



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería - Magister en Ingeniería Metalúrgica

## CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN DE UN CONCENTRADO DE ESFALERITA EN MEDIO $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de  
Concepción para optar al grado de Magíster en Ingeniería  
Metalúrgica

POR: Milton Eduardo Copa Olivarez  
Profesor Guía: Dra. María Cristina Ruiz Paredes  
Profesor Co-Guía: Dr. Rafael Padilla Duran

CONCEPCIÓN, CHILE Julio-2021

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera empezar a agradecer ante todo a mis padres Rafael y Ruth, porque son ellos los que me apoyaron y motivaron en mi desarrollo profesional. Además, por brindarme ayuda y consejos durante todo este tiempo. A mis hermanos, Alvaro y Mayra, que son las personas que me inspiran y llenan de alegría la vida.

Agradezco a mis profesores guía, Dra. María Cristina Ruiz y Dr. Rafael Padilla, por brindarme su guía y conocimiento para la culminación de este proyecto.-

También quisiera agradecer al personal docente y administrativo del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, por el apoyo técnico y capacitación para finalizar este proyecto.

Agradezco el financiamiento y la confianza al Ministerio de Educación del Estado Plurinacional de Bolivia a través del programa “100 Becas de estudio de Postgrado en las áreas científica, tecnológica y de salud”.

Finalmente quiero agradecer a toda mi familia y amigos especialmente al colega Mauricio Renard Jordan Mita y Samantha Laura Duran Quispe, por su apoyo constante y solidaridad que impulsan mi crecimiento humano día a día.

## Índice

### AGRADECIMIENTOS

Tabla de contenido

Índice de tablas

Índice de figuras

Resumen

### Contenido

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Introducción .....	1
1.2. Motivación.....	4
1.3. Objetivos.....	5
1.3.1. Objetivo general .....	5
1.3.2. Objetivos específicos .....	5
Capítulo 2. Revisión de la literatura y marco teórico .....	6
2.1. Lixiviación de los minerales sulfurados .....	6
2.1.1. Lixiviación de concentrados de zinc.....	8
2.2. Análisis termodinámico.....	17
2.3. Cinética de reacciones de lixiviación .....	20
3.1. Materiales .....	25
3.2. Equipo experimental.....	27
3.3. Metodología.....	28
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	30
4.1. Lixiviación de esfalerita en medio $H_2SO_4$ -NaCl- $Fe^{+3}$ - $O_2$ .....	30
4.1.1. Efecto del flujo de $O_2$ .....	30
4.1.2. Efecto de la concentración de $Fe^{3+}$ .....	31
4.1.3. Efecto de la concentración de $H_2SO_4$ .....	32
4.1.4. Efecto de la concentración de NaCl .....	33
4.1.5. Efecto de la adición de sulfato cúprico y lignosulfonato ácido de calcio .....	34
4.1.6. Efecto de la temperatura .....	36
4.1.7. Efecto del tamaño de partícula .....	37
Capítulo 5. Conclusiones.....	44
Referencias.....	45

## Índice de tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la lixiviación atmosférica versus lixiviación a presión.(Lahtinen et al., 2005) .....	3
Tabla 2.Composición química del concentrado de zinc en diferentes tamaños .....	25
Tabla 3. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.....	51
Tabla 4. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrados de Esfalerita .....	53
Tabla 5. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del cloruro de sodio en la lixiviación de concentrados de Esfalerita. ....	54
Tabla 6. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del ácido sulfúrico en la lixiviación de concentrados de Esfalerita. ....	56
Tabla 7. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del ion de férrico en la lixiviación de concentrados de Esfalerita. ....	58
Tabla 8. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del sulfato cúprico en la lixiviación de concentrados de Esfalerita. ....	59
Tabla 9. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del flujo de aire en la lixiviación de concentrados de Esfalerita. ....	60
Tabla 10. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del lignosulfonato acido de calcio en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.....	61

## Índice de figuras

Figura 1. Diagrama esquemático del mecanismo propuesto de lixiviación de esfalerita asistida galvánicamente, con $\text{Fe}^{+3}$ en presencia de pirita.....	7
Figura 2. Diagrama del sistema Zn-S-H <sub>2</sub> O a 95°C .....	18
Figura 3. Diagrama del sistema Fe-S-H <sub>2</sub> O a 25 y 95°C.....	18
Figura 4 Diagrama del sistema S-H <sub>2</sub> O a 25 y 95°C.....	19
Figura 5 Tipos de reacción de partículas sólidas no porosas (Levenspiel & Tojo Barreiro, 1993) .....	20
Figura 6. Modelos idealizados para la reacción de partículas sólidas .....	21
Figura 7. Modelo de reacción mediante transferencia de masa. ....	22
Figura 8. Modelo de reacción mediante control químico. ....	23
Figura 9. Patrón difractométrico del concentrado de esfalerita -150+106 $\mu\text{m}$ .....	26
Figura 10. Patrón difractométrico del concentrado de esfalerita -106+75 $\mu\text{m}$ .....	26
Figura 11. Armado del reactor para las pruebas de lixiviación. ....	27
Figura 12. Accesorios del reactor de lixiviación: Calefactor, agitador e impulsor de teflón. ....	28
Figura 13. Efecto del flujo de oxígeno sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , tamaño de partícula = 41.5 $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura = 95 °C.....	31
Figura 14. Efecto del sulfato férrico sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5 $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura = 95 °C.....	32
Figura 15. Efecto del ácido sulfúrico sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5 $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura = 95 °C.....	33
Figura 16. Efecto de la concentración del cloruro de sodio sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: temperatura = 95 °C, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula 41.5 $\mu\text{m}$ , agitación= 350 rpm. ....	34
Figura 17. Efecto del sulfato cúprico sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5 $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura = 95 °C. ....	35
Figura 18. Efecto del lignosulfonato acido de calcio sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de	

oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5 $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura = 95 $^{\circ}\text{C}$ . .....	36
Figura 19. Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5 $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm. ....	37
Figura 20. Efecto del tamaño de partícula sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: temperatura = 95 $^{\circ}\text{C}$ , $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, velocidad de rotación= 350 rpm. ....	38
Figura 21. Patrón difractométrico del residuo a 70 $^{\circ}\text{C}$ . ....	39
Figura 22. Patrón difractométrico del residuo a 95 $^{\circ}\text{C}$ . ....	39
Figura 23. Ajuste del modelo cinético para diferentes rangos de tamaño de esfalerita para el caso de control por reacción química. ....	40
Figura 24. Ajuste del modelo cinético para diferentes rangos de tamaño de esfalerita para el caso de control por difusión en el producto sólido. ....	41
Figura 25. k versus $1/r_0^2$ para verificación de ajuste de modelo cinético. ....	41
Figura 26. Ajuste del modelo cinético para diferentes temperaturas para el caso de control por difusión en el producto sólido. ....	42
Figura 27. Gráfico de Arrhenius para la disolución de esfalerita. ....	43
Figura 30. Patrón difractométrico del concentrado de -75+53 $\mu\text{m}$ .....	50
Figura 31. Patrón difractométrico del concentrado de -53+45 $\mu\text{m}$ .....	50
Figura 32. Patrón difractométrico del concentrado de -45+38 $\mu\text{m}$ .....	51

## Resumen

El principal objetivo de este trabajo de tesis fue estudiar una alternativa hidrometalúrgica para el tratamiento de un concentrado de esfalerita procedente de la Empresa Minera Colquiri, Bolivia. Específicamente, se estudió la cinética de la lixiviación directa del concentrado de esfalerita en soluciones de ácido sulfúrico-sulfato férrico-cloruro de sodio y oxígeno a presión ambiente.

Las principales variables estudiadas fueron concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  de 0 a 0.8M, concentración de ácido sulfúrico de 0.1 a 1.3M, concentración de cloruro de sodio de 0 a 1.3 M en el rango de temperatura de 60 a 95 °C, con un flujo de oxígeno de 1L/min y agitación de 350 rpm. Los resultados mostraron que un incremento en la concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  hasta 0.1 M y de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hasta 1M aumentan la disolución de zinc. La adición de NaCl fue favorable hasta concentración de 0.7M.

La adición del agente tenso activo lignosulfonato ácido de calcio, no tuvo ningún efecto en la disolución de zinc, y la adición de ion cúprico tuvo un efecto negativo.

La cinética de disolución de esfalerita se ajustó usando el modelo de núcleo sin reaccionar con control por difusión a través de la capa de producto dado por la ecuación:

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{k'}{r_0^2} t$$

y se determinó una energía de activación de 85.81 kJ/mol en el rango de temperatura de 60 a 95 °C.

Basado en los resultados experimentales se concluyó que la lixiviación directa a presión ambiente en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$  es una excelente alternativa para el tratamiento de concentrados de esfalerita porque la presencia de ion cloruro aumenta la velocidad de disolución de la esfalerita disminuyendo en forma importante los tiempos de tratamiento.

## Capítulo 1. Introducción

### 1.1. Introducción

El zinc es un metal base común con diversos usos en una sociedad moderna. Se utiliza para la fabricación de componentes metálicos en forma de aleaciones de fundición a presión y como latón donde se alea con cobre. Su uso principal es para la protección contra la corrosión o el galvanizado del acero. El zinc también tiene empleo en fertilizantes y diversos usos farmacéuticos y médicos menores. Es un elemento esencial para la vida y una parte natural del medio ambiente (Sinclair, 2005).

La mineralización de sulfuros de zinc consiste normalmente de una mezcla de muchos sulfuros metálicos, y generalmente tiene una fuerte asociación con el hierro como pirita o pirrotina, y también con plomo como galena y con cobre. Las primeras técnicas de separación se basaban en métodos de reducción de tamaño y separación por gravedad, que fueron razonablemente exitosos para la separación de plomo debido a la alta diferencia de peso específico, pero en general fueron inadecuados para la separación de esfalerita con un peso específico de 4.0. Esta dificultad se agudizó con el descubrimiento de grandes recursos de zinc como el campo Broken Hill en Australia y proporcionó un incentivo para el desarrollo del proceso de flotación para la separación diferencial de minerales. Los concentrados de sulfuro de zinc son la principal materia prima para la siguiente etapa de industrialización ya sea la industria de fundición o los procesos hidrometalúrgicos para la producción de zinc en la actualidad (Ortiz et al., 2010).

La esfalerita es actualmente el principal mineral de zinc para la producción primaria del metal, generalmente la esfalerita contiene hierro reemplazando el zinc en su estructura cristalina, su fórmula se puede describir con mayor precisión como  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ . Una reserva de este mineral se encuentra en la Empresa Minera Colquiri, departamento de La Paz, Bolivia. Esta empresa estatal alcanzó en 2018 una producción de 4952 toneladas métricas finas de concentrado de zinc, y se espera una pronta ampliación de una planta concentradora de 2000 toneladas por día

(COMIBOL, 2019).

El zinc metálico se obtiene mediante procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Los procesos pirometalúrgicos como el de retorta han desaparecido casi por completo y el uso del alto horno o del horno de fundición imperial (ISF) está disminuyendo al grado que mundialmente solo el 11% del zinc se procesa por esta vía.

La producción mundial de zinc en la actualidad es fuertemente dominada por métodos hidrometalúrgicos abarcando el 89% de la misma para finales del 2013. El método tradicional incluye el tratamiento de esfalerita por tostación oxidante seguida de lixiviación ácida del óxido de zinc y recuperación de zinc por electro-obtención (proceso RLE).

El proceso electrolítico ganó predominio a la industria de fundición, debido a la calidad superior de su producto, a su mayor eficiencia y menor estructura de costos generales. Para evitar las operaciones de tostación y la producción de ácido sulfúrico asociada, se empezó a impulsar la investigación y el desarrollo de nuevos procesos hidrometalúrgicos, es así como industrialmente se dejó atrás el proceso tradicional (RLE) y se está reemplazando por la lixiviación directa de los concentrados de zinc.

La lixiviación directa de concentrados de zinc puede ser por lixiviación en autoclave o lixiviación a presión ambiente. El proceso de lixiviación a presión implica la lixiviación directa de concentrados de sulfuro de zinc en ácido sulfúrico, suministrado como electrolito gastado, en presencia de oxígeno a presión y a temperaturas elevadas (Collins et al., 1994). Este método de lixiviación en autoclave de concentrados de zinc fue el primer proceso en ser desarrollado y aplicado industrialmente como alternativa al proceso RLE. Posteriormente, se desarrolló la lixiviación directa a presión ambiente con soluciones ácidas de sulfato férrico. La principal ventaja del proceso de lixiviación a presión respecto a la lixiviación a presión ambiente se resume en que es un proceso altamente intensivo. Sin embargo, este proceso tiene mayores costos de inversión y operación, como se

puede ver en detalle en la Tabla 1. La flexibilidad, confiabilidad y robustez del proceso de lixiviación a presión atmosférica hacen que en muchos casos sea una tecnología tanto técnica como económicamente más atractiva para la lixiviación directa de concentrados de zinc que la tecnología de lixiviación a presión (Lahtinen et al., 2005).

