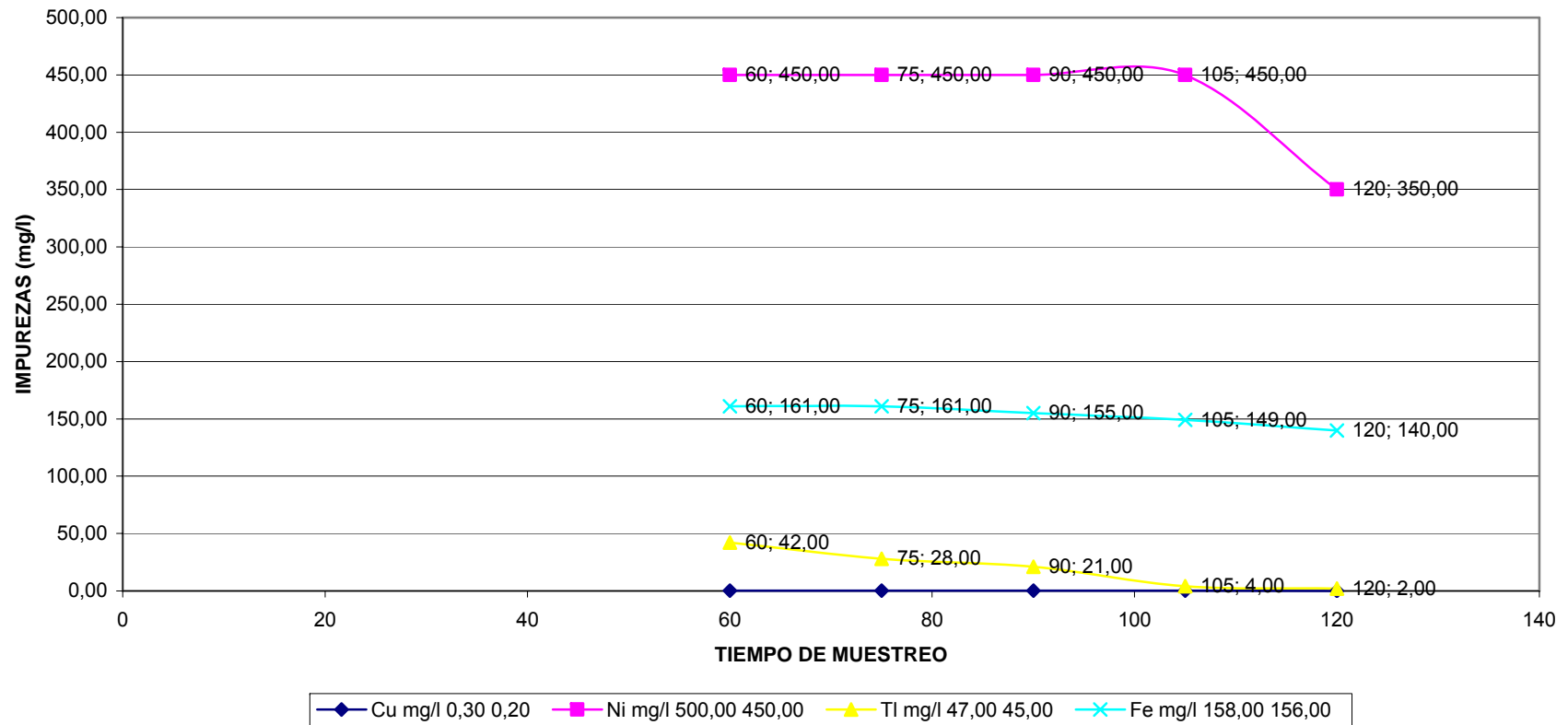


TABLA 28

CONCENTRACION DEL CADMIO

	Prueba I	Prueba II	Prueba III	Prueba IV	Prueba V	Prueba VI	Prueba VII
	Sin Goma	0.01 g/Goma	0.02 g/Goma	0.05g/lGoma	0.1 g/l Goma	0.15 g/Goma	0.1 gGoma
Tiempo	Cd g/l	Cd g/l	Cd g/l	Cd g/l	Cd g/l	Cd g/l	Cd g/l
15	12.80	8,10	12,00	4,70	10,20	8,30	3,00
30	6,20	7,60	3,80	1,90	7,10	6,30	0,89
45	4.00	7,90	7,00	8,80	5,50	5,10	0,118
60	4,60	3,00	2,30	2,40	4,30	4,60	0,090
75	3,40	3,00	7,00	8,20	3,60	3,40	0,113
90	3,20	3,00	4,00	3,70	2,80	1,40	0,070
105	2,70	6,00	4,00	1,50	2,20	4,00	0,026
120	2,30	5,00	4,00		1,20	1,90	0,680

Dosificación

Goma (g/l)	K	r
0	0,0136	0,8409
0,10	0,0183	0,9751
0,15	0,0133	0,6748

GRAFICO 17
Abatimiento del Cadmio en el Tiempo para Distintas
Dosis de Goma

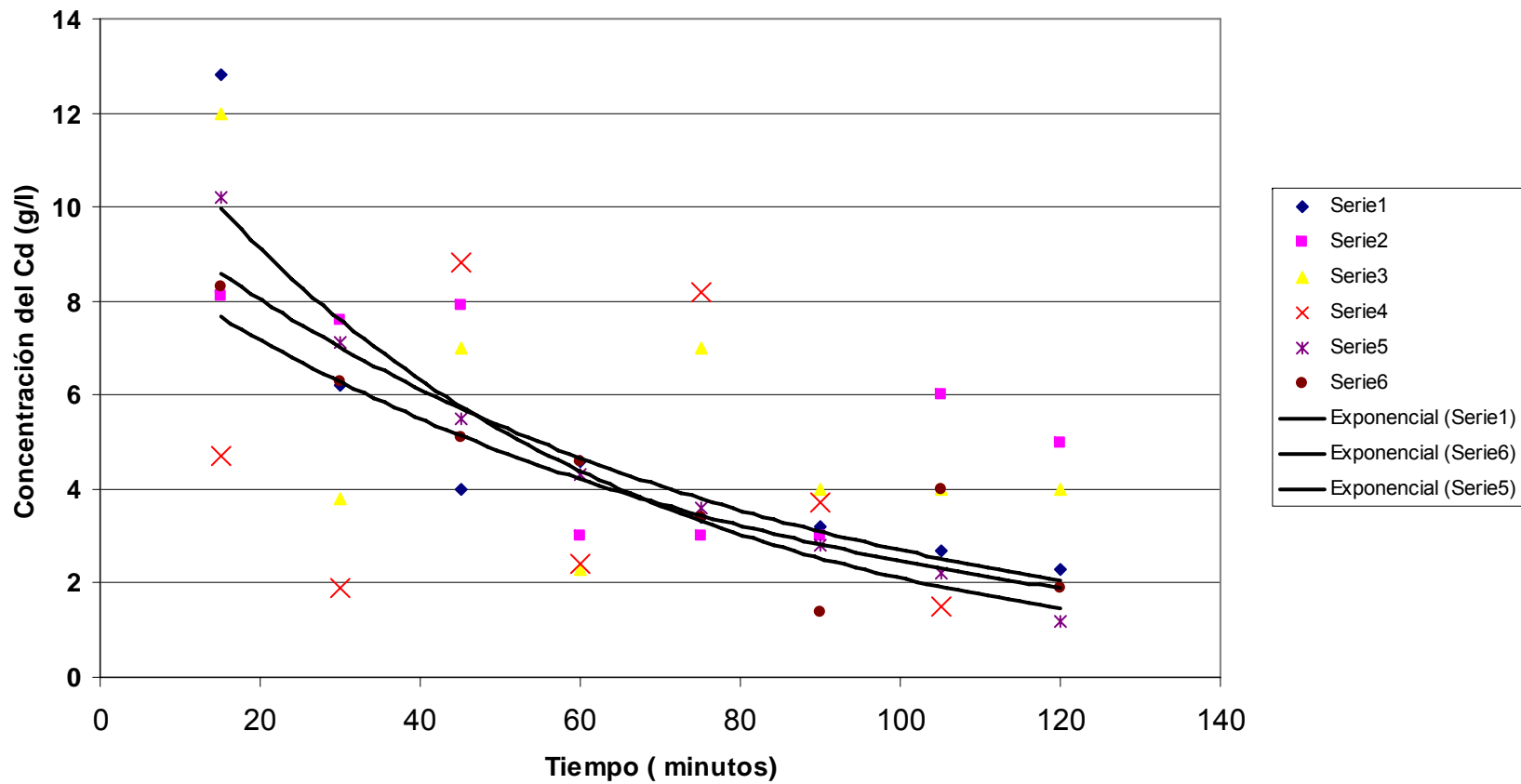


GRAFICO 18
Constante Cinética del Decaimiento del Cadmio
y Dosificación de la Goma

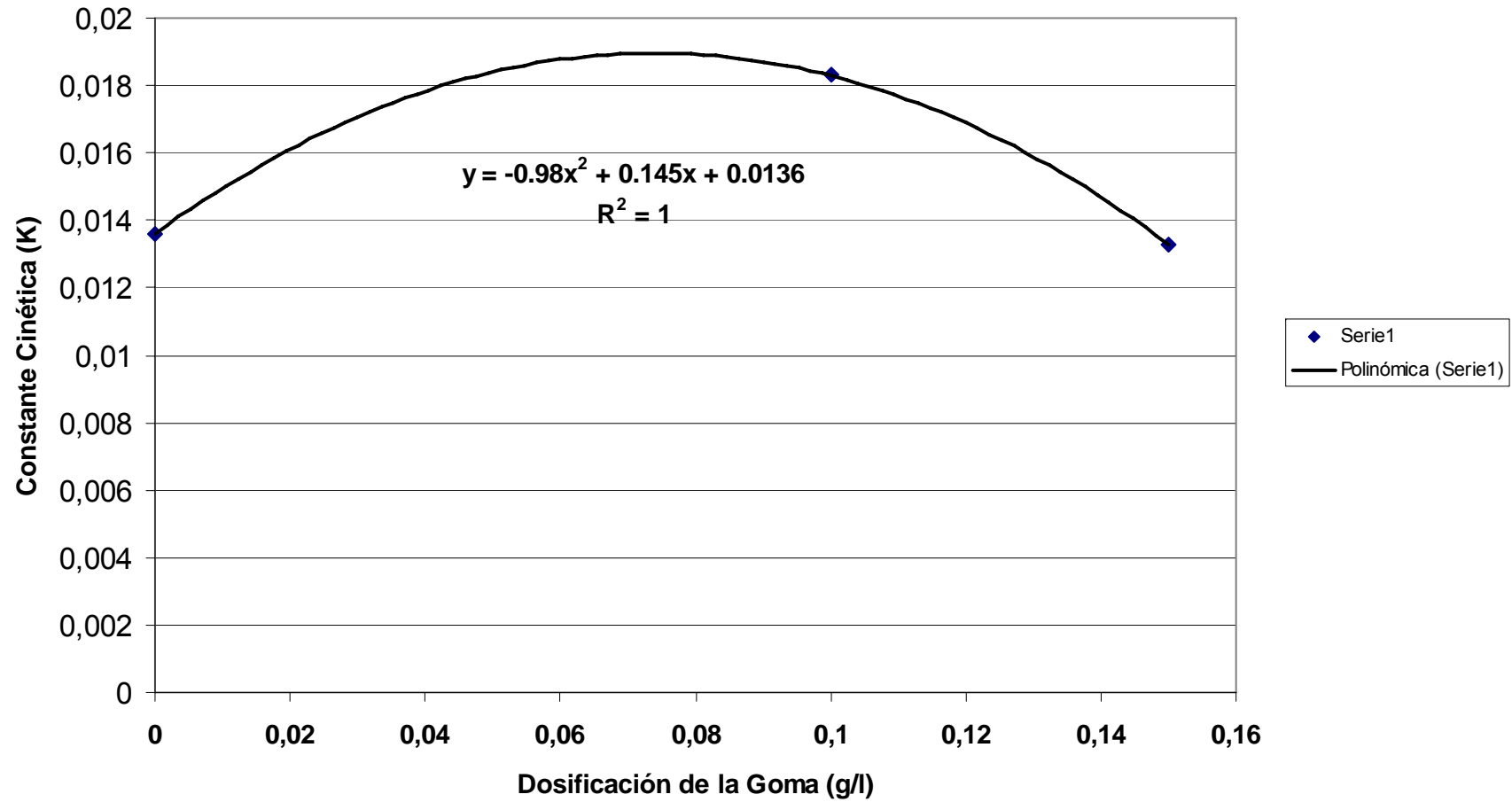


GRAFICO 19
Abatimiento del Niquel, Talio y Fierro
0.10 g/l de Goma

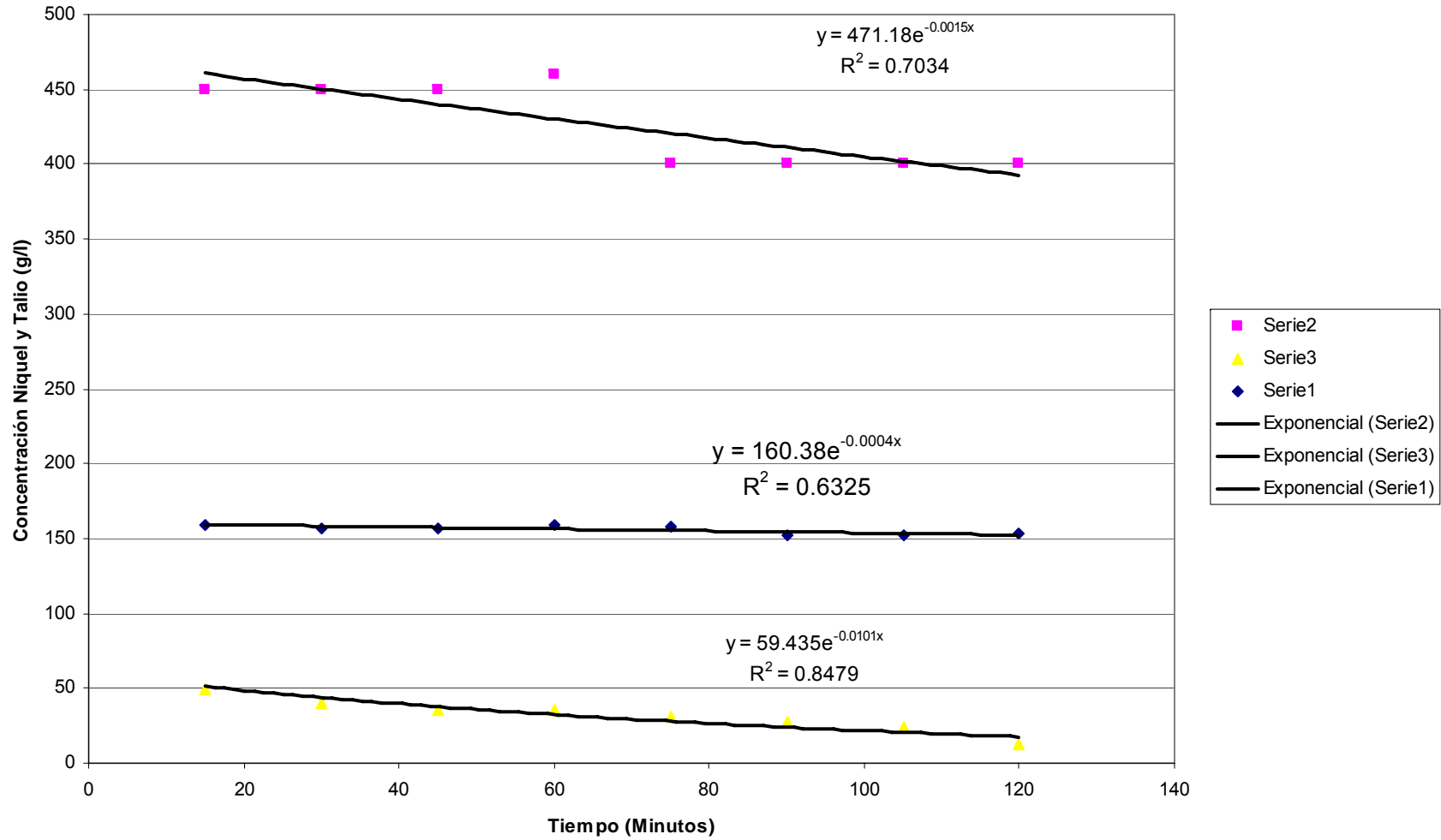


GRAFICO 20
Abatimiento del Niquel,Talio y Fierro
0.15 g/l de Goma

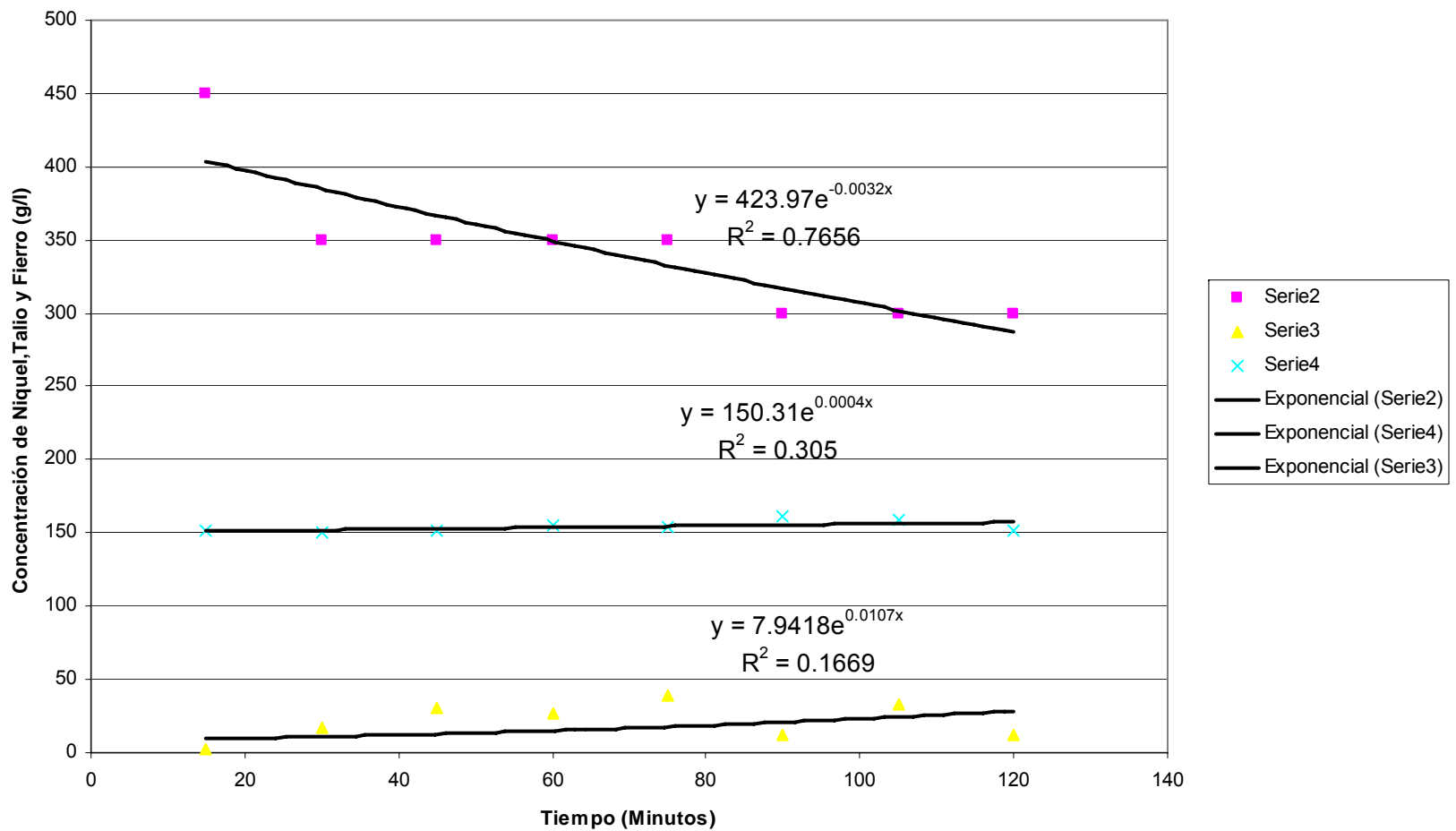


GRAFICO 21
Dosificacion de Goma vs Constante de Abatimiento del Niquel