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la lixiviación atmosférica versus lixiviación a presión.(Lahtinen et al., 2005)

	<b>Lixiviación atmosférica</b>	<b>Lixiviación a presión</b>
<b>Recuperación y cinética</b>	Posiblemente una menor recuperación de zinc. Una cinética más baja conduce a reactores más grandes	Cinética más rápida y reactores más pequeños.
<b>Control de proceso</b>	Muy flexible y adecuado para diversas materias primas y tasas de alimentación. Control de proceso simple. Permite la recuperación de Ag y Pb y el control total de la precipitación de hierro. Sin manipulación de azufre fundido.	Control de proceso más complicado (temperatura, azufre fundido, calentamiento, problemas de incrustación, aditivos de lixiviación)
<b>Mantenimiento</b>	Función casi sin mantenimiento y muy confiable, sin acumulación de incrustaciones y corrosión del material.	Necesita mucho mantenimiento y tiene largas paradas anuales.
<b>Inversión</b>	Menores costos de inversión debido a la simplicidad y operación atmosférica.	Mayores costos de inversión debido a la complejidad y la operación presurizada.
<b>Costo de operación</b>	Un poco más de poder de mezcla, costos de mantenimiento muy bajos, no se necesita vapor debido al alto calor de reacción.	Bajo poder de mezcla, alto mantenimiento, calefacción con vapor necesario.

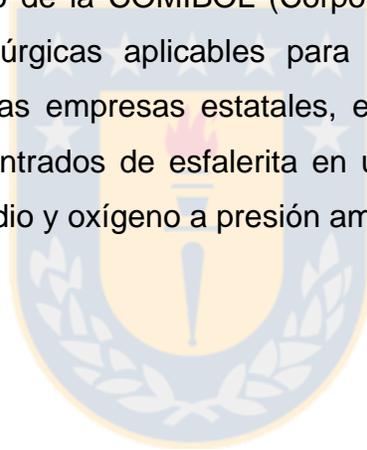
Durante los últimos años, se ha investigado también la interacción galvánica entre los minerales sulfurados, como la esfalerita-pirita (Los Santos et al., 2016). Sin embargo, aún no se ha estudiado la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de esfalerita utilizando soluciones de ácido sulfúrico-sulfato férrico-cloruro de sodio y oxígeno. Puesto que la adición de cloruro de sodio en la lixiviación de sulfuros de cobre aumenta la velocidad de disolución de estos minerales (Chen

and Lawson, 1991; Ruiz et al, 2011), se considera que la adición de cloruro de sodio a la solución de lixiviación es una alternativa promisorio para el tratamiento de esfalerita a presión ambiente.

## **1.2. Motivación**

Bolivia es el segundo país productor de zinc en Sudamérica, después de Perú, y a nivel mundial ocupa el séptimo lugar. Desde 2015 la Empresa Minera Colquiri, pretende tratar sus concentrados de zinc, pero las propuestas que se realizaron fueron por vía pirometalúrgica, por cuanto este camino está disminuyendo a nivel mundial, actualmente se están analizando las alternativas hidrometalúrgicas.

Para coadyuvar el proyecto de la COMIBOL (Corporación minera de Bolivia) de analizar alternativas metalúrgicas aplicables para el zinc con el objetivo de incrementar utilidades de las empresas estatales, en esta tesis se estudiará la lixiviación directa de concentrados de esfalerita en un medio de ácido sulfúrico-sulfato férrico-cloruro de sodio y oxígeno a presión ambiente.



### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo general**

Estudiar la factibilidad de la lixiviación de concentrados de esfalerita con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{Fe}^{+3}$ - $\text{O}_2$  a presión atmosférica

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

Estudiar el efecto de las principales variables en la lixiviación de zinc: Temperatura, concentración de reactivos y tamaño de partícula.

Estudiar el efecto de un agente tenso activo y de iones cúpricos en la velocidad de reacción de lixiviación.

Determinar el modelo cinético de la lixiviación de la esfalerita.



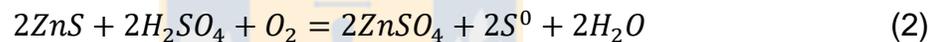
## Capítulo 2. Revisión de la literatura y marco teórico

### 2.1.Lixiviación de los minerales sulfurados

La mayoría de los minerales sulfurados son insolubles en ácido sulfúrico diluido. Aquellos sulfuros solubles en ácido como FeS, NiS CoS y ZnS se disuelven sin oxidación por ejemplo:



Todos los minerales sulfurados reaccionan en presencia de un agente oxidante que oxida el azufre del estado  $S^{2-}$  a azufre elemental o a estados de oxidación superiores (como sulfato), según sean las condiciones en que se efectúa el proceso. Dado que la mayoría de los sulfuros son semiconductores y sus resistividades eléctricas son lo suficientemente bajas como para que los electrones se muevan libremente en el sólido, la disolución oxidante de los minerales sulfurados generalmente es de naturaleza electroquímica. Así, por ejemplo, la reacción global que ocurre en la lixiviación de esfalerita con ácido sulfúrico y oxígeno en condiciones ambientales es:



Esta reacción es extremadamente lenta en condiciones ambientales y requiere períodos muy largos de tiempo para completarse.

Cuando existe contacto directo entre dos minerales semiconductores con diferentes potenciales de reposo, como ocurre cuando se lixivian mezclas de minerales sulfurados, se producen interacciones galvánicas. Estas interacciones galvánicas se han observado en numerosos sistemas de lixiviación de concentrados y generalmente aumentan significativamente la cinética de lixiviación de uno de los minerales. El mineral con el potencial de reposo más elevado actúa como cátodo y está protegido galvánicamente, mientras que el mineral con potencial de reposo menor actúa como ánodo y su disolución es favorecida.

Tratando de entender los fenómenos que ocurren en la lixiviación directa a presión atmosférica, Estrada-De los Santos et al. (2016) estudiaron las interacciones galvánicas y efectos catalíticos de la pirita sobre la cinética en la lixiviación directa de un concentrado de sulfuro de zinc en un medio de sulfato férrico y ácido sulfúrico. Concluyeron que la mayor extracción de zinc en el menor tiempo fue posible minimizando la formación de una película pasivante, que inhibía la reacción posterior. La tasa de lixiviación de zinc se mejoró considerablemente añadiendo pirita en presencia de  $\text{Fe}^{+3}$  teniendo una interacción galvánica como se observa en la Figura 1. Según estos autores, fue posible lograr una extracción de zinc del 98,9% con pirita en 6 horas y una extracción de zinc del 85% sin pirita en 7 horas, siendo ambos resultados para un tamaño de grano fino. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) mostraron una capa pasivante en la superficie de la esfalerita.

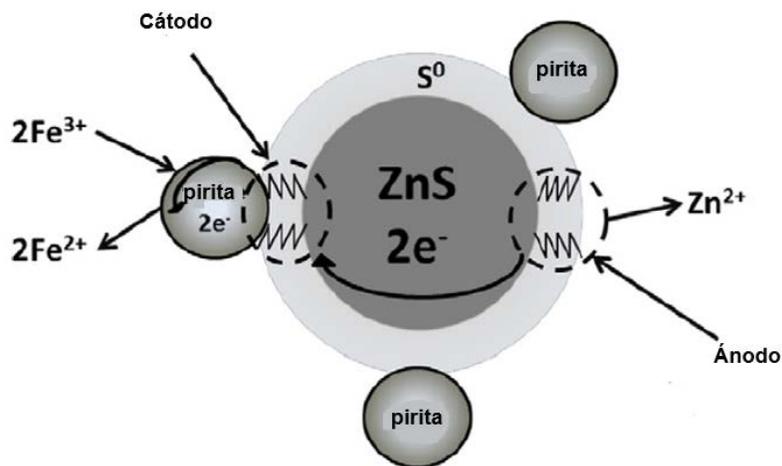


Figura 1. Diagrama esquemático del mecanismo propuesto de lixiviación de esfalerita asistida galvánicamente, con  $\text{Fe}^{+3}$  en presencia de pirita.

### 2.1.1. Lixiviación de concentrados de zinc

El sulfuro de zinc es una forma predominante de zinc en la corteza terrestre y la esfalerita ( $ZnS$ ) es el mineral más importante entre ellos. Se han desarrollado muchos procesos durante décadas y, en la actualidad, casi el 80-85% de la producción total de zinc se lleva a cabo mediante procesos hidrometalúrgicos que incluyen las etapas de tostación, lixiviación y electrodeposición (RLE). Para evitar el aumento de los costos de inversión y operación, el mineral de sulfuro de zinc se concentra mediante flotación por espuma en la práctica. Los concentrados de esfalerita contienen aproximadamente un 50% de Zn. En el proceso tradicional, la esfalerita concentrada se tuesta para producir óxido de zinc seguido de lixiviación con ácido sulfúrico débil y purificación de la solución de otras impurezas metálicas usando una sucesión de métodos apropiados. Después de este paso, se produce zinc metálico de alta pureza por electrólisis.

La etapa de tostación del proceso tiene algunos inconvenientes importantes. Durante la calcinación, se libera  $SO_2(g)$  que causa contaminación ambiental. Además, el hierro se combina con el zinc para formar ferrita de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) que no se puede lixiviar en una solución ácida débil. Desde una perspectiva económica y ambiental se prefiere pasar por alto la etapa de tostación para la producción de zinc metálico. Para este propósito, en la década de 1970 se propusieron dos procesos alternativos que muchos investigadores han investigado a lo largo del tiempo: 1) Lixiviación con oxígeno a presión en reactores autoclaves (Baldwin & Demopoulos, 1995; Dehghan et al., 2008; Gu et al., 2010; Li et al., 2010), y 2) Lixiviación atmosférica directa, en la que los concentrados de esfalerita se lixivian directamente con algunos reactivos ácido nítrico, (Çopur, 2002), y ácido sulfúrico con agentes oxidantes como sales férricas (Crundwell, 1987; Dutrizac, 1992) peróxido de hidrógeno (Baláž & Ebert, 1991), persulfatos de amonio, sodio y potasio (Babu et al., 2002).

La composición de los concentrados de zinc producidos a partir de minerales sulfurados por flotación depende de la mineralogía del mineral y pueden contener

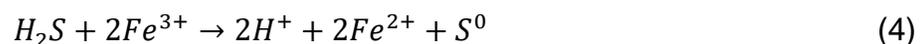
diferentes elementos además del zinc, entre ellos cobre y elementos menores como plata y plomo, que pueden recuperarse económicamente de los concentrados de Zn, caso por caso, como productos comerciales.

El mineral esfalerita, ZnS, contiene cantidades variables de Fe en solución sólida y también puede contener Cd. Adicionalmente, hay otros minerales menores presentes en los concentrados, entre ellos CuFeS<sub>2</sub>, PbS, FeS<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> y posiblemente mezclas de silicatos de Al, Mg, Ca y Na (Fugleberg, 1999).

Según Jan et al. (1976), el mecanismo de disolución de concentrados de ZnS en soluciones de ácido sulfúrico-oxígeno a presión comienza por el ataque del ácido que disuelve el zinc y produce sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico). El sulfuro de hidrógeno es un gas soluble y se disuelve en el medio de reacción hasta el nivel de saturación.



La reacción (3) es una reacción de equilibrio que procede hasta que la concentración de sulfuro de hidrógeno disuelto alcanza el equilibrio. Existe evidencia experimental que respalda este mecanismo. Por ejemplo, se ha demostrado que la eliminación de H<sub>2</sub>S por yodo (Jan et al., 1976) o por carbón activado aumenta claramente la velocidad de lixiviación. Además, se ha demostrado (Corriou et al., 1988) que la adición de una sobrepresión de 200 kPa de gas H<sub>2</sub>S inhibe completamente la reacción de lixiviación de la esfalerita, que está en concordancia teórica con la reacción de equilibrio en la reacción (3). Si el medio de reacción contiene ion férrico (que puede generarse por lixiviación de otros minerales presentes en el sistema), el sulfuro de hidrógeno disuelto reacciona adicionalmente acuerdo con la reacción (4) para producir azufre elemental como producto final.



La reacción (4) es el paso que limita la velocidad en la lixiviación de esfalerita con oxígeno a presión. El azufre elemental formado se acumula en la superficie de las partículas más que en la solución. En base a esto, se ha propuesto que la reacción

tiene lugar en la superficie de las partículas donde se adsorben las especies que reaccionan.

Verbaan y Crundwell, (1986) propusieron que la reacción (4) procede a través de un mecanismo electroquímico donde la oxidación anódica del H<sub>2</sub>S corresponde a la semirreacción:

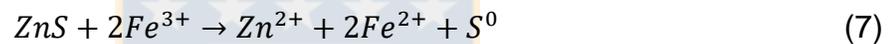


La reducción catódica de iones férricos está dada por:

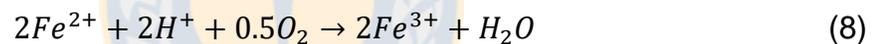


La combinación de estas semirreacciones da la reacción general (4).

La reacción general para la lixiviación de zinc por iones férricos se obtiene luego combinando las reacciones (3) y (4):



Finalmente, los iones ferrosos se oxidan de nuevo a férricos por el oxígeno molecular disuelto, lo que cierra el círculo redox.



Este proceso de lixiviación a presión fue aplicado por primera vez a los concentrados de zinc en la fundición Trail (Columbia Británica) por Cominco Ltd. en 1980 para operar en combinación con el proceso RLE. Para las operaciones independientes y el reemplazo completo de la operación de tostación se aplica un conjunto diferente de criterios operativos, ya que la calcina (óxido de zinc) no está disponible para completar la neutralización del ácido. Para esta aplicación, Sherritt Inc. desarrolló una lixiviación a presión en contracorriente de dos etapas que se instaló en la fundición Flin Flon (Manitoba) de la Compañía de Fundición y Minería de la Bahía de Hudson (Collins et al., 1994).

El proceso de lixiviación a presión, como se practica comercialmente, tiene lugar a 135-155 °C, que es lo suficientemente alto como para transformar el azufre elemental al estado líquido. El azufre líquido se esparce rápidamente sobre la

superficie de las partículas de sulfuro que no han reaccionado, lo que ralentiza la velocidad de disolución del metal. Sin embargo, si la lixiviación se realiza en presencia de un tensoactivo adecuado, como ácido lignosulfónico, y/o quebracho, el azufre líquido se dispersa de la superficie de las partículas minerales (Owusu et al., 1995).