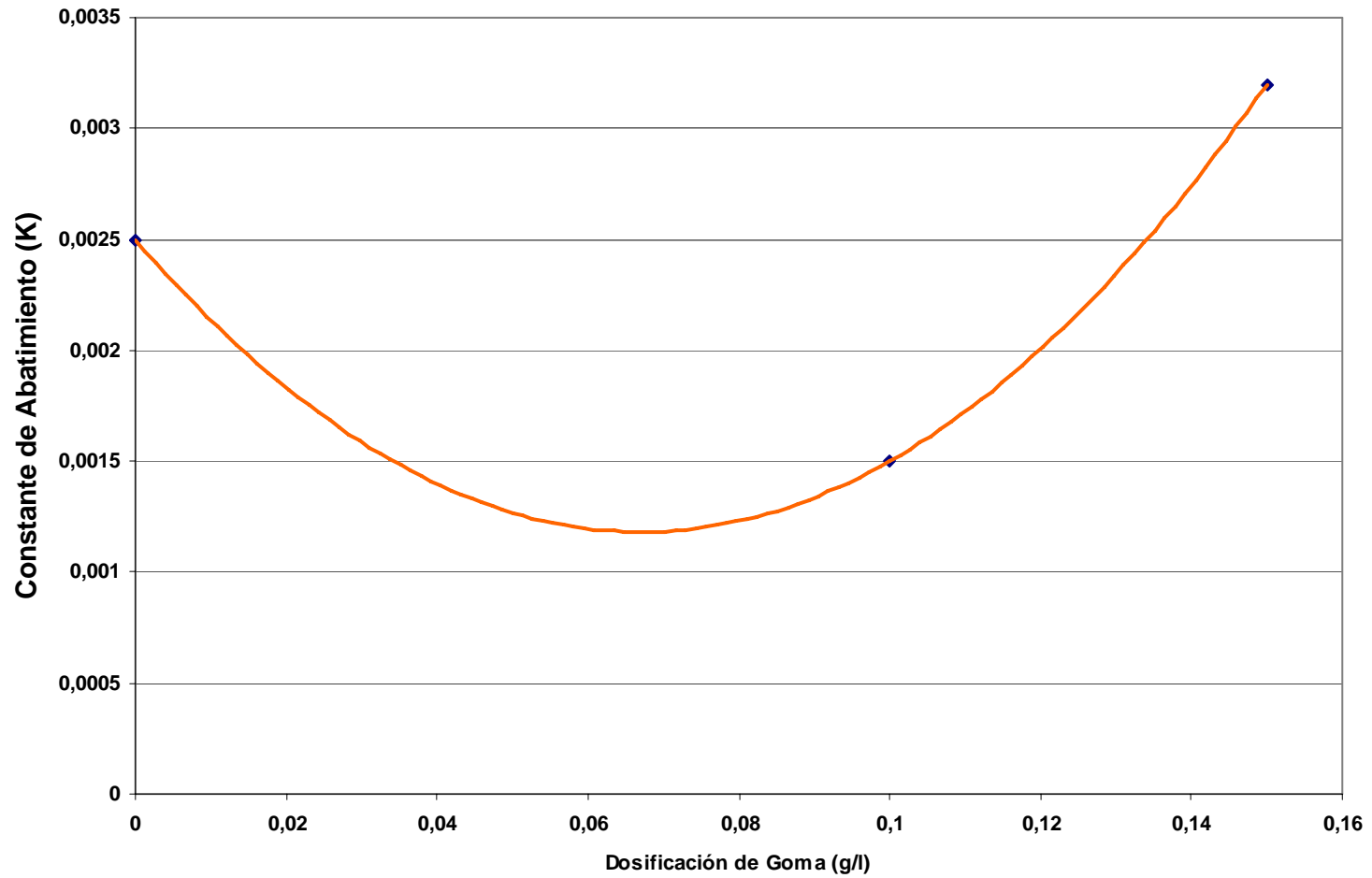


GRAFICO 22
Constante de Abatimiento del Talio en función de la Dosificación de la Goma

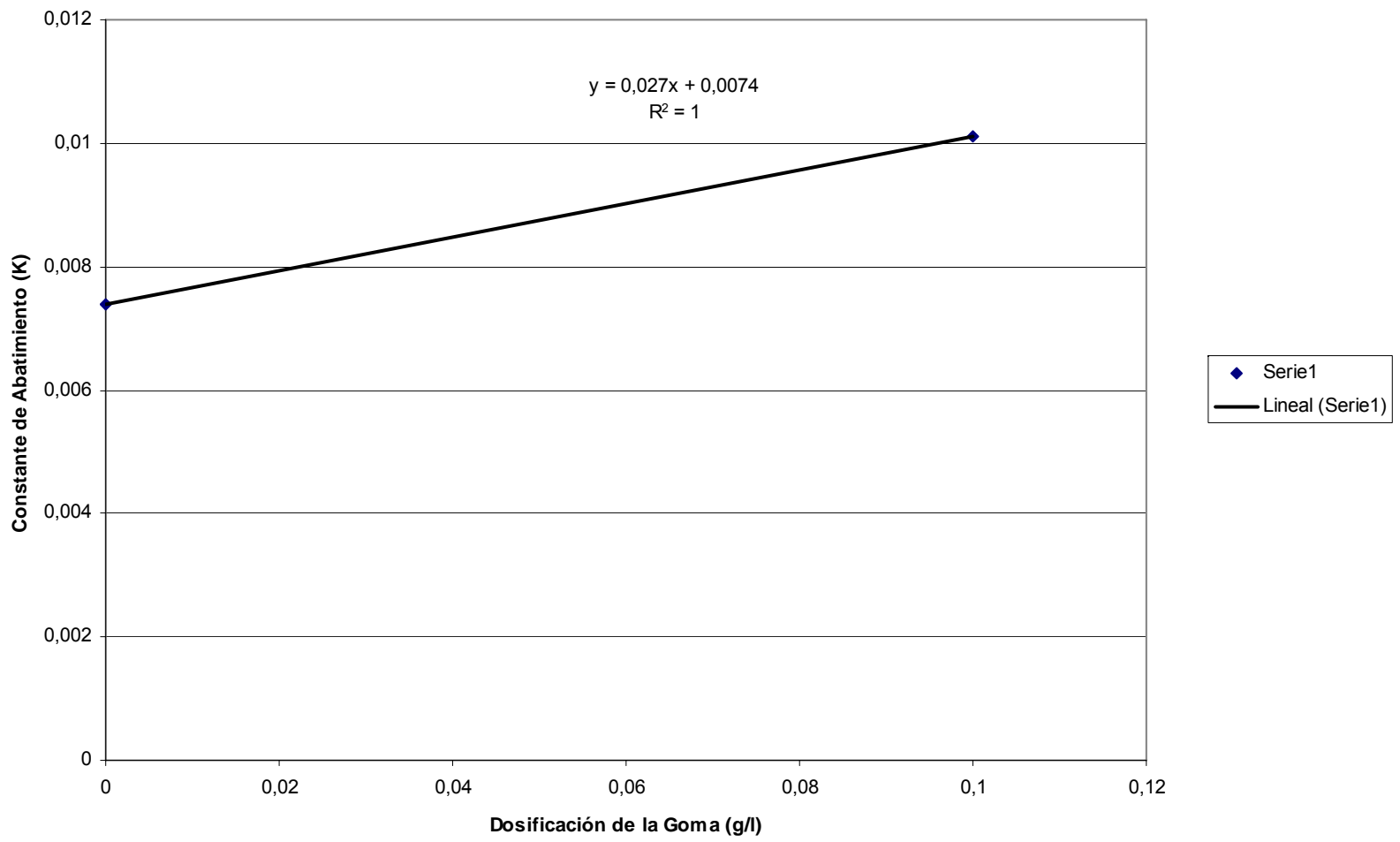


GRAFICO 23
Constante de Abatimiento del Cobre en función de la
Dosificación de la Cola

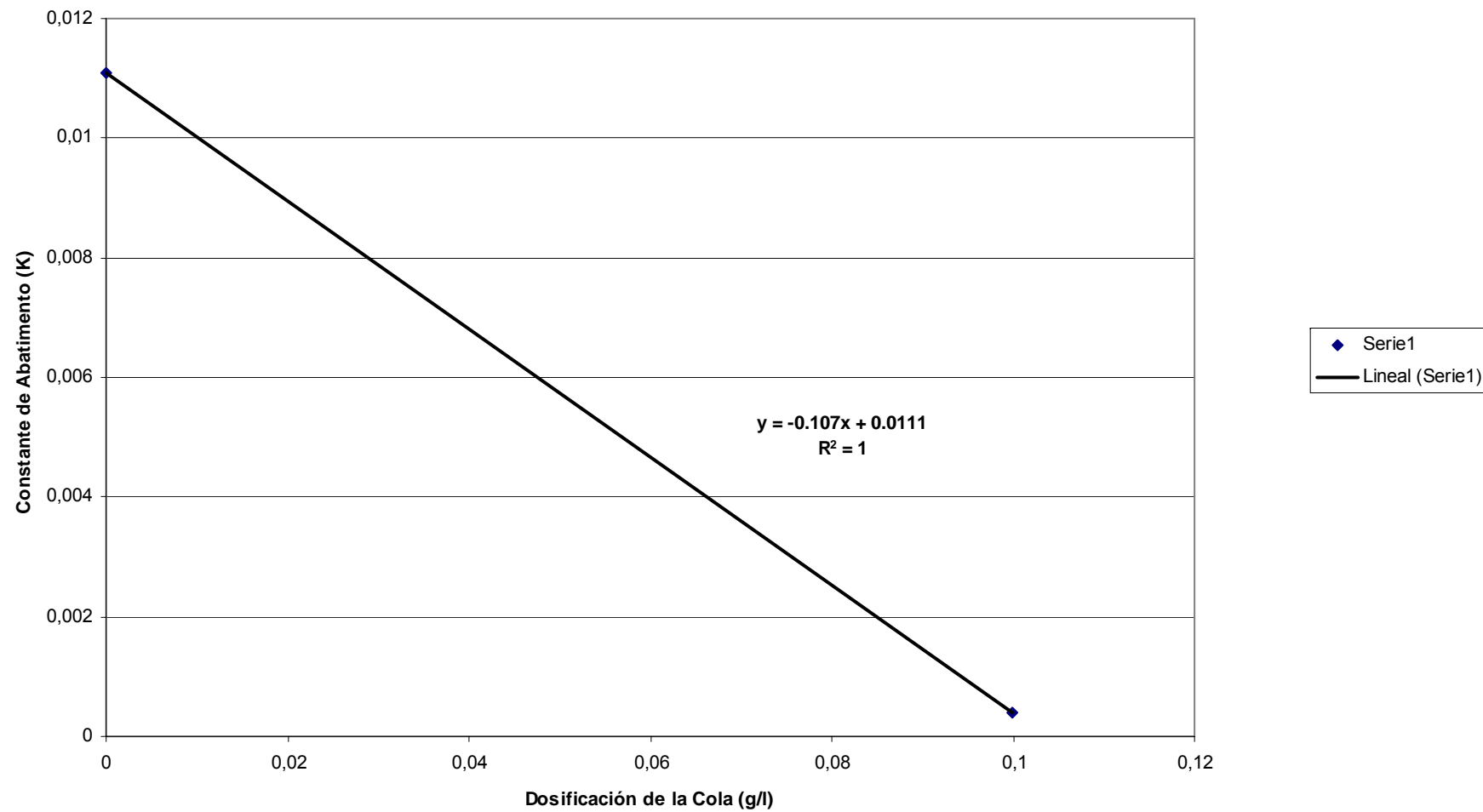
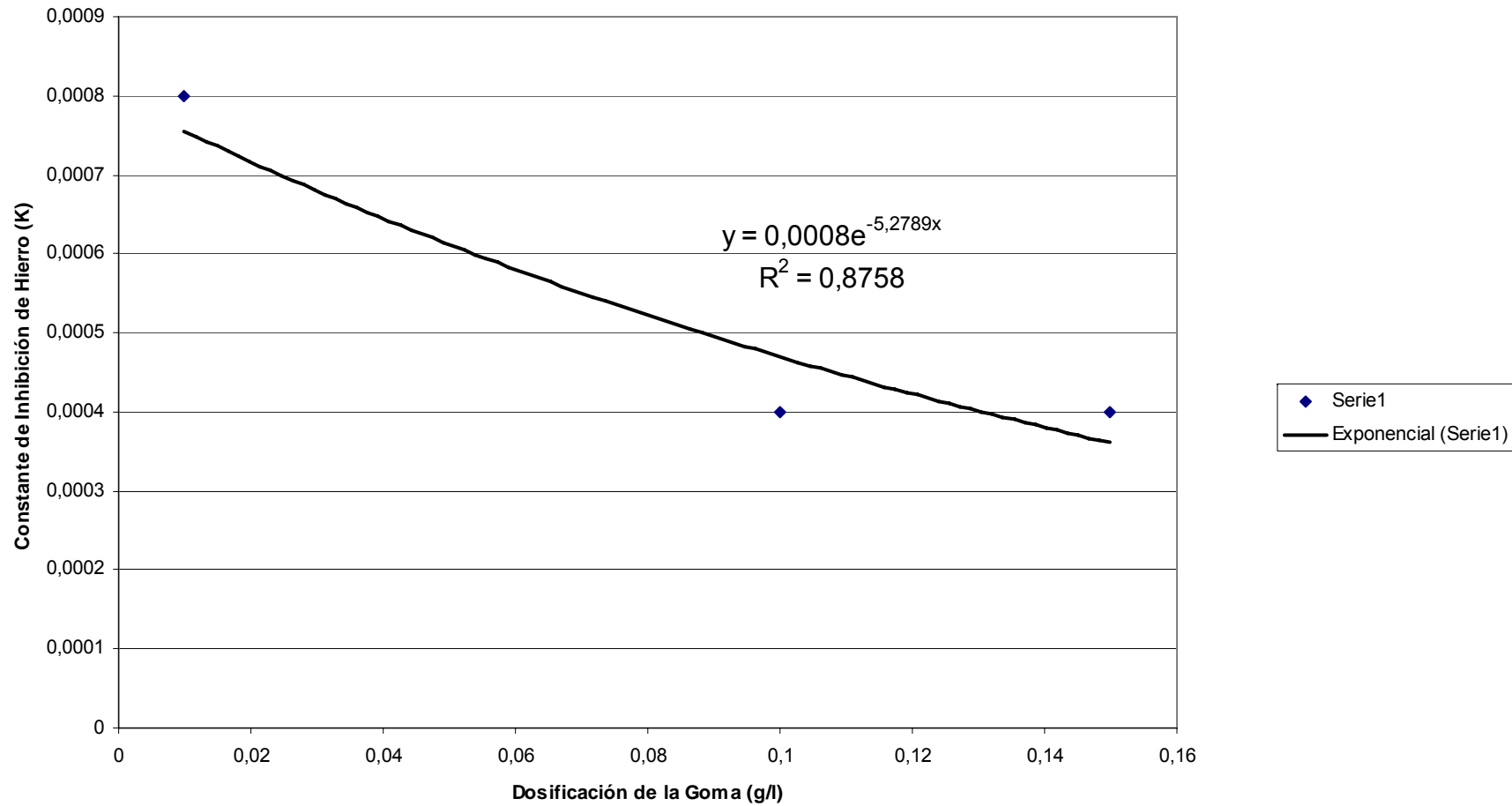