Guler (2016) evaluó los efectos de parámetros como la presión parcial de oxígeno, la temperatura, la relación líquido / sólido y el tiempo de lixiviación para identificar las condiciones óptimas de lixiviación ácida a presión de la esfalerita con mayor eficiencia de lixiviación de Zn, mayor concentración de Zn, menor extracción de Fe y cuantificar interacciones entre los parámetros antes mencionados a través de la metodología de superficie de respuesta. Para las condiciones óptimas de lixiviación  $P_{O_2}$  de 12 bares, temperatura de 150 °C, relación sólido / líquido de 0,20 y tiempo de lixiviación de 89,16 minutos, la eficiencia de lixiviación de Zn, la concentración de Zn y la extracción de Fe logradas fueron 94,56%, 82,28 g\* dm<sup>-3</sup> y 8,88%, respectivamente.

En el tema de la cinética del proceso de lixiviación a presión de concentrados de esfalerita, hay dos investigaciones que resaltan, una es la de Jan et al. (1976). Estos investigadores encontraron que las partículas de esfalerita eran de tipo placa plana dando como resultado una tasa de extracción constante de Zn. Según estos autores, lo que determina la velocidad de la lixiviación parece ser la oxidación del H<sub>2</sub>S con iones férricos, la cual ocurre en la superficie de la esfalerita, es decir, la reacción (4). La velocidad de reacción aumentó con cantidades crecientes de ion férrico y la generación de sulfato férrico fue por oxidación del sulfato ferroso con oxígeno.

Una investigación importante es la realizada por Xie et al. (2007), quienes determinaron que la cinética de la lixiviación a presión de concentrados de esfalerita con altos contenidos de hierro ajustaba el modelo del núcleo recesivo controlado por la reacción química superficial y modelaron matemáticamente el proceso.

Fugleberg y Järvinen, (1998) patentaron un proceso de lixiviación directa a presión

atmosférica para el tratamiento de concentrados de zinc. Su proceso mostraba que era factible el tratamiento de concentrados sulfurados de zinc en condiciones atmosféricas en presencia de hierro trivalente, en dicho proceso se usaba ácido sulfúrico en la etapa de lixiviación que se mantenía en el rango 10-40 g /L, y a una temperatura en el rango de 80°C - punto de ebullición. En la etapa de lixiviación se alimenta oxígeno, de modo que el concentrado de zinc se disuelve y el hierro se precipita como jarosita. Hourn et al. (1999), patentaron un proceso similar de lixiviación ferrica a presión ambiente que incluye la extracción de metales desde la solución de lixiviación mediante extracción por solventes, seguido de electro-obtención.

Outotec, anteriormente Outokumpu Technology, ha desarrollado un proceso de lixiviación directa atmosférica para concentrados de zinc. El proceso se utiliza en la planta de zinc Kokkola de Boliden en Finlandia y en la planta de zinc Odda en Noruega. El principal productor chino de zinc, el grupo de fundición Zhuzhou, también seleccionó este proceso para su expansión porque es una forma ecológica de producir zinc, incluye el reciclaje de residuos del proceso y representa la última tecnología (Haakana et al., 2008)

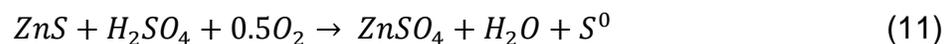
La lixiviación de esfalerita con sulfato férrico-oxígeno a presión ambiente, procede mediante un ciclo de oxidación y reducción del hierro (Lampinen, 2015). Primero, el sulfato férrico oxida el sulfuro de zinc según la reacción:



Luego, el sulfato ferroso se oxida con oxígeno nuevamente:



Sumando (9) y (10) se obtiene la reacción global de lixiviación de esfalerita



Estas reacciones son exotérmicas por lo que en plantas industriales la entalpía de reacción es suficiente para mantener la temperatura cerca del punto de ebullición de la solución del proceso (aproximadamente 102 °C). Aunque se vaporiza una gran cantidad de agua, no es necesaria la adición de vapor para calentar los reactores de lixiviación.

A pesar de su uso industrial, la lixiviación de concentrados de zinc con soluciones de ácido sulfúrico-sulfato férrico a presión ambiente generalmente es lenta e incompleta, debido a la formación de capas pasivantes como el sulfato de plomo cuando el concentrado contiene plomo (Crundwell, 1987) o el azufre elemental (Estrada-De los Santos et al., 2016; Souza et al., 2007). Por ejemplo, Souza et al. (2007) estudiaron la lixiviación de esfalerita en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y  $\text{Fe}^{+3}$  0.5M en el rango de temperatura de 40-90 ° C, utilizando un tamaño de partícula de 53-75  $\mu\text{m}$ , y observaron que el azufre elemental producido en la lixiviación se formaba a una baja extracción de Zn. La extracción máxima de Zn en su estudio varió entre 65 y 90%. Asimismo, (los Santos et al., 2016) lixivieron partículas de esfalerita de 20-25  $\mu\text{m}$  a 70 ° C y pH 1 con  $\text{Fe}^{+3}$  0.1 M, y obtuvieron una extracción de Zn menor a 53%.

Por otro lado, la lixiviación de esfalerita en cloruro férrico-ácido clorhídrico es más rápida que en sulfato férrico-ácido sulfúrico (Dutrizac, 1992). Sin embargo, aunque la lixiviación a base de cloruro es efectiva en condiciones altamente ácidas (pH cercano a cero), requiere un alto costo de capital relacionado con los costosos reactores resistentes a la corrosión (Aydogan et al., 2005; Babu et al., 2002; Bobeck & Su, 1985; S. M. C. Santos et al., 2010). Además, la formación de una capa pasivante de azufre también puede ocurrir en la lixiviación con cloruros. Por ejemplo, Bobeck & Su, (1985) informaron de la formación de azufre elemental en la lixiviación de esfalerita con cloruros en el rango de temperatura de 47 a 87 °C y encontraron que la disolución de esfalerita estaba controlada por difusión a través de la capa de producto en las últimas etapas de la lixiviación.

Recientemente, Nikkhou et al. (2019) utilizaron tres sales férricas ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) en un medio de citrato y en el rango de temperatura de 35–130 °C. Estos investigadores también encontraron que  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  era el oxidante menos eficaz logrando una extracción máxima del 78% de Zn con una cinética lenta, en cambio la lixiviación con  $\text{FeCl}_3$  era más rápida dando una extracción de 100%.

Xu et al. (2013) estudiaron el comportamiento de los sulfuros presentes en un concentrado de marmatita bajo condiciones de lixiviación directa en soluciones ricas en oxígeno mediante análisis mineralógico. Los resultados mostraron que todos los sulfuros se disuelven excepto la pirita. No se encontró una capa de azufre elemental en las partículas residuales de esfalerita, calcopirita y galena en el residuo de lixiviación por lo que los autores concluyeron que la oxidación de estos minerales ocurre en forma indirecta, donde la disolución ácida ocurre primero y luego el  $H_2S$  liberado se transfiere de la superficie mineral a la solución y se oxida a azufre elemental. Además, suponen que la pirrotina reacciona por oxidación que está controlada por la difusión a través de la capa de azufre elemental que se observó en la superficie de este mineral.

Mubarok et al. (2018) investigaron el uso de ozono como oxidante para la lixiviación directa de un concentrado de sulfuro de zinc (esfalerita) en medio de ácido sulfúrico a presión atmosférica. Se encontró que se puede lograr la disolución esencialmente completa del zinc del concentrado en aproximadamente siete horas bajo las condiciones de concentración de ácido sulfúrico de 2 mol/L, tamaño de partícula menor de 74  $\mu m$ , densidad de la suspensión de 50 g/L, velocidad de agitación de 420 rpm y velocidad de inyección de gas de alimentación de 1 L/min a temperatura ambiente. Los resultados experimentales sugieren que las reacciones de disolución producen azufre elemental que flota fácilmente y no forma una capa en la superficie de la partícula reaccionada, como se observa habitualmente en un sistema con sulfato férrico como agente oxidante.

Respecto a la cinética de la lixiviación directa de concentrados de esfalerita, Souza et al. (2007) estudiaron la cinética de disolución de la esfalerita en solución ácida de sulfato férrico. Estos autores encontraron que el proceso de lixiviación podía separarse en dos etapas. Inicialmente, (hasta un 40% de extracción de zinc) la disolución estaba controlada por la reacción química en la superficie de las partículas seguida de una segunda etapa controlada por la difusión de los reactivos a través de una capa de azufre elemental en la superficie de las partículas. La etapa de control químico tenía una energía de activación de 27.5 kJ/mol y el valor determinado para la etapa de control por difusión fue de 19.6 kJ/mol. El análisis de

las partículas de sulfuro de zinc antes y después de la lixiviación realizado por SEM-EDS apoyó el cambio de control observado, ya que las partículas presentaban una superficie completamente cubierta por una capa de azufre elemental después de una extracción de zinc de 40-50%. Los órdenes de reacción con respecto al ion férrico y la concentración de ácido sulfúrico fueron de 0.5 y 1.0, respectivamente.

En el estudio cinético de la lixiviación esfalerita con sulfato férrico realizado por Karimi et al. (2017) también se determinó que la reacción ocurrió en dos etapas las cuales tienen controles cinéticos distintos, la cinética de la primera etapa se ve afectada tanto por la velocidad de reacción química como por la velocidad de difusión a través de la capa de azufre. En esta etapa, la contribución de la reacción química disminuye gradualmente al aumentar la temperatura. En la segunda etapa, la tasa de lixiviación de la esfalerita está controlada solo por la difusión a través de la capa de producto.

Para el caso del uso de oxígeno como oxidante, Sadeghi et al. (2017) investigaron la cinética de la lixiviación directa de un concentrado de sulfuro de zinc con aire a presión atmosférica, en un reactor tubular. Encontraron que la cinética está controlada por la reacción química y la velocidad de reacción es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Además, la velocidad de disolución incrementa al aumentar la temperatura y la energía de activación aparente es de 49 kJ/mol. Realizaron un análisis SEM-EDX de los residuos que confirmó que la agitación desprende el azufre elemental de la superficie de las partículas.

Los investigadores Nikkhou et al. (2019) estudiaron el mecanismo y la cinética de la lixiviación de esfalerita utilizando sulfato férrico, cloruro férrico y nitrato férrico en el rango de temperatura de 35–130 °C. Estos autores observaron diferencias claras en la pasivación de la superficie de las partículas y en la velocidad de lixiviación. La lixiviación con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  fue la más lenta debido a la formación de capas pasivantes de azufre elemental en la primera etapa de la reacción y en etapas posteriores la formación de sulfatos hidratados de Fe, Zn que redujeron la extracción en 20%. La lixiviación con  $\text{FeCl}_3$  fue más rápida que con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  aunque la formación de azufre elemental también causó pasivación. La lixiviación con  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  fue la más

rápida porque el azufre elemental fue oxidado a sulfato y la pasivación fue despreciable.

Picazo-Rodríguez et al. (2020) estudiaron la cinética de lixiviación de esfalerita en soluciones de ácido sulfúrico conteniendo distintos reactivos como  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{Fe}^{+2}$  (en presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para su oxidación continua). Sus resultados mostraron que cuando se usa  $\text{Fe}^{+3}$  como oxidante la cinética de disolución del zinc estaba controlada por la difusión de reactivos y productos, ya que este oxidante promueve la formación de una capa de azufre no poroso. El mejor resultado obtenido en el estudio fue de 96% de disolución de zinc en 5 h utilizando  $\text{Fe}^{+2} + \text{O}_2$  en un reactor piloto de baja presión. Las condiciones fueron: 80 °C, 0.096 MPa de presión, 350 rpm, 1.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 200 g/L de densidad de pulpa y 0,2 M  $\text{Fe}^{+2}$ .

Como se evidencia en la revisión de la bibliografía, existen estudios de la lixiviación directa de concentrados de esfalerita a presión ambiente con soluciones de ácido sulfúrico-sulfato férrico (Crundwell, 1987; Karimi et al., 2017; Nikkhou et al., 2019; F. E. los Santos et al., 2016; S. M. C. Santos et al., 2010; Souza et al., 2007), y en soluciones de ácido clorhídrico-cloruro férrico (Nikkhou et al., 2019; S. M. C. Santos et al., 2010), sin embargo, aún no se ha estudiado la cinética de la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de esfalerita utilizando soluciones de ácido sulfúrico-sulfato férrico-cloruro de sodio y oxígeno.

## 2.2. Análisis termodinámico

En procesos hidrometalúrgicos es útil analizar la termodinámica del sistema de lixiviación usando diagramas Pourbaix (Eh-pH). Estos diagramas permiten visualizar zonas de solubilidad y/o estabilidad de los minerales para predecir su comportamiento en contacto con soluciones acuosas de distintas composiciones. El pH es la principal variable de control en el uso de estos diagramas, la cual depende normalmente de la solubilidad de las especies de un sistema, mientras que el Eh está ligado al estado de oxidación de las especies presentes. El análisis de estas variables permite encontrar condiciones operacionales para un determinado objetivo.

### *Sistema Zn-Fe-S-H<sub>2</sub>O*

Se construyó el diagrama del sistema Zn-S-H<sub>2</sub>O a 95°C, utilizando el software HSC Chemistry 6. El diagrama obtenido para una actividad de especies acuosas de Zn y S de 0.1 M se muestra en la Figura 2. Se observa que la mayor zona de estabilidad en medio oxidante corresponde a la cincita (ZnO) y en ambiente reductor la esfalerita (ZnS) en todo el rango de pH. La zona de estabilidad del Zn<sup>2+</sup>, queda establecida a valores de pH < 5 y Eh > -0.11 V, la cual está reducida respecto del diagrama a 25°C.