GRAFICO 24
Constante de Abatimiento del Hierro con Goma



4.5 Comentario con relación al uso de la goma en las pruebas experimentales

Dentro de la gama de coloides inhibidores de impurezas en la hidrometalurgia del cadmio, se utiliza la goma, puesto que es un material de muy bajo costo en comparación con otros como la gelatina, gel de hueso, almidón, etc.

Además de su bajo costo, la goma es la que mejor inhibe la precipitación de impurezas tales como Níquel (Ni), Talio (Tl), Hierro (Fe), Cobre (Cu); consideradas como típicas impurezas del cadmio.

Una buena precipitación del cadmio debe cumplir lo siguiente:

- a.- Mínima cantidad de cadmio sin reaccionar en la solución
- b.- Mínima cantidad de impurezas sin precipitar.
- c.- La relación entre el zinc adicionado y el requerido o calculado para la reacción, debe ser lo menor posible.

Una mayor o rigurosa agitación en el reactor, hace que se logre una mayor inhibición de impurezas, como efecto de un mejor contacto entre el zinc adicionado y el cadmio de la solución, además de mejorar el efecto de la cola frente a las impurezas.

De todas las pruebas realizadas, en la primera no se adicionó goma, esto con el fin de considerar esta prueba como patrón frente a las otras en las que si se adicionó goma.

Análisis de las curvas de variación del cadmio:

- a) En la curva de la variación del cadmio vs adición de goma se aprecia que la adición de este coloide tiene efectos positivos sobre la precipitación del cadmio, ya que éste se incrementa a medida que se incrementa la adición de goma.
- b) La curva de variación del cadmio vs tiempo de muestreo, confirma o corrobora lo dicho anteriormente, ya que observamos que en la solución cadmífera, conforme pasa el tiempo, disminuye el contenido de cadmio en la solución.

c) Los mejores resultados se obtienen cuando la adición del coloide es de 0,100 g/l.

Análisis de los gráficos de variación de las impurezas:

El Cu: esta impureza a través del tiempo e independientemente de la adición de goma, se mantiene en valores mínimos.

Fe: al igual que el Cobre, mantiene una curva casi horizontal, lo que confirma un comportamiento similar entre el cobre y el Hierro.

Ni: de acuerdo a la adición de goma y a la variación del tiempo, esta impureza tiende a minimizarse, es decir la goma ejerce un efecto inhibitor en el Níquel.

Tl: al igual que el Níquel, su precipitación es inhibida por el coloide, pero, el efecto minimizador de éste es menor que en el caso del Níquel. [1], [3], [12], [19] [22], [23]

CAPITULO V INGENIERIA DEL PROCESO METALURGICO

5.1 Balance de Materiales para Producción de Cadmio por Año

La materia prima está constituida por el residuo de Cu – Cd, obtenido durante la purificación de las soluciones de ZnSO₄.

La producción de cadmio refinado por el proceso hidrometalúrgico representa el 95% del cadmio total contenido en la materia prima, el 5 % de pérdidas están pérdidas están distribuidas en dos partes:

- 1) Cadmio que se pierde en el cemento de Cu
- 2) Cadmio que se pierde en forma mecánica

La solución que ingresa a purificación es en el orden de:

Cd : 500 mg/l Cu : 850 mg/l , flujo promedio de 140 m³/hr

por lo que :

$$\text{Cd} = 500 \times 140 = \frac{70 \text{ kg} \times 24 \text{ hr}}{\text{hr} \quad \text{día}} = 1,680 \text{ kg / día}$$

$$\text{Cu} = 850 \times 140 = \frac{119 \text{ kg} \times 24 \text{ hr}}{\text{hr} \quad \text{día}} = 2,856 \text{ kg / día}$$

La planta está diseñada para producir 335 TM / año de cadmio refinado, pero diversas circunstancias no permiten obtener la cantidad conforme el diseño, por lo que actualmente la producción promedio es de 217 TM /año de cadmio refinado.

Cálculo de materia prima necesario para producir 217 TM / año de cadmio.

$$\frac{480,000 \times 100 \times 100}{95 \times 6} = 8'421,052.631 \text{ lb /año}$$

$$23,071 \text{ lb / día} = 10,453.3 \text{ kg / día}$$

Características del residuo Cu –Cd

Zn	Cu	Cd	As	Fe	TI	humedad	otros	
45.5	5.5	6.0	0.09	2.0	0.3	35	4.71	%

Después de la lixiviación con H₂SO₄ se obtienen dos productos:

1^{ro} .- La solución de sulfatos cuya características es :

Zn	Cd	As	Fe	TI	
153	20	0.097	6.6	1.0	g / L

2^{do} .- Residuo insoluble o cemento de Cu cuya característica es :

Cu	Zn	Fe	TI / Cd	W/ Cd	As	Pb	
46	5	0.55	1	0.8	0.5	10.0	%

Balance Materiales contenido en el residuo:

Base 8'421,052 lb / año residuo lixiviado

Zn en el residuo:

$$\text{Zn} = \frac{8'421,052 \times 45.5}{100} = 3'831,578 \text{ lb}$$

Cu en el residuo;

$$\text{Cu} = \frac{8'421,052 \times 5.5}{100} = 463,157 \text{ lb}$$

Cd en el residuo:

$$\text{Cd} = \frac{8'421,052 \times 6}{100} = 505,263 \text{ lb}$$

As en el residuo:

$$\text{As} = \frac{8'421,052 \times 0.09}{100} = 7,578 \text{ lb}$$

Fe en el residuo:

$$\text{Fe} = \frac{8'421,052}{100} \times 2 = 168,421 \text{ lb}$$

TI en el residuo:

$$\text{TI} = \frac{8'421,052}{100} \times 0.3 = 25,263 \text{ lb}$$

Balance de materiales contenido en el cemento de Cu

a) Todo el Cu presente en el residuo pasa a formar parte del cemento de Cu y por lo tanto la cantidad de cemento de Cu producido

$$\text{Cu} = \frac{463,157}{46} \times 100 = 1'006,863 \text{ lb / año}$$

Sobre la base de 1'006,863 lb / año de cemento de Cu se tiene:

$$\text{Zn} = \frac{1'006,863}{100} \times 5 = 50,343 \text{ lb / año}$$

$$\text{Cu} = \frac{1'006,863}{100} \times 46 = 463,156 \text{ lb / año}$$

$$\text{Cd} = \frac{1'006,863}{100} \times 1 = 10,068 \text{ lb / año}$$

$$\text{As} = \frac{1'006,863}{100} \times 0.5 = 5,034 \text{ lb / año}$$

$$\text{Fe} = \frac{1'006,863}{100} \times 0.55 = 5,537 \text{ lb / año}$$

$$\text{Pb} = \frac{1'006,863}{100} \times 10 = 100,686 \text{ lb / año}$$

b) Balance materiales de los sulfatos contenido en la solución en forma de sulfatos

Características de la solución

Elementos	Zn	Cd	As	Fe	TI
g / l	153	20	0.097	6.6	1.0

En el residuo	Cemento	Solución
Contenido Zn =	3'831,578 - 50,343	3'781,235 lb / año
Cu =	463,157 - 463,157	0
Cd =	505,263 - 10,068	495,195 lb / año
Fe =	168,421 - 5,537	162,884 lb / año
Tl =	25,263 - 0	25,263 lb / año
As =	7,578 - 5,034	2,544 lb / año

Volumen de la solución lixiviado

495,195 lb / año

$$\frac{495,195 \times 453.6}{20} = 11'231,022 \text{ l / año}$$

$$\frac{11'231,022}{365} = 30,769.9 \text{ l / día Cd en la solución lixiviado}$$

Balance de H₂SO₄ requerido para la lixiviación del residuo Cu – Cd

- Para formar SO₄ Zn:

$$\frac{3'781,235 \times 98}{65.4} = 5'666,070 \text{ lb / H}_2\text{SO}_4$$

- Para formar SO₄ Cd:

$$\frac{495,195 \times 98}{112.4} = 431,753 \text{ lb / H}_2\text{SO}_4$$

- Para formar As₂ (SO₄)₃ :

$$\frac{2,544 \times 98 (3)}{150} = 4,986 \text{ lb / H}_2\text{SO}_4$$

- Para formar Fe SO₄

$$\frac{162,884 \times 98}{56} = 285,047 \text{ lb / H}_2\text{SO}_4$$

- Para formar Tl₂ SO₄

$$\frac{25,263 \times 98}{204.4(2)} = 6,056 \text{ lb / H}_2\text{SO}_4$$

Total = 6'393,912 lb / H₂SO₄ / año

Total H₂SO₄ necesario requerido para la lixiviación:

H₂SO₄ concentrado 100 % = 6'393,912

H₂SO₄ comercial 95 % = usado en la lixiviación

$$\frac{6'393,912 \times 100}{95} = 6'730,432 \text{ lb / H}_2\text{SO}_4 \text{ / año}$$

$$\frac{6'730,432}{2000} = 3'365,216 \text{ Tc / año}$$

- La precipitación de la primera esponja se lleva a cabo por cementación; otros elementos presentes en la solución como sulfatos, precipitan junto con el cadmio por acción del polvo de zinc añadidos a la solución.