Respecto del diagrama del sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25 y 95°C, este se construyó utilizando los datos del software HSC Chemistry 6, para una actividad de especies de Fe de 10<sup>-6</sup> M y especies de S 0.1 M. El diagrama obtenido se muestra en la Figura 3.

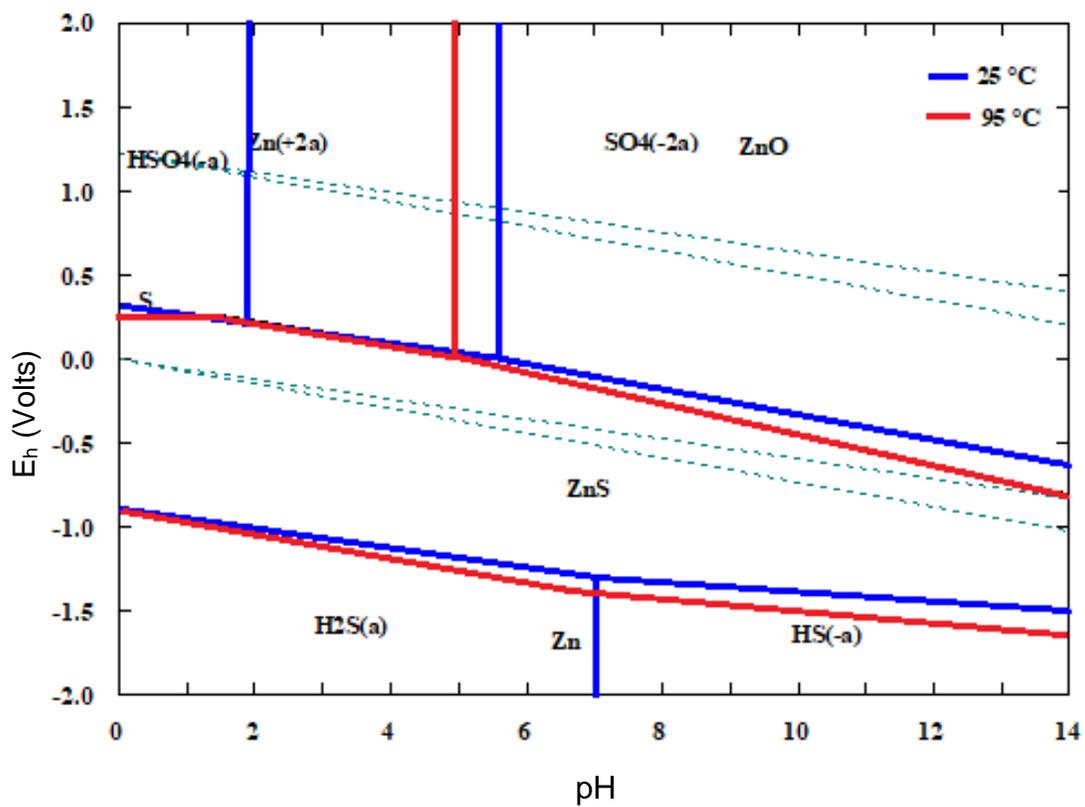


Figura 2. Diagrama del sistema Zn-S-H<sub>2</sub>O a 95°C

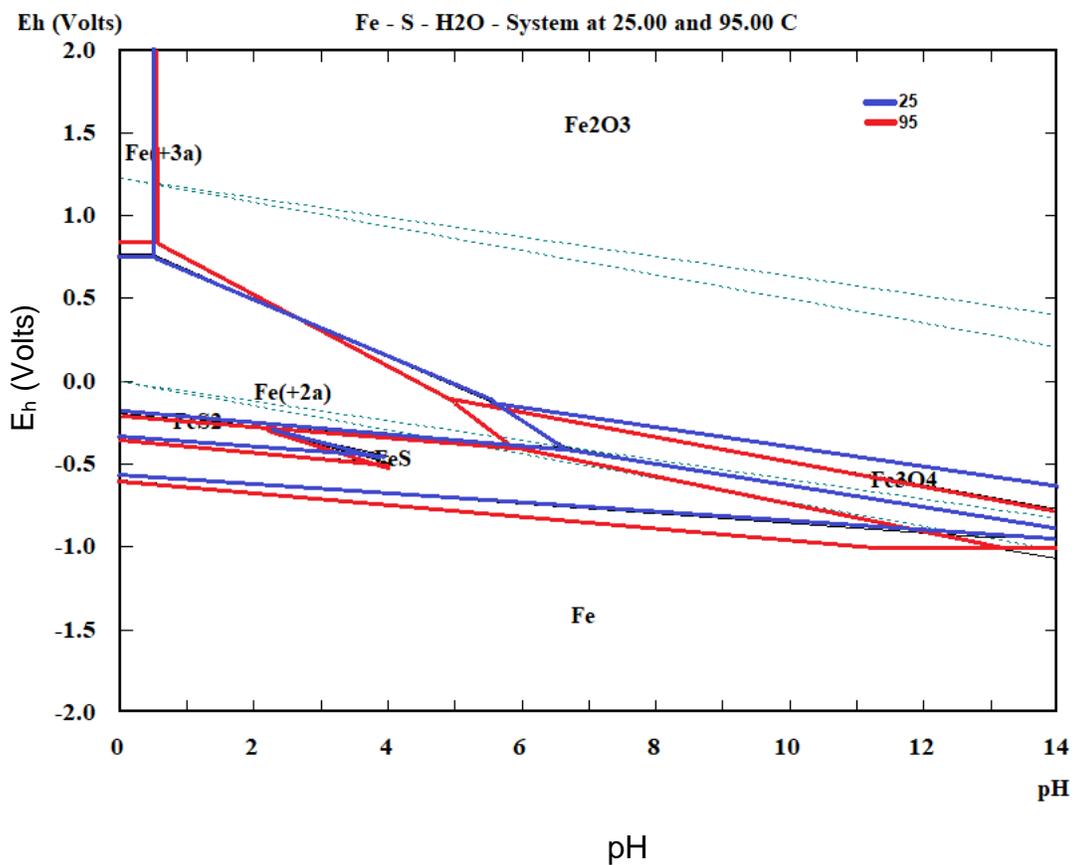


Figura 3. Diagrama del sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25 y 95°C

De la Figura 3 podemos observar que, en condiciones oxidantes la mayor zona de estabilidad está dada por la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), pero en condiciones ácidas, el Fe se mantiene en solución como  $\text{Fe}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+3}$ , dependiendo del potencial de oxidación. Por ello resulta muy importante mantener un potencial de oxidación y acidez elevados, con el propósito de mantener el  $\text{Fe}^{+3}$  en solución.

El diagrama del sistema S- $\text{H}_2\text{O}$  a 25 y 95°C, se muestra en la Figura 4 para una actividad de especies de azufre 0.1 M. El S se estabiliza como  $\text{HSO}_4^-$  en la zona oxidante acida en soluciones de  $\text{pH} < 2$  y  $\text{pH} < 3.1$ , a 25 y 95°C, respectivamente. Mostrando que existe un aumento de la zona de estabilidad con la temperatura.

Con estos diagramas podemos observar que en el cuadrante ácido-oxidante de las Figuras 2, 3 y 4, a 25°C un sistema que tenga  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  en solución se mantendrá así a  $\text{pH} < 0.5$ , porque si el sistema se encuentra a un pH mayor comienza la precipitación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , esto para la actividad de Fe utilizada (0.1 M). De la misma manera ocurre a 95°C, con la pequeña diferencia de que esta precipitación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ocurrirá a partir de un  $\text{pH} > 0.6$ .

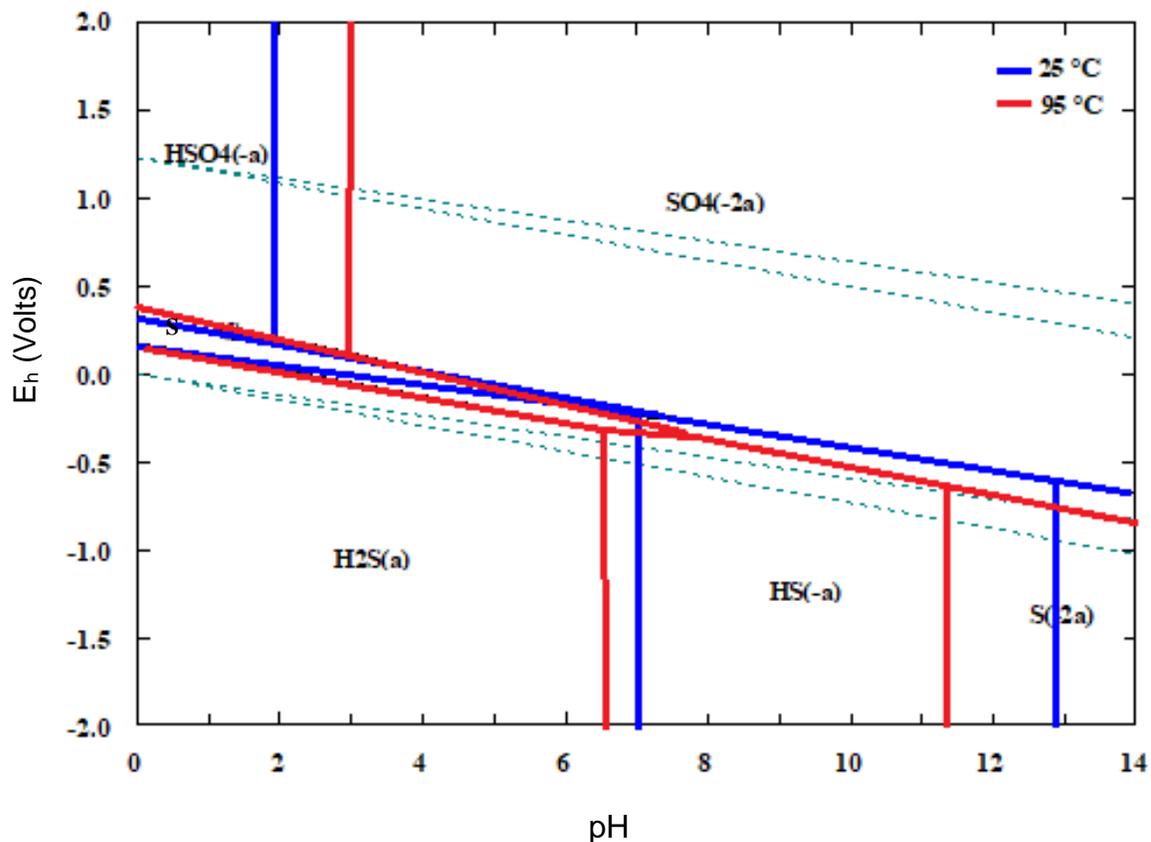


Figura 4 Diagrama del sistema S- $\text{H}_2\text{O}$  a 25 y 95°C

### 2.3. Cinética de reacciones de lixiviación

Si bien la termodinámica permite determinar la espontaneidad de las reacciones no puede predecir la velocidad con que ocurren las reacciones y ese detalle es fundamental para los procesos hidrometalúrgicos. Las reacciones de lixiviación son reacciones heterogéneas sólido-liquido. El comportamiento de un sólido en lixiviación depende de su naturaleza y pureza. En algunos casos el sólido no cambia de tamaño en el tiempo, esto se produce por una baja concentración de la especie reactiva en el sólido o la formación de un producto sólido que sustituye el volumen del sólido reaccionado. Por otro lado, si el sólido es puro tiene la posibilidad de que se reduzca de tamaño, dejando una superficie limpia, o de que se produzcan sólidos no adherentes en la superficie, tal como se muestra en la Figura 5.

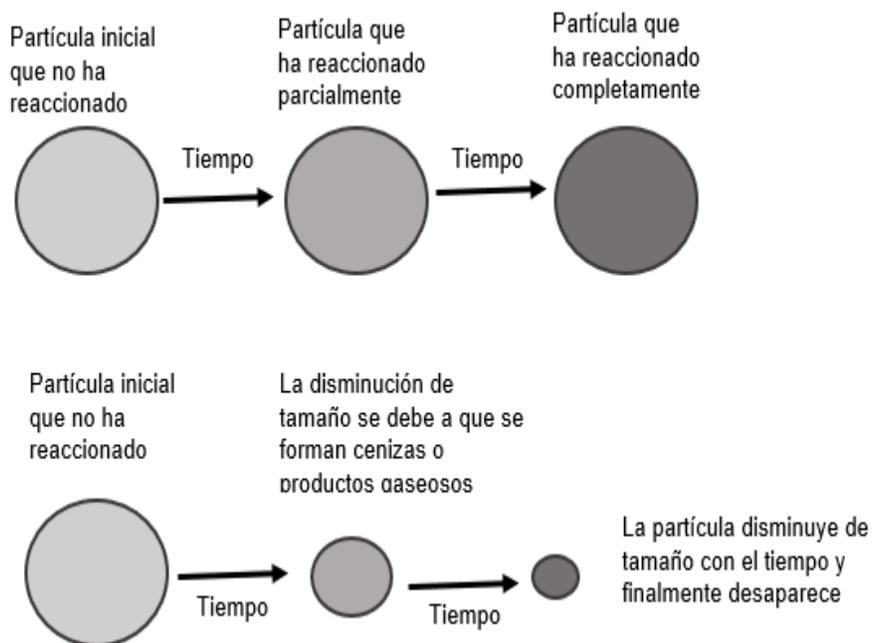


Figura 5 Tipos de reacción de partículas sólidas no porosas (Levenspiel & Tojo Barreiro, 1993)

Para el análisis de la cinética de disolución de sólidos generalmente se usan dos modelos: el modelo de conversión progresiva y el modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas (Figura 6) (Levenspiel & Tojo Barreiro, 1993).