Solución que ingresa: 11'231,022 lb / año

Características:

Elementos	Zn	Cd	As	Fe	Tl
g / l	153	20	0.097	6.6	1.0

$$\text{Zn SO}_4 = \frac{11'231,022 \times 153}{453.6} = 3'788,241.5 \text{ lb / año de Zn}$$

$$\text{Cd SO}_4 = \frac{11'231,022 \times 20}{453.6} = 495,194.9 \text{ lb / año de Cd}$$

$$\text{As}_2 (\text{SO}_4)_3 = \frac{11'231,022 \times 0.097}{453.6} = 2,401.6 \text{ lb/ de As año}$$

$$\text{Fe (SO}_4) = \frac{11'231,022 \times 6.6}{453.6} = 163,414.3 \text{ lb/de Fe año}$$

$$\text{Tl}_2 \text{ SO}_4 = \frac{11'231,022 \times 1.0}{453.6} = 24,759.7 \text{ lb de Tl año}$$

Solución que sale:

a) Primera esponja de Cd y solución de ZnSO₄

Característica:

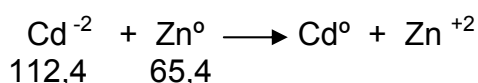
Elementos	Zn	Cd	Tl	Fe	As
%	22	60	2.24	0.4	0.1

Previamente: La cementación se realiza en un tanque de 100 m³ de capacidad, pero solamente se lleva a cabo con 2/3 de su capacidad que es de 65 m³ de solución, agitación, la cantidad de polvo de zinc necesario para la precipitación es un 10% en exceso sobre estequiométrico.

$$65\text{m}^3 \times 20\text{g/l} \times \frac{1000\text{l}}{1\text{m}^3} \times \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} = 1,300 \text{ kg / día}$$

$$= 1,300 \text{ kg de Cd}$$

Lo estequiométrico para 100% de cementación



$$\text{kg de polvo de Zn} = \frac{1,300 \times 65,4}{112,4} = 756.405 \text{ kg / precipitación}$$

$$756.405 + 75.64 \text{ (10\% en exceso)} = 832.04 \text{ kgs}$$

Primera esponja de Cadmio:

$$\frac{495,195 \times 100}{60} = 825,325 \text{ lb /esponja / año}$$

y 2,261.16 lb / día de esponja de cadmio.

Cálculo de la cantidad de elementos contenidos en la esponja

$$\text{Zn}^0 = \frac{825,325 \times 22}{100} = 181,571.5 \text{ lb de Zn}$$

$$\text{Cd} = \frac{825,325 \times 60}{100} = 495,195 \text{ lb de Cd.}$$

$$\text{Tl} = \frac{825,325 \times 2.24}{100} = 18,487.28 \text{ lb de Tl}$$

$$\text{As} = \frac{825,325 \times 0.1}{100} = 825.325 \text{ lb de As}$$

$$\text{Fe} = \frac{825,325 \times 0.4}{100} = 3,301.3 \text{ lb de Fe}$$

b) Solución remanente que sale en forma de ZnSO_4

Zn que permanece en la solución como ZnSO_4

3'788,241.5 lb

$\text{As}_2 (\text{SO}_4)_3$

Arsénico que permanece en la solución como $\text{As}_2 (\text{SO}_4)_3$

2,401.6 lb en la solución – 825.325 = 1,576.27 lb

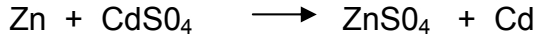
FeSO_4

Fe que permanece en la solución como FeSO_4

163,414.3 - 3,301.3 = 160,113 lb

(solución) (esponja)

ZnSO_4 : de la reacción



Zn que pasa a la solución

$$\frac{495,194.9 \text{ lb de Cd en CdSO}_4 \times 65.4}{112.4} = 288,129.4 \text{ lb Zn}$$

Solución de ZnSO_4 después de separar la primera esponja de cadmio, lo cual retorna al circuito de la planta de lixiviación.

ZnSO_4 que permanece en la solución desde la primera lixiviación.

$$\frac{3'788,241.5 \times 161.4}{65.4} = 9'348,962 \text{ lb de ZnSO}_4$$

ZnSO_4 de la reacción:



$$\frac{288,129.4 \times 161.4}{65.4} = 711,071.63 \text{ lb de ZnSO}_4$$

Total ZnSO_4 9'348,962 + 711,071.63

ZnSO_4 = 10'060,033 lb de ZnSO_4

$$\text{FeSO}_4 = \frac{163,414.3 \times 152}{56} = 443,553 \text{ lb de FeSO}_4$$

$$\text{As}_2 (\text{SO}_4)_3 = \frac{1'576.275 \text{ lb} \times 438}{150} = 4,602.723 \text{ lb de As}_2 (\text{SO}_4)_3$$

c) Cálculo de la cantidad de polvo de zinc requerido para precipitar la primera esponja

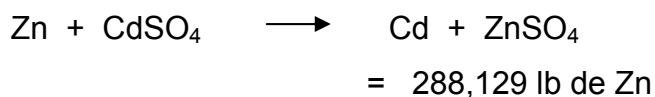
Zn° en la primera esponja (exceso) 2%

$$181,571.5$$

$$\underline{3,631.4}$$

Total 185,202.9 lb de Zn

Zn para la siguiente reacción:



$$\text{Zn para precipitar } 3,301.3 \text{ Fe contenido 1ra esponja} \times \frac{65.4}{56}$$

$$= 3'855,446 \text{ lb Fe}$$

$$\text{Zn para precipitar TI } 18,487.26 \text{ TI 1ra esponja} \times \frac{65.4}{204.2 (2)}$$

$$= 2,960.49 \text{ lb de TI}$$

$$\text{Zn para precipitar el As } 825,325 \times \frac{196.2}{150}$$

$$= 1'079,525 \text{ lb de As}$$

$$\text{Total } 185,202.9 + 296,024 = 481,227 (100\%)$$

$$\frac{481,227 \times 100}{99.98} = 481,323 \text{ lb polvo de Zn / año}$$

$$\frac{481,323}{365} = 1,319 \text{ lb polvo de Zn / día}$$

Polvo de Zn = 1,319 lb / día

d) Cantidad de H₂SO₄ requerido para el proceso de disolución o lixiviación de la primera esponja

La disolución se lleva a cabo con el objeto de convertir en sulfatos todos los materiales presentes en la primera esponja

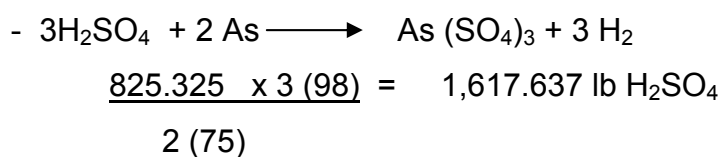
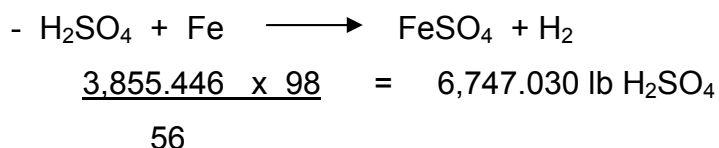
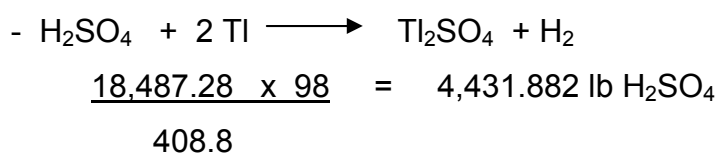
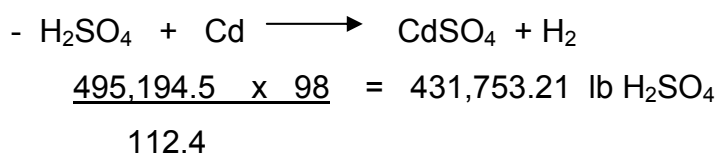
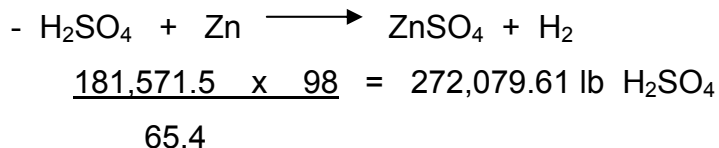
825,325 lb /esponja /año

Cantidad de metales en la esponja:

Elementos	Zn	Cd	Tl	Fe	As
%	22	60	2.24	0.4	0.1

Zn	Cd	Tl	As	Fe	
181,571.5	495,195	18,487.28	825.325	3,301.3	lb

La cantidad de H₂SO₄ necesario para la disolución de la esponja según los elementos presentes



Total H₂SO₄ al 100% 716,627 lb H₂SO₄ / año

Total H₂SO₄ al 98%:

$$\frac{716,627 \times 100}{98} = 731,252.04 \text{ lb/ H}_2\text{SO}_4 \text{ / año}$$

$$\frac{731,252.04}{365} = 2,003.43 \text{ lb H}_2\text{SO}_4 \text{ / día}$$

El proceso de la disolución de la esponja en la planta de cadmio, se realiza por etapa ó Batch es decir no es un proceso continuo; por lo que veremos como se calcula la cantidad de H₂SO₄ para una carga de 3,000 kg de esponja

Elementos	%	esponja		
Zn	22.0	3,000 x 0.22	= 660	x 1.49 = 983.4
Cd	60.0	3,000 x 0.60	= 1,800	x 0.87 = 1,566.0
Tl	2.24	3,000 x 0.022	= 66.0	x 0.24 = 15.84
Fe	0.4	3,000 x 0.004	= 12.0	x 1.75 = 21.00
As	0.1	3,000 x 0.001	= 3.0	x 1.30 = 3.90
2,590.14 kg				

Si se disuelve con 12,000l de agua, tendremos una concentración de la solución de:

$$\frac{2,590.14 \times 1000}{12000} = 215.845 \text{ g / l}$$

o también si se disuelve en 15,000l de solución acuosa para que se obtenga una concentración de 200 g / l que es lo ideal

$$15,000 \times 200 \text{ g / l} = 3,000 \text{ kg (60\%)} + 1,800 \text{ (40\%)}$$

Total = 4,800 + 200kg = 5,000 kg (que es la carga que normalmente se realiza), correspondiendo el 90% a la esponja y el 10% a escoria ó residuos de filtrado

Si la carga fuera de 3,000 kg se tendría:

$$\frac{3000 \times 1000}{15000} = 200 \text{ g / l (concentración de ácido)}$$

Capacidad útil de cada reactor 15,000 l (100%)

Como vemos que el consumo total de H₂SO₄ / año es:

731,252.04 lb H₂SO₄ / año = 332,387,29 kg (98% pureza)

2,003.430 lb H₂SO₄ / día = 910.650 kg /día

Como se opera 02 reactores, el consumo promedio diario de H₂SO₄ es de 1,821.3 kg (cada Batch) dura un promedio de 16 hrs hasta completar la completa neutralización y una acidez final de pH = 4.2

La disolución se realiza en tanques de 15 m³ de capacidad cada uno, se llena de agua hasta 2/3 partes del reactor y luego se adiciona H₂SO₄ y se obtiene una solución promedio ideal de 200 g /l, luego se añade la carga de la esponja (3,000 – 5,000) kg /batch y obtener una solución cadmifera de 200g/l, lo que debe tratarse en un reactor de 15 m³ de volumen útil.

15.000 x 200 = 3,000 kg de cadmio, con una esponja de 60% de cadmio, se debe añadir ó introducir 5,000 kg de esponja para completar el 100%, carga necesario para obtener la concentración de cadmio requerido, la cantidad de H₂SO₄ necesario es de 2,900 – 3,000 kg en forma de electrolito ó agotado ó H₂SO₄ concentrado (98%).

El proceso de la purificación después de la disolución de la primera esponja se obtiene una solución con las siguientes características:

Elementos	Cd	Zn	Tl	Fe	As
g / l	60	30	0.306	0.055	13.5

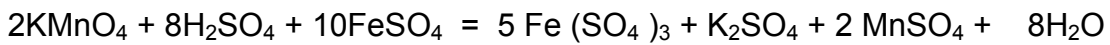
Volumen total de la solución:

$$\frac{495,195 \text{ lb de Cd en la primera esponja} \times 453.6}{60 \text{ g/l}} = 3'743,674 \text{ l/año}$$

Además en el caso que el contenido de la solución tuviera en cantidad considerables que perjudica la pureza del cadmio metálico final, es decir referido a los elementos Cu, Tl, se procede a operaciones de descobreado y destallado correspondiente, antes que la solución proceda a la operación de la segunda precipitación, para obtener la segunda esponja materia prima para la fusión.

1) Cálculos para la oxidación del Fe y TI (reactores) KMnO_4 y H_2SO_4

según la siguiente reacción:



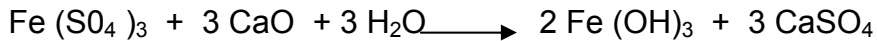
KMnO_4 requerido para oxidar el Fe^{++}

$$\frac{3,301.3 \text{ lb Fe} \times 2 (158) \text{ KMnO}_4}{10 (56)} = 1,863 \text{ lb KMO}_4$$

H_2SO_4 para reducir KMnO_4

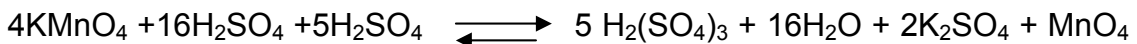
$$\frac{1,863 \text{ lb K Mn O}_4 \times 8 \text{ H}_2\text{SO}_4}{2 (158)} = 4,622.12 \text{ lb H}_2\text{SO}_4$$

CaO requerido para la siguiente oxidación:



$$\frac{3,301.3 \text{ lb Fe} \times 3 (56) \text{ CaO}}{2 (56)} = 4,951.95 \text{ lb CaO}$$

2) Cálculo de KMnO_4 y H_2SO_4 para la oxidación del TI^+ , según la siguiente reacción:



KMnO_4 para oxidar el TI^+ :

$$\frac{18,487.28 \text{ lb TI} \times 4 (158) \text{ KMnO}_4}{10 (204.4) \text{ TI}} = 5,716.22 \text{ lb de KMnO}_4$$

CaO requerido para la siguiente reacción:



$$\frac{18,487.28 \times 3 (56) \text{ CaO}}{2 (204,4)} = 7,597.5 \text{ lb Ca O}$$

Total de reactivos necesarios para purificar la solución de CdSO_4 :

KMnO_4	7,597.5 lb / año	20.815 lb / día
H_2SO_4 al 100 %	16,888.29 lb / año	
H_2SO_4 al 95 %	17,777.15 lb / año	48.75 lb / día
CaO	12,549.45 lb / año	34.38 lb / día

e) Cálculo de Materiales ó Reactivos necesarios para la concentración de la siguiente esponja.

El objeto es la precipitación del cadmio metálico por acción reductora del polvo de zinc y obtener una esponja de cadmio con un contenido del 90% de cadmio y 6 % de zinc. La solución de CdSO₄ es previamente acidificado con H₂SO₄ , hasta obtener una concentración de ácido igual a 4 g /l y una acidez de pH = 1.5, la solución es almacenada antes de realizar la precipitación en un reactor tipo ARNAO (mayor detalle tecnología precipitación segunda esponja), es la etapa más importante de la Hidrometalurgia del cadmio.

Contenido de cadmio en la esponja 495,195 lb / año

Volumen de la solución 3'743,674 l

Calculo del volumen de H₂SO₄ necesario para tener una solución con 4 g /l de H₂SO₄

Características del H₂SO₄ de 95 % a 67.7 Be

Gravedad específico = 1.827 g

Concentración = 1.790 g / l

Volumen de H₂SO₄ 95 % x concentración

Volumen solución

= 8,365.751 x 1,790 = 3.99 = 4 g / l

3'743,674

Litros de H₂SO₄ = 18,279 x 1,790 g / l ácido 95 %

453.6

= 69,000 lb / H₂SO₄

L de H₂SO₄ = 69,000 Lb

Volumen total de la solución de CdSO₄ con 4 g / l de concentración de H₂SO₄

3'743,674 + 18,420 = 3'762,094 l / año

3'762,094 = 10,307.106 l / día

365

f) Balance de metales en la segunda esponja

Características de la segunda esponja:

Zn Cd (esponja seca)

6 % 90 %

495,195 lb Cd en solución x 100 = 550,216.66 lb esponja por año

90

$$\frac{550,216.66}{365} = 1,507.44 \text{ lb / día}$$

365

Total esponja producida por día = 1,507.44 l / día

Cálculo de esponja húmeda al 16 % de humedad

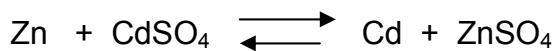
$$\frac{550,216.66 \text{ lb esponja seca} \times 100}{84} = 655,019.83 \text{ lb}$$

84

$$\frac{655,019.83}{365} = 1,794.57 \text{ lb / día}$$

365

Zn requerido para la siguiente reacción:

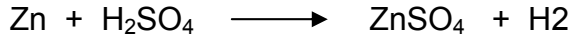


$$495,195 \text{ lb Cd en solución} \times \frac{65.4}{112.4}$$

112.4

= 288,129.45 lb de Zn que queda en la solución de retorno a la planta de lixiviación.

Zn requerido para neutralizar 4 g / l de H₂SO₄ contenido en la solución según la siguiente reacción



$$69,000 \text{ lb de H}_2\text{SO}_4 \text{ en solución} \times \frac{65.4}{98}$$

98

= 46,050 lb de Zn queda en solución que circula al circuito de lixiviación

Cantidad de zinc metálico que acompaña a la esponja

$$\frac{550,216 \text{ lb esponja seca} \times 6 \% \text{ Zn}}{100}$$

100

Zn metálico en la esponja = 33,013 l de Zn

Total zinc requerido para precipitar la segunda esponja:

$$\frac{367,192 \text{ lb / año}}{365} = 1,006.00 \text{ lb / día}$$

365

La solución remanente después de la cementación de la segunda esponja es retornada hacia la planta de lixiviación.

Consumo Unitarios:

Balance de materiales en el proceso hidrometalúrgico del cadmio:

Sumario

1.- Materia prima, residuos de purificación Cu- Cd

Los residuos de Cu-Cd tratado por año (seco) es del orden de 8'421,052.6 lb/año; 23,071 lb / día ó 10,451.3 kg / día

Composición:

Zn	Cu	Cd	As	Fe	Tl	Humedad	otros	
45.5	5.5	6.0	0.09	2.0	0.3	35	5.6	%

2.- Cemento de Cu

Cemento de Cu obtenido por año 1'006,863 lb /año y 2,758.52 lb /día

Composición:

Elementos	Cu	Zn	Fe	Cd	As	Pb
%	46	5	0.55	1	0.5	10

3.- Segunda esponja (Briquetas) en lb

Composición: seco

Elementos	Zn	Cd	Humedad
%	6	90	16

Producción de segunda esponja / año (seco) = 550,216.66 lb /año

Producción de segunda esponja / día (seco) = 1,507.44 lb /día

Producción de segunda esponja / año (húmedo) = 655,019.85 lb /año

Producción de segunda esponja / día (húmedo) = 1,794.57 lb /día

4.- Reactivos usados en lb

H₂SO₄ al 100 % para lixiviar residuo Cu- Cd = 6'393,912 lb

H₂SO₄ al 100 % / año para lixiviar primera esponja = 716,627 lb /año

H₂SO₄ al 100 % / año para reducir K Mn O₄ = 16,888.29 lb /año

Total H₂SO₄ para la hidrometalurgia del Cd 7'127,427.7 lb /año

Equivalente de ácido industrial de 95 % / año

$$= 7'502,554.7 \text{ lb /año}$$

$$= 20,554.994 \text{ lb/día}$$

5.- Polvo de Zn en lb.

Polvo de zinc al 100 % para precipitar la primera esponja /año = 481,225.9 lb /año

Polvo de zinc al 99.98 % industrial para precipitar primera esponja 481,322.16 lb /año.

Polvo de zinc al 99.98 % industrial para precipitar primera esponja /día = 1,318.69 lb /día.

6.- CaO en lb: 19,825.82 lb /año
54,32 lb /día

7.- KMnO₄ total en lb

KMnO₄ requerido para purificar la solución 7,589.3 lb /año: 20.972 lb /día

8.- H₂CrO₇ requerido para la precipitación del TI /año

$$\frac{24,759.7 \text{ lb TI} \times 2 (264) \text{ K}_2\text{CrO}_7}{2 (204,4)}$$

$$= 31,979.26 \text{ lb K}_2\text{CrO}_7 \text{ /año}$$

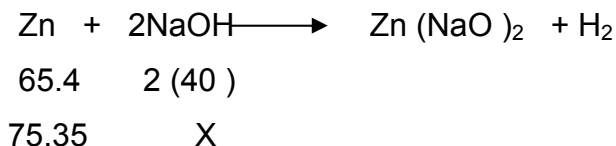
$$= 87.614 \text{ lb /día}$$

9.- Cantidad de NaOH utilizado para la fusión de las briquetas de cadmio, cuya composición es:

Humedad	16%	de H ₂ O
Cd	(75%)	1,130.25lb
Zn	(5%)	75.35 lb
H ₂ O	(16%)	241.12 lb
Insolubles	(4%)	<u>60.28 lb</u>

1507,0 lb producción diaria

NaOH requerido para la siguiente reacción (escorificación)



$$\therefore \frac{75.35 \text{ lb Zn en briquetas} \times 80 \text{ lb de NaOH}}{65.4}$$

$$\therefore 92.171 \text{ lb NaOH /día ó carga de fusión}$$

En la práctica se funde las briquetas con una cantidad de NaOH equivalente al 10% del peso de las briquetas a cargar, básicamente para asegurar una buena eliminación del Zn, Pb y otras impurezas

Por lo tanto la cantidad de NaOH requerido /día o carga, será:

$$\frac{1,507 \times 10}{100} = 150.7 \text{ lb NaOH /día ó carga.}$$

NaOH requerido por año será:

$$150.7 \times 365 = 55,005.5 \text{ lb de NaOH /año}$$

Balance de metal Cd – hidrometalúrgico

Entradas:	lb	% cd	Cd - lb
Residuo Cu-Cd			
Tratado /año	8'421,052.631	6	505,263.12
Salidas:			
Segunda esponja de Cd	550,216.66	90	495,194.9
Producido/año			
Recuperación	$\frac{495,194.9 \times 100}{505,263}$	= 98%	

Balance del metal Zn

Entradas:	lb	% Zn	Zn lb
Polvo Zn cargado	481,322.164	98	471,695.6
Salidas:			
Cemento de Cu	1'006,863	5	50,343.15
Zn en solución hacia la planta electrolítico de Zn	7'878,110		
Segunda esponja	550,216.66	6	33,012.99
Recuperación	7'911.12 (99,5%)		

Balance del metal Cu

Entradas.	Lb	% Cu	Cu lb
Residuo Cu-Cd Cargado	8'421,052.	5.5	463,158
Salidas			
Cemento de Cu	1'006,863	46	463,157
Recuperación Cu	$= \frac{463,157 \times 100}{463,158} = 99.99 \%$		