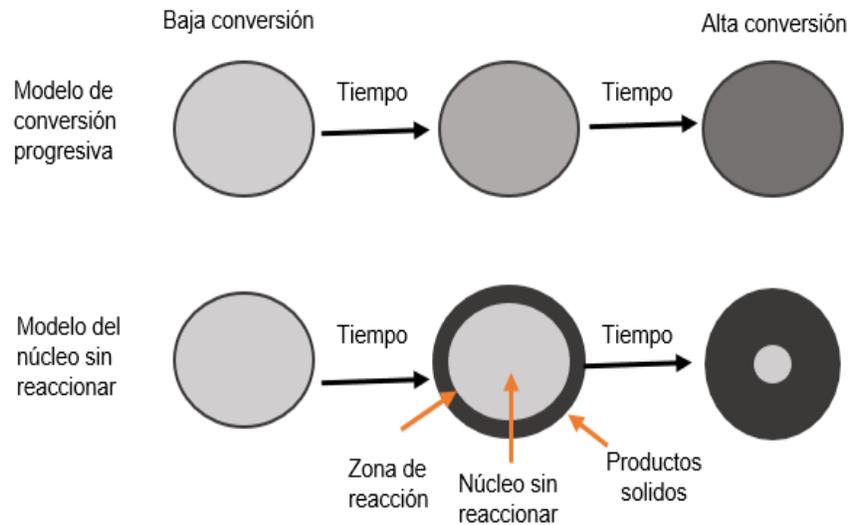
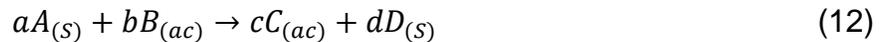


Figura 6. Modelos idealizados para la reacción de partículas sólidas

Consideremos la siguiente reacción general para ambos modelos:



En este caso el proceso puede involucrar las siguientes etapas individuales:

- Transferencia de masa (difusión) del reactivo ( $B$ ) y el producto ( $C$ ) entre el seno de la solución y la superficie externa del sólido ( $A$ ).
- Difusión de reactivo ( $B$ ) hacia la superficie de reacción y producto ( $C$ ) hacia la superficie externa del sólido a través del producto ( $D$ ) cuyo espesor incrementa con el avance de la reacción.
- Reacción química entre el reactivo ( $B$ ) y el sólido ( $A$ ) en la superficie del sólido sin reaccionar.

El modelo cinético varía según el tipo de control de la reacción.

### Caso I. Control por transferencia de masa

Consideramos el caso de una partícula no porosa que reacciona isotrópicamente y que no deja productos sólidos, descrito por la siguiente reacción:



De acuerdo con la estequiometria de la reacción se escribe la siguiente ecuación.

$$\frac{dn_A}{adt} = \frac{dn_B}{bdt}$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{\sigma dt}$$

Donde  $n_A$  y  $n_B$  es el número de moles de A y B, respectivamente y  $\sigma = b/a$  es el factor estequiométrico.

Si la difusión del reactivo (B) hacia la superficie del sólido (A) a través de una capa límite de espesor  $\delta$ , es la etapa que controla el proceso como se ve en la Figura 7, la velocidad de reacción puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi r^2 D dC_B}{\sigma dt} = \frac{-4\pi r^2 D (C_B - C'_B)}{\sigma \delta} \quad (14)$$

Donde  $r$  es el radio de la partícula esférica,  $C_B$  la concentración de (B) en el seno de la solución,  $C'_B$  la concentración de (B) en la interfase sólido – líquido y  $\delta$  el espesor de la capa límite de difusión y  $D$  coeficiente de difusión.

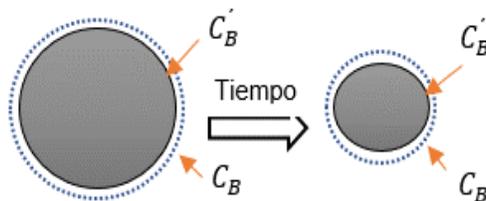


Figura 7. Modelo de reacción mediante transferencia de masa.

Generalmente se considera la concentración de la interfase sólido-líquido  $C'_B \approx 0$  y definiendo  $\alpha = 1 - (r/r_0)^3$  como la fracción reaccionada del sólido, y para el caso en que la concentración en el seno de la solución  $C_B$  se mantiene constante debido a que se encuentra en exceso, la ecuación puede integrarse y dar lugar a la ecuación:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{V_A D C_B}{r_0 \sigma \delta} t = \frac{k_1 C_B}{r_0} t = kt; \text{ con } k_1 = \frac{V_A D}{\sigma \delta} \quad (15)$$

Donde  $V_A$  es el volumen molar del sólido y para el caso de minerales puros es igual al peso molecular dividido por la densidad del mineral.

### Caso II. Control químico reacción de primer orden

Consideremos la reacción (13), pero para el caso de control químico con reacción de primer orden como se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Modelo de reacción mediante control químico.

La velocidad de reacción en la superficie de una esfera de sólido (A), de radio  $r$ , puede expresarse por la ecuación:

$$\frac{dn_A}{dt} = -4\pi r^2 k_0 C_B \quad (16)$$

Donde  $k_0$  es la constante cinética.

El número total de moles  $n_A$  en la esfera de radio  $r$  esta dado por ecuación:

$$n_A = \frac{4\pi r^3}{3V_A} \quad (17)$$

$dn_A/dt$  se puede expresar como:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{4\pi r^2 dr}{V_A dt} \quad (18)$$

Reemplazando obtenemos:

$$\frac{4\pi r^2 dr}{V_A dt} = -4\pi r^2 k_0 C_B \quad (19)$$

$$\frac{dr}{dt} = -V_A k_0 C_B = -k_1 C_B = -R \quad (20)$$

Donde  $k_1$  es la constante específica de velocidad lineal y  $R$  la velocidad de avance de la interfase de reacción.

Poniendo en función de la fracción reaccionada se escribe:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k_1C_B}{r_0} (1 - \alpha)^{2/3} \quad (21)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_1C_B}{r_0} t = kt \quad (22)$$

### Caso III. Control por difusión a través de un sólido poroso

Para este caso consideramos la reacción de una partícula esférica densa, con la siguiente reacción general:



Además, se considera que el producto generado ocupa el mismo volumen del sólido  $A$  que ha reaccionado. Por lo cual el resultado es un núcleo recesivo de sólido no reaccionado con una capa de material poroso alrededor, donde el radio original de la partícula es  $r_0$  y el radio de núcleo sin reaccionar es  $r$ .

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi r^2 D_E dC_B}{\sigma dr} \quad (24)$$

Donde  $D_E$  es el coeficiente de difusión efectivo. Considerando el factor estequiométrico, la superficie del sólido y la concentración de la interfase sólido-producto como  $C_{BS} \approx 0$  se obtiene:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi D_E C_B r r_0}{\sigma(r_0 - r)} \quad (25)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-V_A D_E C_B r_0}{\sigma(r_0 - r)} \quad (26)$$

Si  $C_B$  se mantiene constante se puede obtener finalmente la siguiente expresión:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2V_A D_E C_B t}{\sigma r_0^2} = \frac{2k_p C_B t}{r_0^2} = kt \quad (27)$$

Donde  $k_p$  es la constante específica de velocidad parabólica.

### Capítulo 3. Trabajo Experimental

En este capítulo se indican los materiales y equipos empleados en el trabajo experimental.

#### 3.1. Materiales

##### *Reactivos*

Para las pruebas de lixiviación de esfalerita se utilizó sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), cloruro de sodio (NaCl), sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), lignosulfonato ácido de calcio y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado, todos de grado para análisis.

##### *Mineral*

La muestra mineral es un concentrado de zinc que se obtuvo por flotación el cual es producto final de la Empresa Minera Colquiri, departamento de La Paz, Bolivia. El mineral fue cuarteado y clasificado granulométricamente en monotamaños desde 41.5 a 128  $\mu\text{m}$ .

Los concentrados se analizaron químicamente por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) y mineralógicamente por difracción de rayos-X (DRX). La Tabla 2 y las Figuras 9 y 10, muestran los resultados de los análisis realizados al mineral.

Tabla 2. Composición química del concentrado de zinc en diferentes tamaños

<b>Tamaño, <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>masa, g</b>	<b>%Zn</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Ag</b>	<b>%Cu</b>	<b>%Pb</b>
-150+106	181.64	44.31	13.15	0.0083	0.68	0.049
-106+75	478.2	43.04	13.1	0.0085	0.74	0.064
-75+53	353.5	43.06	13.12	0.0095	0.79	0.075
-53+45	144.6	43.19	12.99	0.0104	0.86	0.098
-45+38	119.7	43.85	13.39	0.0103	0.9	0.07

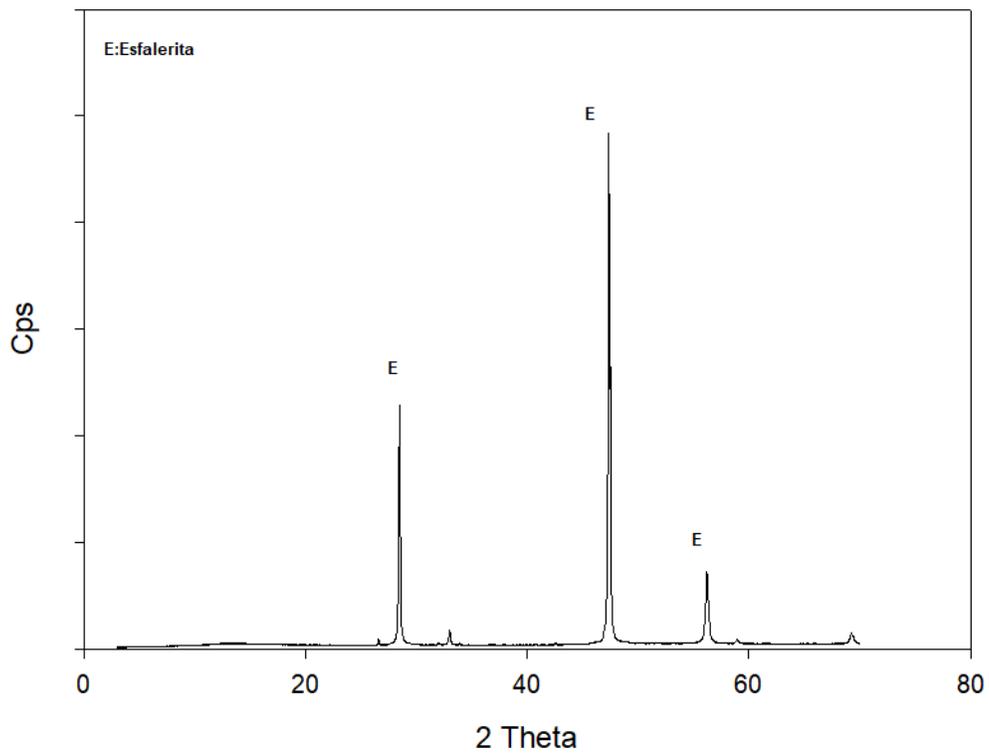


Figura 9. Patrón difractométrico del concentrado de esfalerita -150+106 μm

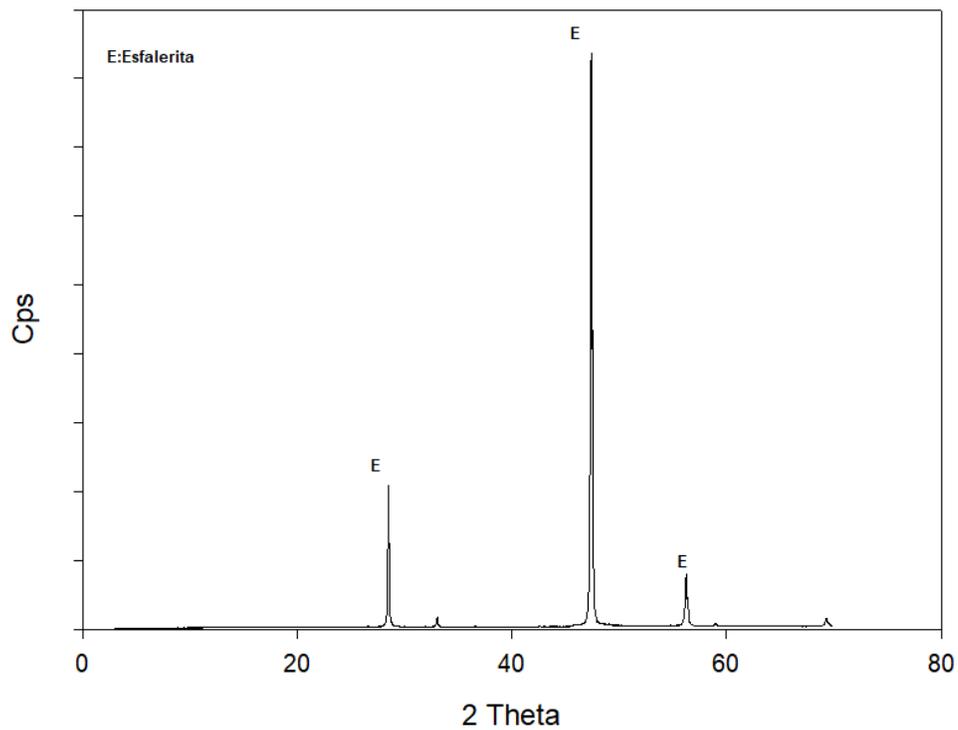


Figura 10. Patrón difractométrico del concentrado de esfalerita -106+75 μm

En ambos difractogramas se aprecia que el patrón de la esfalerita es el que predomina respecto a otras especies minerales.

### 3.2. Equipo experimental

#### **Reactor**

Para las pruebas de laboratorio se instaló el reactor de lixiviación con los accesorios como se muestra en la Figura 11 que consta de las siguientes partes: (1) Punto de entrada de tubo de muestreo, oxigenación, y termómetro, (2) varilla del agitador mecánico, (3) tubo de condensación, (4) trampa para gases. (5) reactor de vidrio (1000 ml) de cuatro bocas (entradas) y (6) sistema de calefacción de la solución de agua.

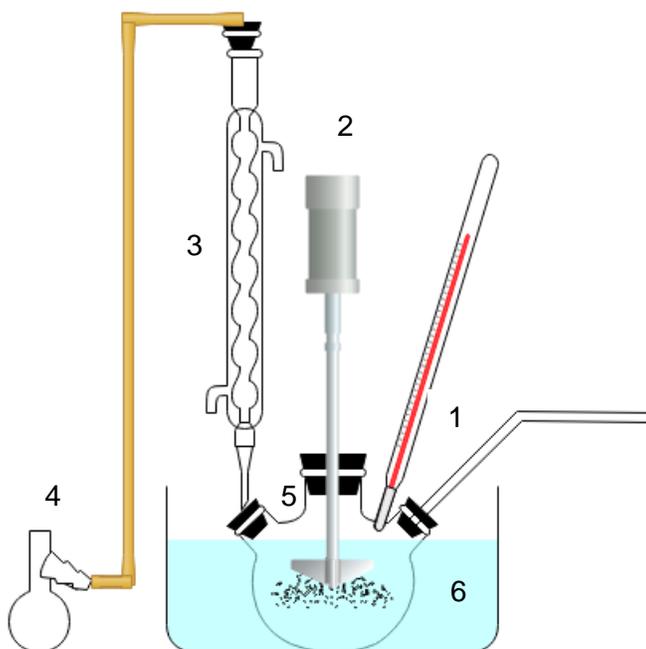


Figura 11. Armado del reactor para las pruebas de lixiviación.

#### **Accesorios**

Calefactor HBR 4 IKA, provisto de un controlador para la agitación y temperatura para la mantención de la temperatura constante de lixiviación, agitador mecánico EUROSTAR 60 IKA, provisto de un controlador para la velocidad de agitación e impulsor de teflón. En la Figura 12, se muestran estos accesorios.



Figura 12. Accesorios del reactor de lixiviación: Calefactor, agitador e impulsor de teflón.

### 3.3. Metodología

#### *Método experimental para las pruebas de lixiviación.*

El procedimiento para la realización de una prueba de lixiviación del concentrado de esfalerita con  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$  comenzó con, la preparación de la solución de lixiviación, mezclando cantidades prefijadas de ácido sulfúrico, sulfato férrico y cloruro férrico. Luego la solución preparada fue aforada a 1000 ml con agua destilada, traspasada, al reactor y calentada a la temperatura deseada manteniendo la agitación al valor prefijado para el ensayo.

Una vez alcanzada la temperatura fijada para la prueba, se introdujo el mineral en el reactor y se inició a contabilizar el tiempo. Durante el experimento, se tomaron muestras líquidas de 10 ml a 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 horas desde la introducción del mineral. Terminada la prueba, la solución fue filtrada con papel filtro (110 mm diámetro previamente pesado) y se midió el volumen final. El agitador, el tubo de ingreso de gases, y el reactor se lavaron con agua destilada ligeramente acidulada (2.5% de ácido sulfúrico) para evitar pérdida de residuo sólido. Finalmente, el papel filtro con el mineral se secó durante 12 horas a 100 °C y después fue pesado y almacenado.

#### *Método analítico para el análisis de soluciones*

La determinación cuantitativa de los elementos de interés zinc y hierro en las muestras líquidas se realizó por espectrofotometría de absorción atómica (EAA), con un equipo Hitachi Z-8100 Zeeman.

*Método analítico para la caracterización de los sólidos*

La caracterización de los sólidos fue realizada mediante difracción de rayos X, para lo cual se utilizó un equipo Bruker® D4 Endeavor, operado con radiación de Cu y filtro de radiación  $K\beta$  de Ni.



## Capítulo 4. Resultados y discusión

### 4.1. Lixiviación de esfalerita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$

Pruebas exploratorias en este estudio usando un tamaño de partícula de  $128 \mu\text{m}$  mostraron que la agitación en este sistema de lixiviación era importante hasta 350 rpm. A mayor agitación (450 rpm) no hubo incremento en la disolución de esfalerita. Por consiguiente, se fijó la agitación en 350 rpm porque con esta agitación había una suspensión adecuada de las partículas sólidas durante la lixiviación para todas las pruebas se hicieron con tamaño de partículas menores a  $128 \mu\text{m}$ . Las variables de lixiviación consideradas fueron: las concentraciones de sulfato férrico, ácido sulfúrico, cloruro de sodio y el flujo de oxígeno. También se estudió el efecto de adiciones de sulfato cúprico y un agente tenso activo (lignosulfonato ácido de sodio) para verificar su efecto en la velocidad de disolución de esfalerita.

Estas pruebas exploratorias también mostraron que había una fracción pequeña (aproximadamente 4 a 6%) de zinc soluble atribuido a óxido superficial que se disolvía casi instantáneamente. Esto se observó en todas las pruebas experimentales, por lo tanto, se corrigieron los datos experimentales tomando esto en consideración.

#### 4.1.1. Efecto del flujo de $\text{O}_2$

Para observar este efecto, se varió el flujo de oxígeno entre 0 y 1.5 litros por minuto. La prueba sin flujo de oxígeno se realizó cambiando este último por un flujo de nitrógeno a razón de 1 L/min en su lugar para mantener los efectos mecánicos de un caudal de gas en el sistema. La Figura 13 muestra un aumento importante en la disolución de esfalerita al cambiar el flujo de  $\text{O}_2$  desde 0 a 1 L/min, sin embargo, para mayores caudales de oxígeno esta variable no afectó la tasa de disolución de zinc. Esto indica que para los caudales de oxígeno superiores a 1 L/min, la transferencia de masa del gas a la fase líquida no limitará la velocidad; por lo tanto, el valor de saturación de la concentración de oxígeno en la solución se mantuvo constante para la baja concentración de sólidos en la pulpa (2 g/L).

Por lo cual para las siguientes pruebas se utilizó un flujo de oxígeno de 1 L/min.

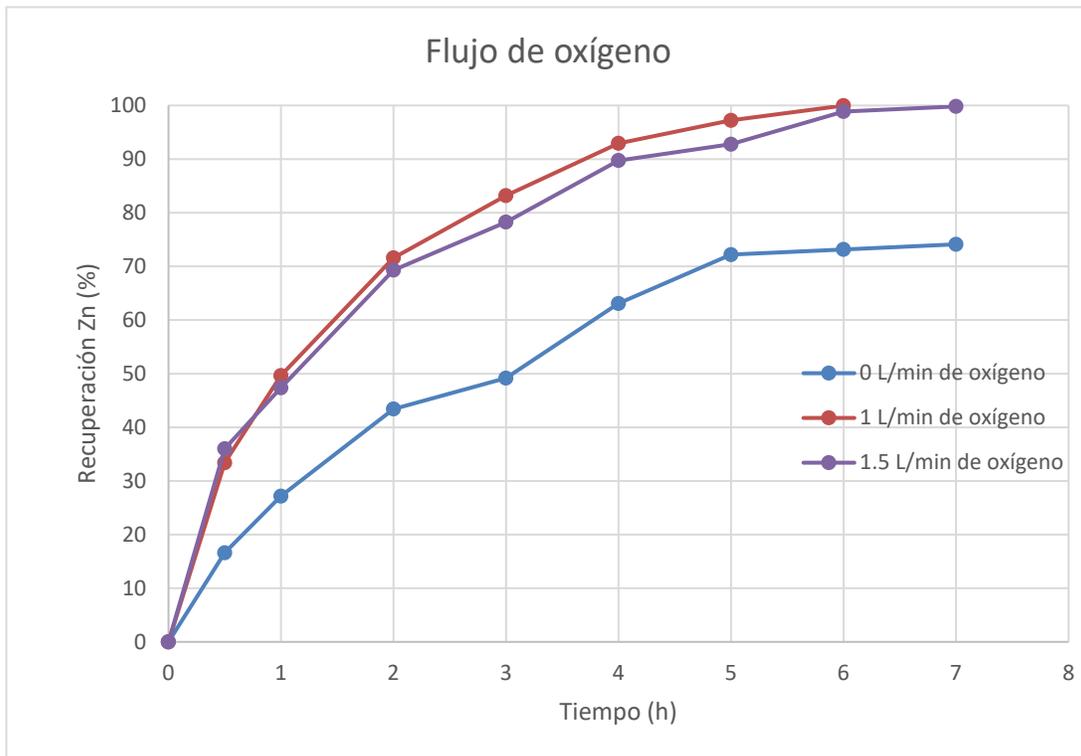


Figura 13. Efecto del flujo de oxígeno sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales:  $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , tamaño de partícula =  $41.5 \mu\text{m}$ , velocidad de rotación =  $350 \text{ rpm}$  y temperatura =  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2. Efecto de la concentración de $\text{Fe}^{3+}$

Para observar este efecto, se varió la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  desde 0 a  $0.8 \text{ M}$  en las condiciones de  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ rpm}$ , flujo de oxígeno  $1 \text{ L/min}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ M}$  y  $\text{NaCl}$   $0.7 \text{ M}$ . Los resultados se muestran en la Figura 14, donde podemos observar que por encima de  $0.1 \text{ M Fe}^{3+}$  la tasa de disolución de zinc es independiente de esta variable.

Debido a esto para pruebas posteriores se utilizó una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  de  $0.1 \text{ M}$ .

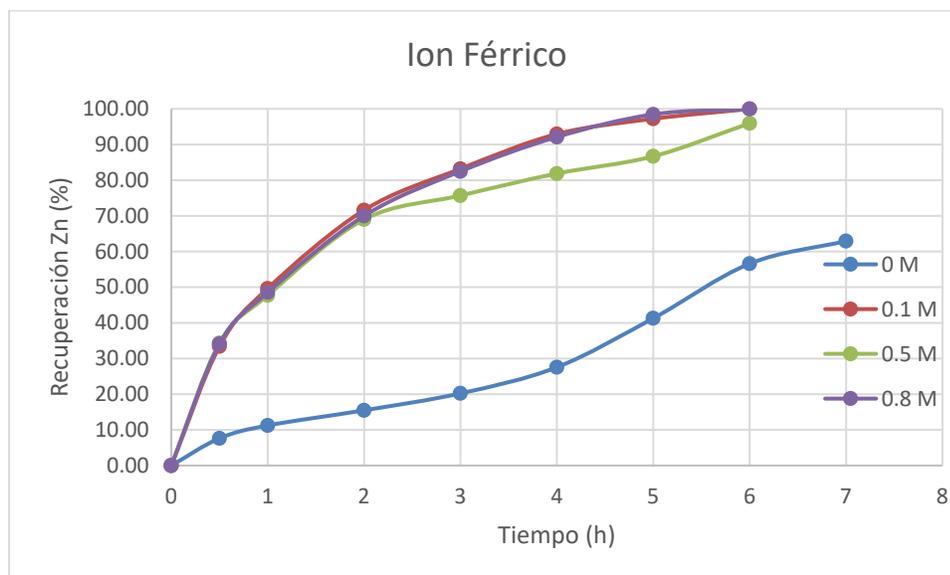


Figura 14. Efecto del sulfato férrico sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales:  $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula =  $41.5 \mu\text{m}$ , velocidad de rotación = 350 rpm y temperatura =  $95 \text{ }^\circ\text{C}$

En el caso de no añadir  $\text{Fe}^{+3}$ , podemos observar que la disolución del zinc es inicialmente lenta hasta una fracción disuelta de aproximadamente 0,3 (correspondiente al hierro disuelto de la esfalerita de alrededor  $1,44 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Por encima de esta fracción, la oxidación de los iones ferrosos con oxígeno se vuelve importante, por lo tanto, la disolución de la esfalerita por los iones férricos se convierte en la reacción dominante como lo indica el fuerte aumento de la fracción de zinc disuelto.

#### 4.1.3. Efecto de la concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$

Para observar este efecto, se varió la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en un rango de 0.1 a 1.3 M a  $95^\circ\text{C}$  y las curvas de disolución de esfalerita se muestran en la Figura 15.