10.- Cálculo de goma y gelatina utilizado para las cementaciones

a) Cálculo de goma en la primera cementación

- Concentración adecuada de la goma 0.100g /l óptima
- Concentración solución cadmífera 27g /l
- Volumen de solución a cementar

$$65000 \text{ l} \times 0.100\text{g /l} = 6.5 \text{ Kg goma}$$

b) Cálculo de gelatina en la segunda cementación

$$65000 \text{ l} \times 27\text{g /l} = 1755 \text{ Kg con } 70\% \text{ de recuperación}$$

$$1755 \times 0.7 = 1228.5 \text{ Kg con } 95 \% \text{ de recuperación}$$

$$1228.5 \times 0.95 = 1167 \text{ Kg Cadmio para la segunda cementación}$$

c) 1167 Kg con una concentración promedio de 200g /l almacenado en un volumen promedio 5835 l , cantidad de gelatina necesario para la precipitación 0.657 m³ de solución:

$$1 \text{ l} \times 1.4 \text{ Kg /l} = 1.4 \text{ Kg}$$

$$5835 / 0.657 = 8 \text{ precipitación}$$

$$8 \times 1.4 = 11.2 \text{ Kg}$$

d) Consumo de goma y gelatina en la primera y segunda cementación

- Primera cementación (goma utilizado)

$$6.5 \text{ Kg} \times \$ 2 \times 3.35 = 43.55 \text{ nuevos soles}$$

- Segunda cementación (gelatina)

$$11.2 \text{ Kg} \times \$ 4.5 \times 3.35 = 168.8 \text{ nuevos soles}$$

Para la concentración de un mismo volumen solución el consumo de goma en comparación con la gelatina es menor en cantidad y costo.

5.2 Medio Ambiente

En la obtención del zinc refinado (pureza, S.G.H 99.995 %) , se genera una serie de residuos, los cuales retornan a los diferentes circuitos y/o al proceso en que se producen.

Cada operación y/o proceso unitario genera sus respectivos residuos.

En la Tostación y/o Pirometalurgia del Concentrado de zinc:

Se producen residuos sólidos de calcina, sólidos que son trozos grandes de óxido de zinc (ZnO) que reingresan al circuito a través del molino de bolas, en donde se les reduce a tamaño fino y continuarán a la siguiente etapa ó proceso.

El operante gaseoso principal es el SO₂, éste es tratado en la planta para obtener el H₂SO₄ siendo la emanación final de este gas al ambiente de ± 500 p.p.m (valor menor al establecido por las normas internacionales).

En la Hidrometalurgia del zinc, los residuos sólidos que se generan son:

- Lodos con contenido de Pb – Ag, que son tratados en la planta de flotación para concentrar la Ag, la cola final o relave es el Pb, que es enviada a la poza de efluentes.
- Residuos de Jerosita se almacenan en la poza de efluentes.
- Residuos con contenido de cadmio, son tratados en la Planta de Cadmio (es el material de estudio de la presente tesis de grado)
- Residuos con contenido de Cu – Co, son vendidos a terceros para su tratamiento.
- Los efluentes líquidos son recuperados e reingresan al circuito de hidrometalurgia.
- Los efluentes gaseosos; son por lo general vapores acuosos, los cuales se evacuan al medio ambiente.

En el Proceso de Electrodeposición:

- Los residuos sólidos están constituidos por:
 - a) Lodos de MnO₂, vendidos a terceros para su tratamiento.

- b) Lodos con contenido de $ZnSO_4$, retornan al circuito
- c) Escorias de la planta de ánodos, vendidos a terceros
- Efluentes líquidos, constituidos por solución agotada con contenidos de H_2SO_4 (190 – 195)g/l, Zn (55g/l - 57g/l) ésta es recirculada en un 90% en el proceso y el otro 10% se utiliza como medio lixivante en el proceso del enfriamiento de la solución pura ($ZnSO_4$), evacuados al medio ambiente, el O_2 , producto de las reacciones electroquímicas en la casa de celdas, se evacua al medio ambiente.

En el Proceso de Electro Refinación del Zinc:

Los residuos sólidos, están constituidos por escorias con contenido de impurezas como: Pb, Fe, Cd, Cu, etc; después de un tratamiento (molienda), retornan al circuito de tostación y se mezcla con nuevos concentrados, los efluentes gaseosos con contenidos de partículas en suspensión, después de la recuperación de éstas en sistemas de recuperación de polvos, se evacua al medio ambiente.

Refinación del Cadmio

La materia prima para este proceso es el residuo sólido de cadmio con contenido de cobre, la obtención del cadmio se realizó con un conjunto de operaciones y procesos unitarios, durante cuya ejecución se generan diferentes tipos de nuevos residuos que por naturaleza, diseño de las operaciones y procesos unitarios, retornan al circuito.

Los residuos sólidos, están constituidos por repulpado de Cu, sub producto obtenido en la lixiviación de la primera esponja, es mezclado con el residuo de Cu de la purificación y vendido a terceros ; también se encuentran los lodos de Pb y Tl que son almacenados y mezclados con residuos de flotación y almacenados en la poza de efluentes.

Los lodos de Ni y Co, residuos que retornan al circuito de lixiviación (Etapa hidrometalurgia).

Las escorias resultado de la fusión y moldeo de las briquetas de cadmio, retornan al circuito de tostación y los efluentes líquidos, solución de la primera y segunda cementación con contenidos metálicos, retornan a lixiviación (hidrometalurgia). [1],[3],[4],[13],[15]

CAPITULO VI ASPECTOS FINALES

6.1 Conclusiones

1. El proceso hidrometalúrgico de obtención del cadmio, es de poca complejidad y de un alto rendimiento, puesto que permite obtener un producto final de alta pureza del 99.98% y con una recuperación del 98%, solamente se debe tomar las precauciones en cada una de las etapas del proceso hidrometalúrgico.
2. Los reactivos que se usan en el proceso como son: Polvo de zinc, CaO, KMnO_4 , gelatina, soda cáustica existen en el mercado, el polvo de zinc es el reactivo principal y el más costoso se produce en la planta, con contenido de Pb < 20 p.p.m de malla. < 200 u de tamaño.
3. La goma o cola de origen animal, utilizada como reactivo inhibidor de las impurezas que acompañan al cadmio, como son: Talio, Níquel y Fierro en la primera cementación, y según resultados de las diferentes pruebas experimentales se comprobó su acción inhibidora.
4. El costo de la goma con relación a la gelatina es del orden del 1 a 3 es decir de \$ 4.0 a \$ 12.00 por kilogramo
5. El control de las impurezas como son: TI, Ni y Fe en la primera cementación con la adición de la goma, según los resultados, hay la posibilidad de evitar el uso de reactivos en las etapas posteriores de purificación del TI, Cu. Ni
6. A mayor concentración de goma, se obtiene mayor % de cadmio; sin embargo el mayor % de cadmio se obtuvo con la concentración de goma 0.100 g /l que es la misma que se utiliza en la planta con la gelatina, pero la agitación fue el doble , es decir de 150 r.p.m .
7. La concentración de 100 mg /l de goma en la prueba V permitió obtener los mejores resultados de inhibición por la goma, para evitar la precipitación del TI, Ni, también el Fe las condiciones de esta prueba arroja mejores resultados en cuanto a su inhibición.

8. El análisis de la primera esponja obtenida de cadmio, se ha tomado 4 muestras de diferentes concentraciones de cadmio para realizar la primera precipitación, el porcentaje de recuperación del cadmio en la esponja depende directamente del contenido de cadmio en la solución de CdSO₄.
9. En resumen las diferentes pruebas nos lleva a concluir que el uso de la goma en la concentración adecuada y la agitación con las r.p.m necesarios permiten obtener mayor % de Cd, se inhibe los elementos perjudiciales como el Tl, Ni, Fe, en consecuencia evita las posteriores operaciones de purificación de estos elementos y evita el consumo de reactivos respectivos y pérdidas de horas hombre.

6.2 Recomendaciones

- Según los resultados de las pruebas experimentales, se recomienda adicionar la goma de origen animal en la primera cementación por su efecto inhibitor de las impurezas (Talio, Níquel y Hierro) que acompañan al cadmio.
- El uso de la goma en la primera cementación, posibilita evitar el uso de otros reactivos, en las etapas de purificación del Talio y Níquel principalmente.
- Realizar el estudio a nivel de laboratorio para recuperar el Talio, residuo sólido, en vista que es un metal estratégico y su recuperación es valiosa.
- Modificar el agitador en relación a las r.p.m de 70 a más, pues permite mayor recuperación del cadmio en la esponja. [1]

BIBLIOGRAFIA

1. Vieille Montagne - Manual de Operaciones Planta de Cadmio - 1981
2. Revista Análisis II Foro Metalúrgico – 1980
3. Santibáñez Asención Baldomero – Tesis Obtención del Cadmio Proceso Hidrometalúrgico - 1980
4. Manual de operaciones Centro Min Perú - 1980
5. Memoria Anual Minero Perú - 1990
6. Logros y Metas - Revista Minero Perú - 1990
7. Memoria Anual Ministerio de Energía y Minas - 2004
8. Volumen de la Producción Minero Metalúrgico - 2004
9. Anuario 2004 -Ministerio de Energía y Minas
10. Enciclopedia de Ciencias y Tecnología Tomo II – 1990
11. Informe Producción Mensual División Hidrometalúrgico Cajamarquilla 1999
12. Manual operación de la Planta de Zn y Cd-Centro Min Perú - 1975
13. Mantell C.M. - Ingeniería Electroquímica - Ed. Revesté - 1980
14. Euret F.C. -.- Introducción Ingeniería Electroquímica - Ed. Revesté 1992
15. Gallote P.- Tratado de Ingeniería Electroquímica - Ed. Milano - 1980
16. Costa. E- Ingeniería Química Tomo II - Ed. Alhambra - 1983
17. Costa López J. – Curso Química Técnica – Ed. Revesté - 1991
18. Gnerasimovya – Curso Física Química – Tomo I – Ed. Mir - 1996
19. Atkins P.W. – Física Química – Iberoamericana S.A - 1991
20. Clyder. Mets – Física Química - MC. Graw Hill -1991
21. . Maron Samuel H y. Praton Carl F - Física Química - Ed. Limura S.A - 1993
22. O.E.A - Física Química de Superficies – Serie Química - 1979
23. .Deltome E and . Pourbaix M – Comportement Electrochimique du Cadmiun – Editorial chapman-1973

ANEXOS:

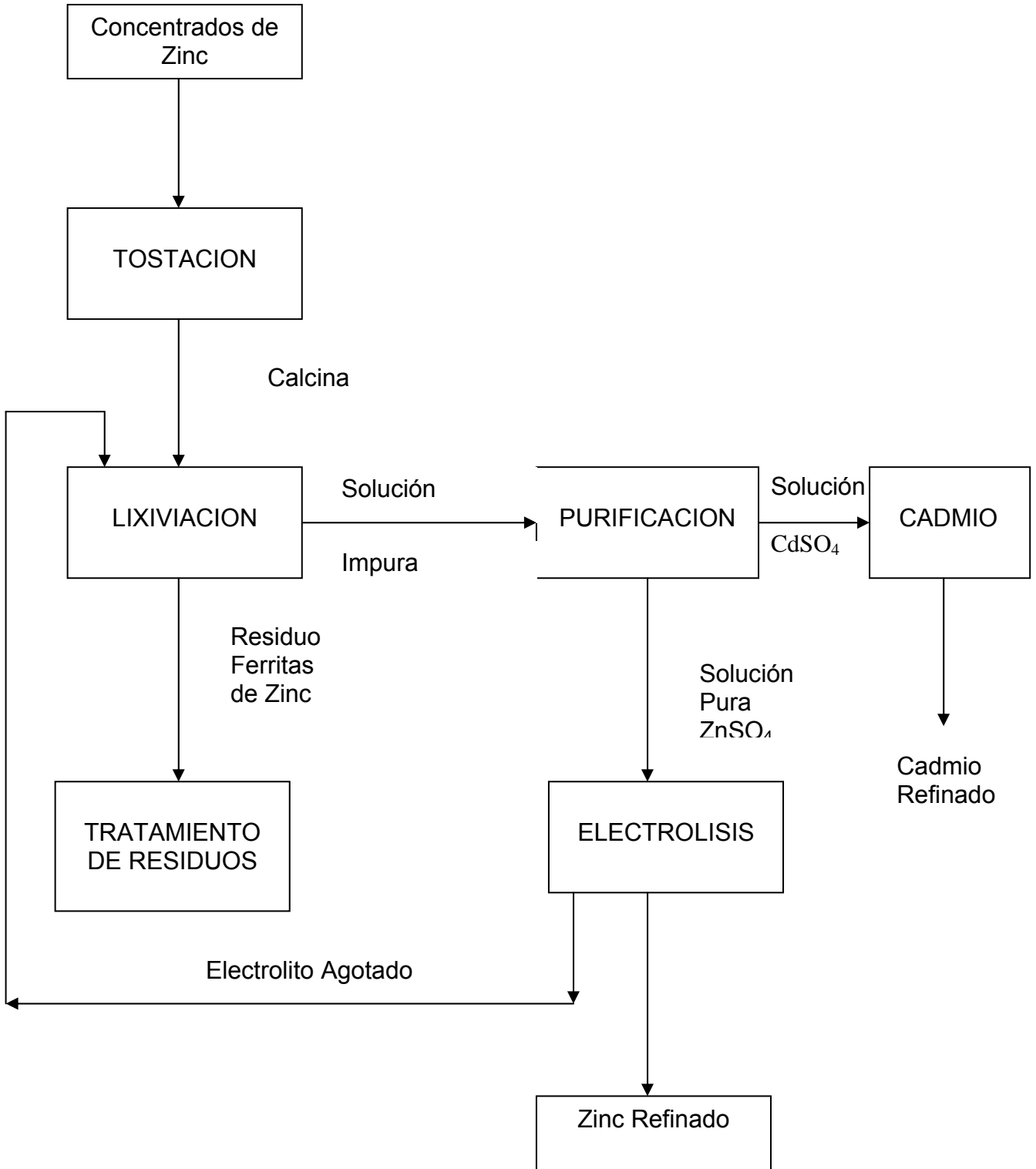
A - 1 Diagrama Flujo Refinería de Zinc

A - 2 Diagrama Flujo Plantas de Purificación y Cadmio

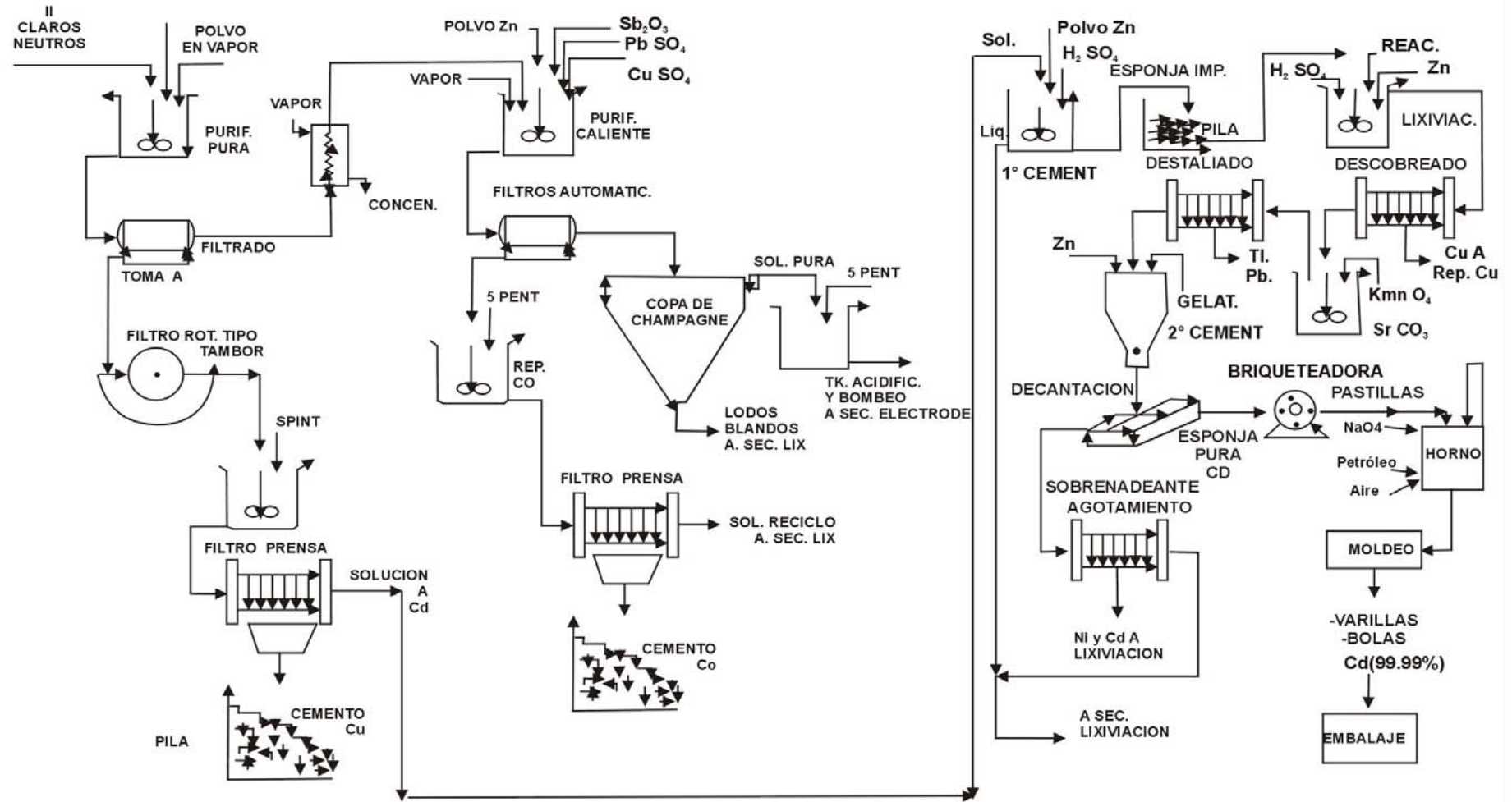
A - 3 Diagrama Flujo Planta de Cadmio

A - 4 Vista Parcial Planta de Cadmio – Refinería de Zinc de Cajamarquilla
(Lima – Perú)

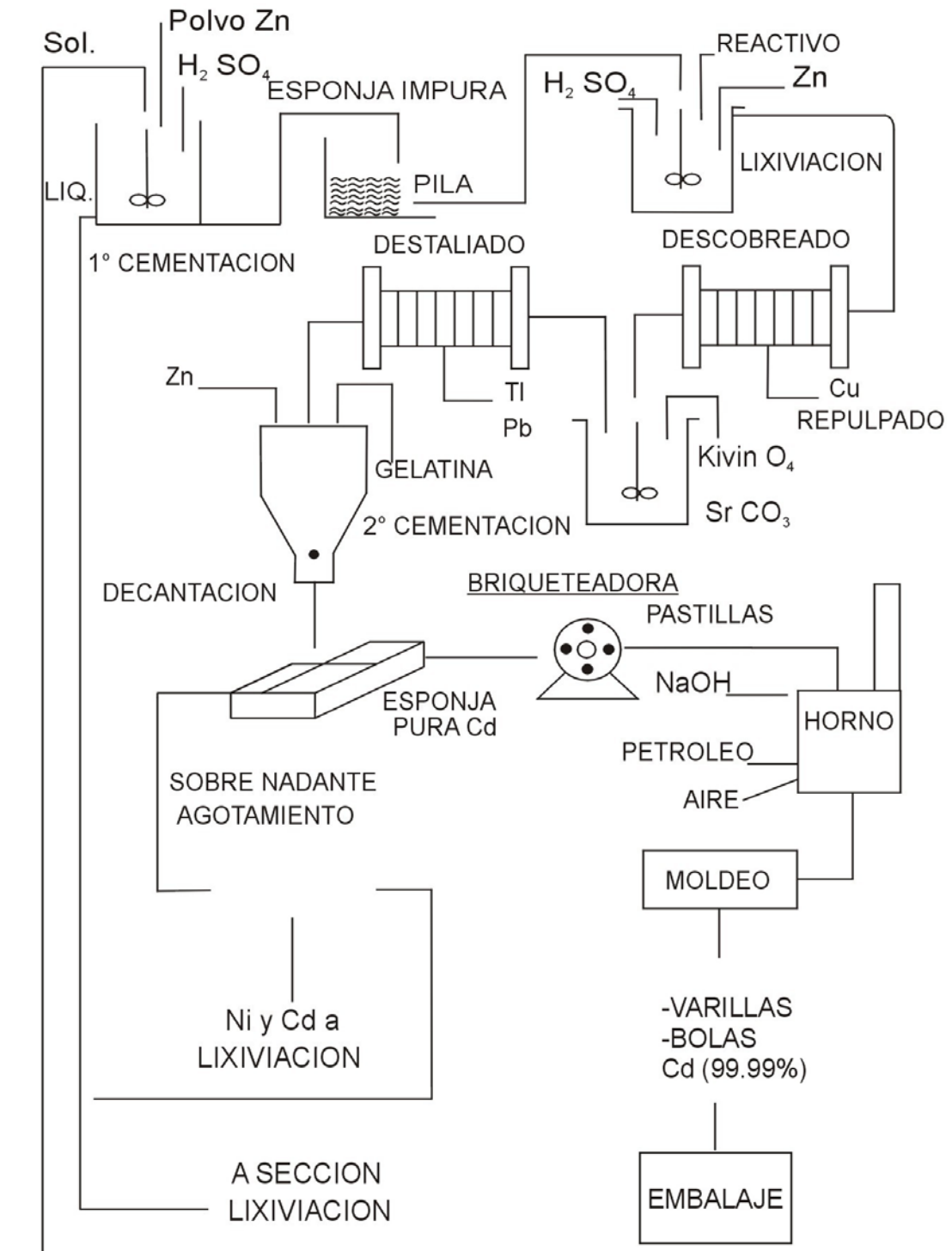
ANEXO A - 1 "DIAGRAMA DE FLUJO REFINERIA DE ZINC"



ANEXO A – 2 “DIAGRAMA DE FLUJO PLANTAS DE PURIFICACION Y CADMIO”



ANEXO A – 3 “DIAGRAMA DE FLUJO PLANTA DE CADMIO”



ANEXO A-4 Vista parcial de la Planta de Cadmio – Refinería de Zinc de Cajamarquilla (Lima - Perú)