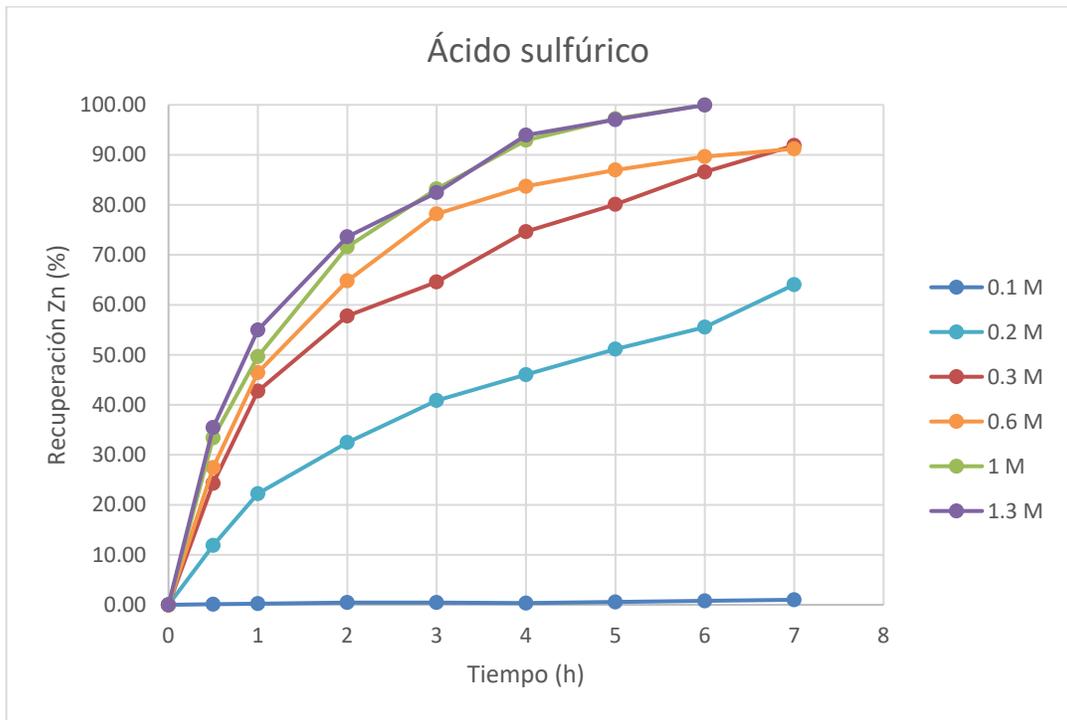


Figura 15. Efecto del ácido sulfúrico sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales:  $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula =  $41.5 \mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura =  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se puede ver en esta figura que, para el caso de la concentración más baja de ácido, 0,1 M, hay una disolución de zinc insignificante. En esta baja concentración ácida, los compuestos férricos precipitan pasivando la superficie de las partículas de esfalerita. Este resultado fue confirmado por un incremento del peso de los residuos de lixiviación. También podemos observar en la figura que hay una disolución sustancial de zinc desde 0,3 M hasta 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Un aumento adicional en la concentración de ácido sulfúrico no muestra un aumento en la tasa de disolución. Debido a esto para pruebas posteriores se utilizó una concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 1M.

#### 4.1.4. Efecto de la concentración de NaCl

Los experimentos preliminares realizados con el concentrado de esfalerita no clasificado mostraron que la disolución del zinc aumentó constantemente con la concentración cada vez mayor del cloruro de sodio hasta 0,7 M. Así, los resultados mostrados en la Figura 16 con un tamaño medio de  $41,5 \mu\text{m}$  confirman que los

iones cloruro tienen una marcada influencia en la disolución de zinc hasta 0,7 M NaCl y el aumento a 1M en iones del cloruro resulta perjudicial. El efecto de los iones cloruro hasta 0,7 M en la tasa de disolución de zinc probablemente se debió a la formación de una capa de azufre porosa que rodeaba la partícula, que era menos protectora que la capa de azufre formada en medios de sulfato.

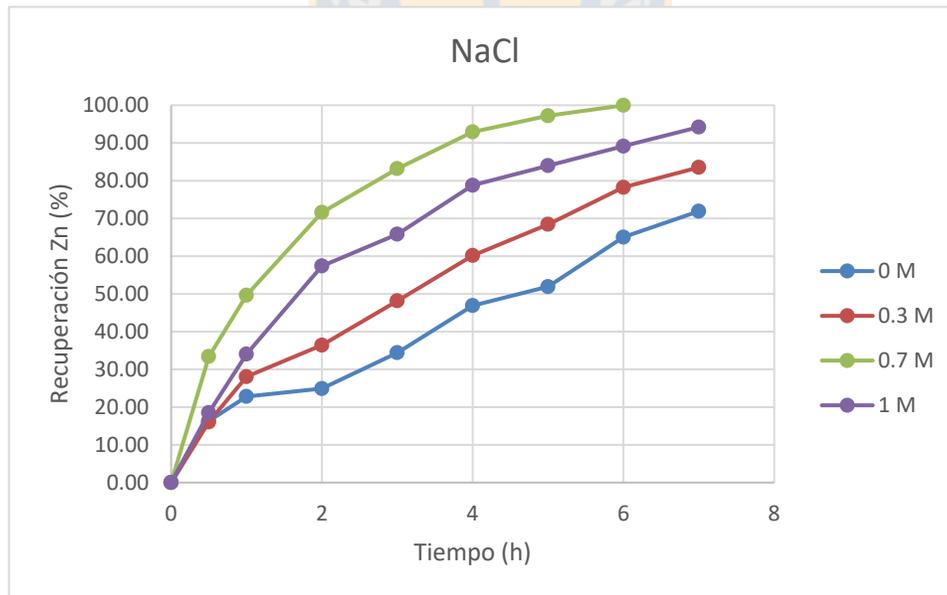


Figura 16. Efecto de la concentración del cloruro de sodio sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: temperatura = 95 °C,  $[H_2SO_4] = 1 M$ ,  $[Fe^{+3}] = 0.1 M$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula 41.5  $\mu m$ , agitación= 350 rpm.

#### 4.1.5. Efecto de la adición de sulfato cúprico y lignosulfonato ácido de calcio

Podemos observar en la Figura 17 que la adición de  $Cu^{2+}$  de 0 a 0.004 M afecta negativamente en la disolución de esfalerita, especialmente en las primeras cuatro horas de reacción.

La literatura indica que el ion  $Cu^{2+}$  podría acelerar la cinética de oxidación de ion ferroso a férrico favoreciendo la disolución de esfalerita,  $Fe^{+3}$ , pero en este caso el efecto fue negativo.

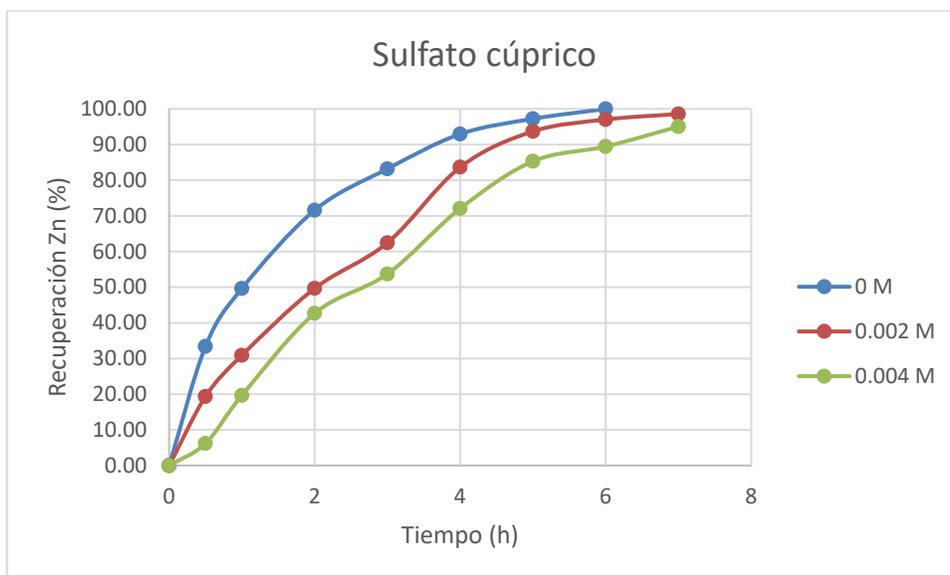


Figura 17. Efecto del sulfato cúprico sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales:  $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5  $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura = 95 °C.

El efecto de la adición lignosulfonato ácido de calcio desde 0 g/L hasta 1 g/L se muestra la Figura 18.

Se puede ver en esta Figura 18 que añadir el reactivo tenso activo no tuvo un efecto significativo en la disolución de esfalerita ya que en todos los casos no hay una variación apreciable en la disolución de esfalerita. Según antecedentes de la literatura este reactivo a temperaturas mayores que el punto de fusión del azufre evita la formación de una capa de azufre líquido alrededor de la partícula de interés y de este modo ayuda a la lixiviación de esfalerita. Además a temperatura ambiente en pruebas de lixiviación bacteriana, los reactivos tenso-activos como los lignosulfonatos tienen un efecto positivo a la lixiviación de minerales sulfurados.

Puesto que las variables descritas en esta sección no mostraron un efecto positivo en la disolución de esfalerita no se añadieron estos reactivos en pruebas posteriores.

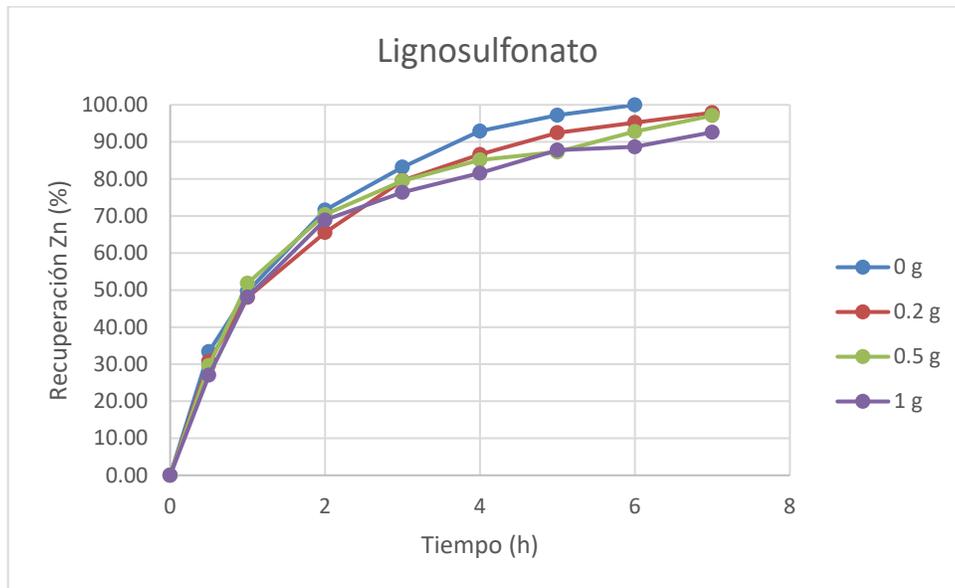


Figura 18. Efecto del lignosulfonato ácido de calcio sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales:  $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5  $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm y temperatura = 95 °C.

#### 4.1.6. Efecto de la temperatura

La Figura 19 muestra los resultados del efecto de la temperatura. Se analizó la lixiviación de esfalerita a 5 diferentes temperaturas (60, 70, 80, 90 y 95 °C). Las curvas muestran un incremento en la cinética con la temperatura. También se puede observar que la extracción de zinc alcanza valores cercanos al 100% en 6 horas a 95 °C.

Las pruebas posteriores se realizaron a 95 °C ya que fue la temperatura donde la extracción de zinc fue la más alta, debido a que la temperatura favorece el movimiento de las moléculas en la solución y con ello su rápida difusión.

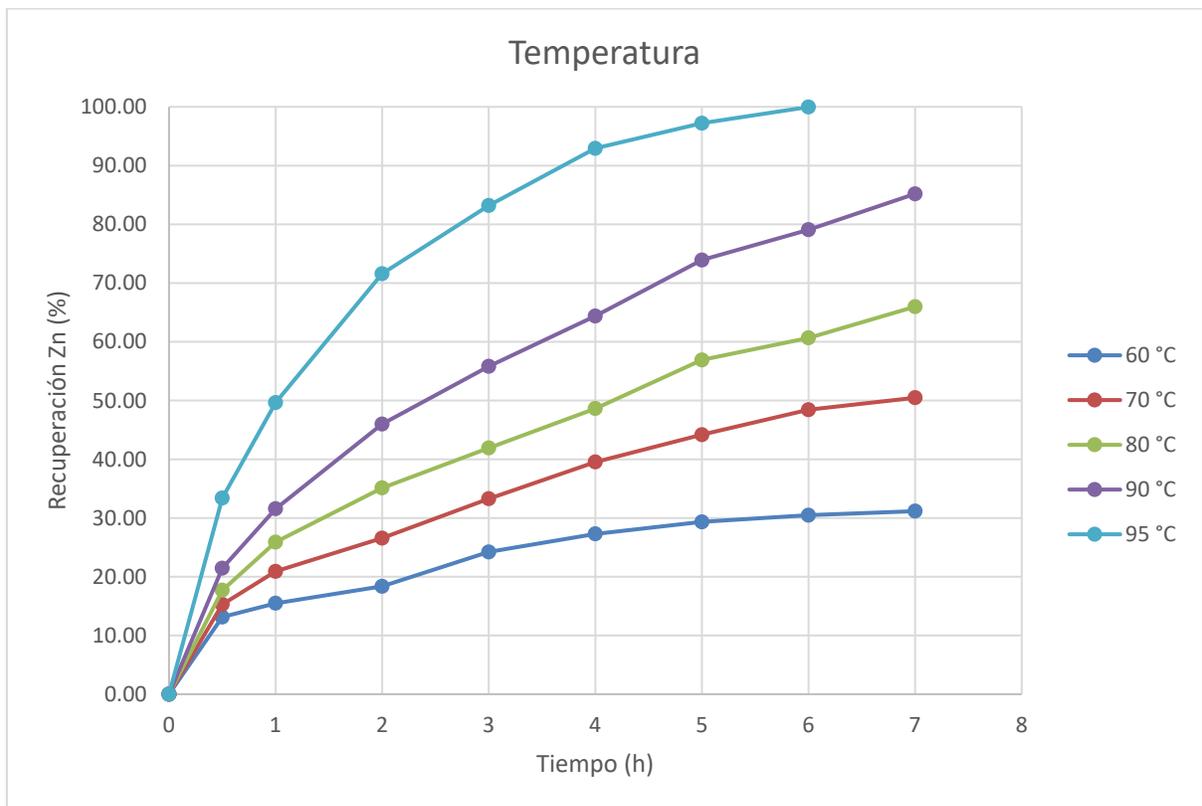


Figura 19. Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales:  $[\text{NaCl}] = 0.7 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{+3}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ , flujo de oxígeno = 1L/min, tamaño de partícula = 41.5  $\mu\text{m}$ , velocidad de rotación= 350 rpm.

#### 4.1.7. Efecto del tamaño de partícula

Para analizar este efecto, se evaluó la disolución de 2.0 g de concentrado de esfalerita en 5 rangos de tamaños de partículas (-150+106, -106+75, -75+53, -53+45 y -45+38) expresados en  $\mu\text{m}$ . La Figura 20 muestra un aumento considerable de la velocidad de disolución de la esfalerita al disminuir el tamaño de las partículas. Por lo cual para pruebas posteriores se usó un intervalo de tamaño -45+38  $\mu\text{m}$  con un promedio de tamaño de partícula de 41.5  $\mu\text{m}$ , ya que para este tamaño se obtuvo la mayor disolución de esfalerita

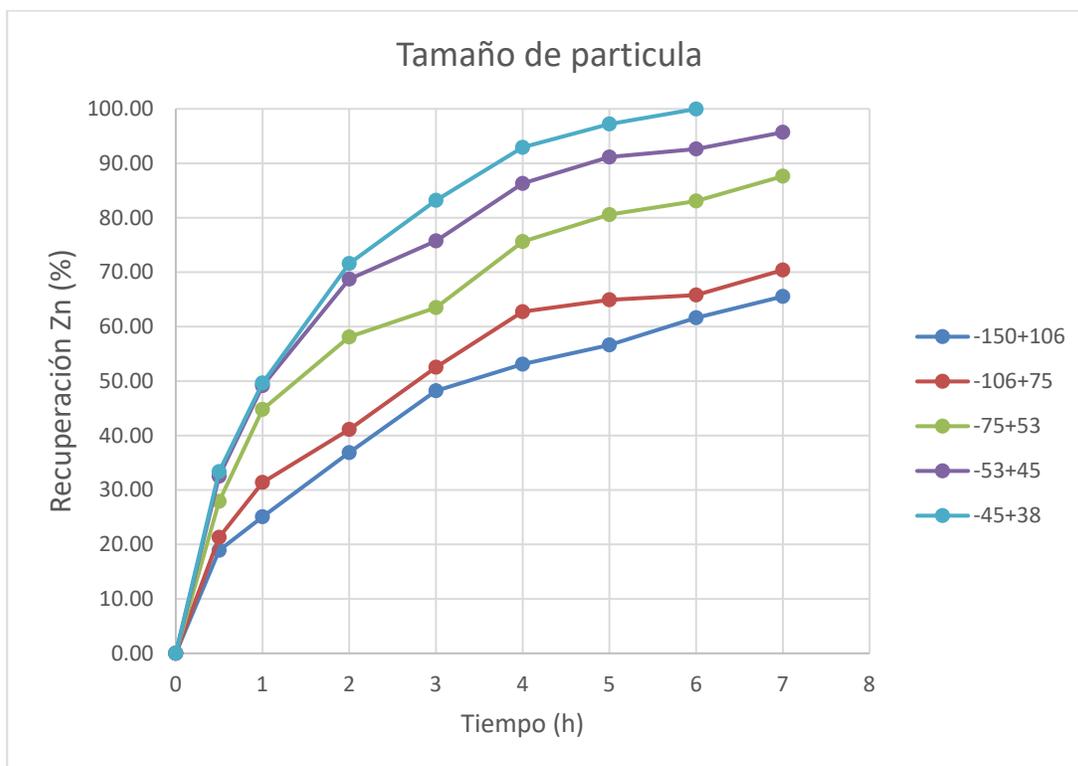


Figura 20. Efecto del tamaño de partícula sobre la lixiviación de zinc. Condiciones experimentales: temperatura = 95 °C, [NaCl] = 0.7 M, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 M, [Fe<sup>+3</sup>] = 0.1 M, flujo de oxígeno = 1L/min, velocidad de rotación= 350 rpm.

#### 4.2. Caracterización de los productos de reacción

Los residuos sólidos de lixiviación de algunas pruebas se caracterizaron por difracción de rayos-X. Las Figuras siguientes 21 y 22 muestran los patrones de difracción de muestras correspondientes a residuos finales obtenidos a 70 °C, y 95 °C, respectivamente. En estas figuras, claramente se observan patrones correspondientes a azufre elemental. A 70 °C este patrón está presente con menor intensidad debido a la poca conversión de la esfalerita en esta temperatura. La presencia de azufre en los patrones de DRX indica que la disolución de esfalerita produce azufre elemental como producto. Esto implicaría la formación de una capa de producto sobre las partículas de esfalerita. Esta formación de azufre como producto de reacción también se observó en la preparación de los residuos para análisis químico, donde se observó azufre flotando en la solución de digestión.

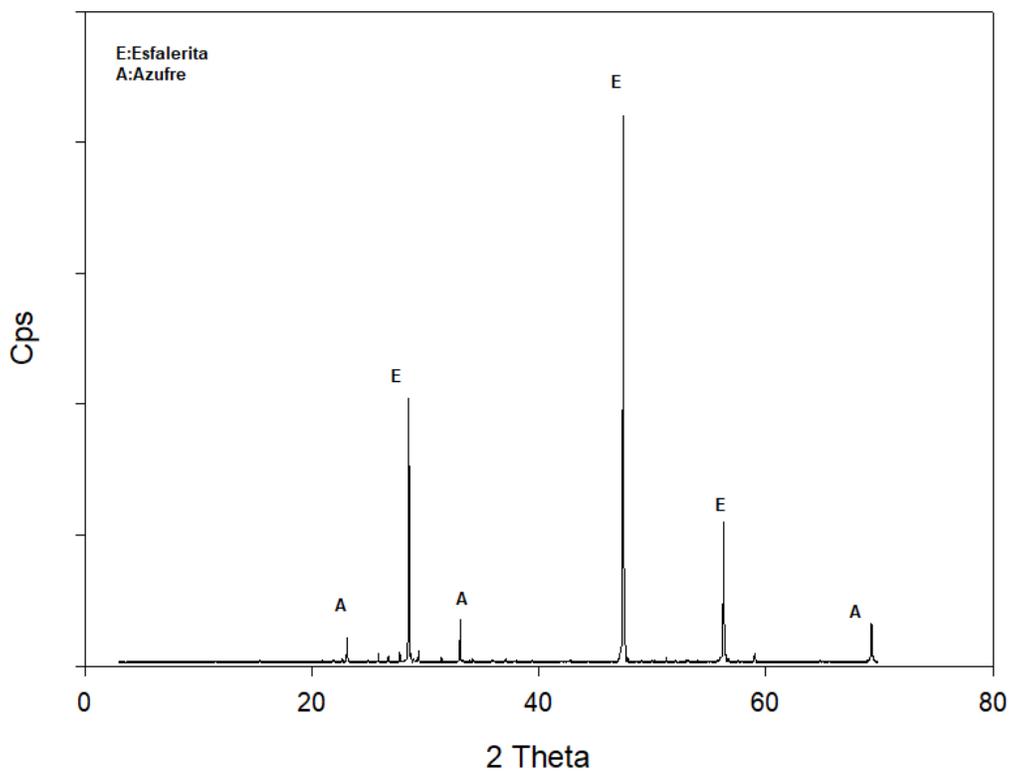


Figura 21. Patrón difractométrico del residuo a 70 °C.

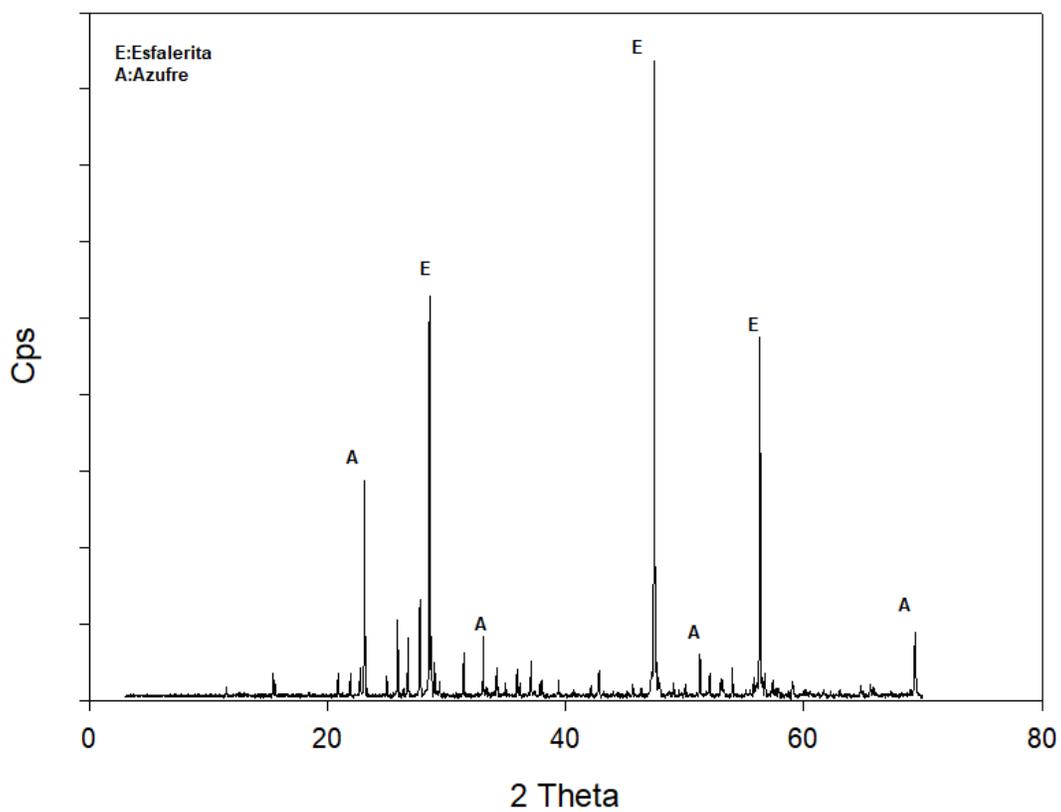


Figura 22. Patrón difractométrico del residuo a 95 °C.

### 4.3. Modelo cinético para la lixiviación de esfalerita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$

Dado que las pruebas experimentales se hicieron con partículas clasificadas en monotamaños de mineral y que además se usaron 2 gramos de mineral en un litro de solución (relación sólido/líquido pequeña) las ecuaciones integradas a considerar para el caso de control por reacción química o difusión en el producto sólido respectivamente son las ecuaciones (22) y (27), respectivamente.

Por lo tanto, para determinar el modelo cinético que ajusta mejor los datos experimentales se graficaron las funciones  $1-(1-X)^{1/3}$  y  $[1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}]$  versus tiempo para los cinco tamaños de partícula utilizados. Donde X es la fracción de esfalerita reaccionada.

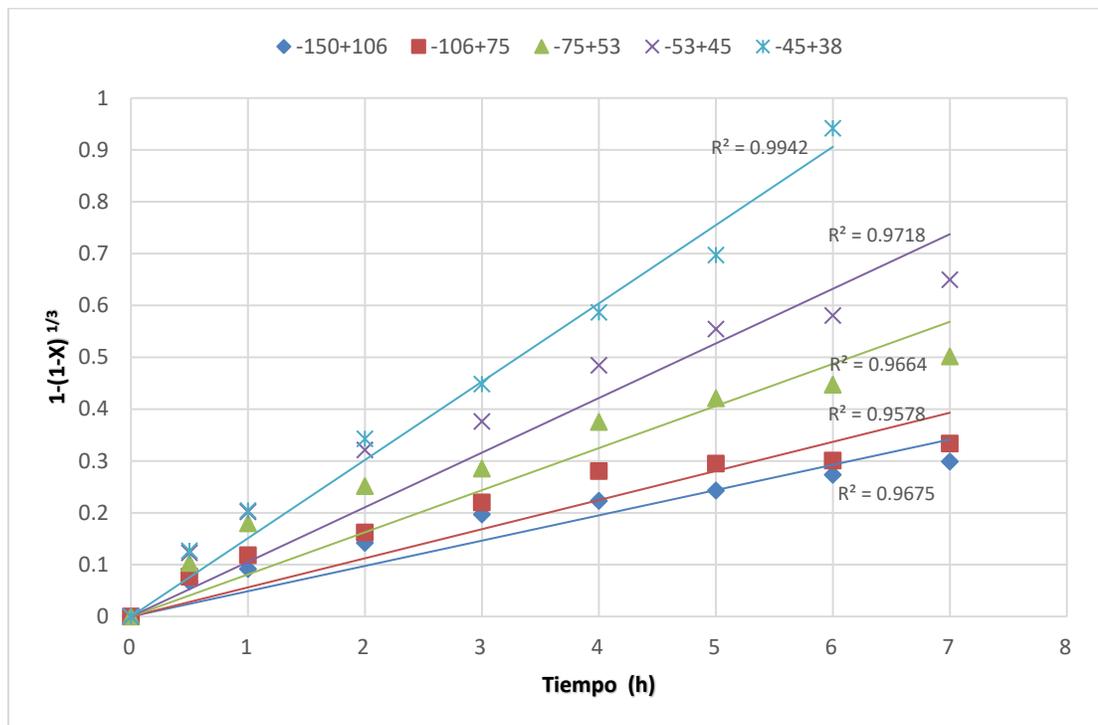


Figura 23. Ajuste del modelo cinético para diferentes rangos de tamaño de esfalerita para el caso de control por reacción química.

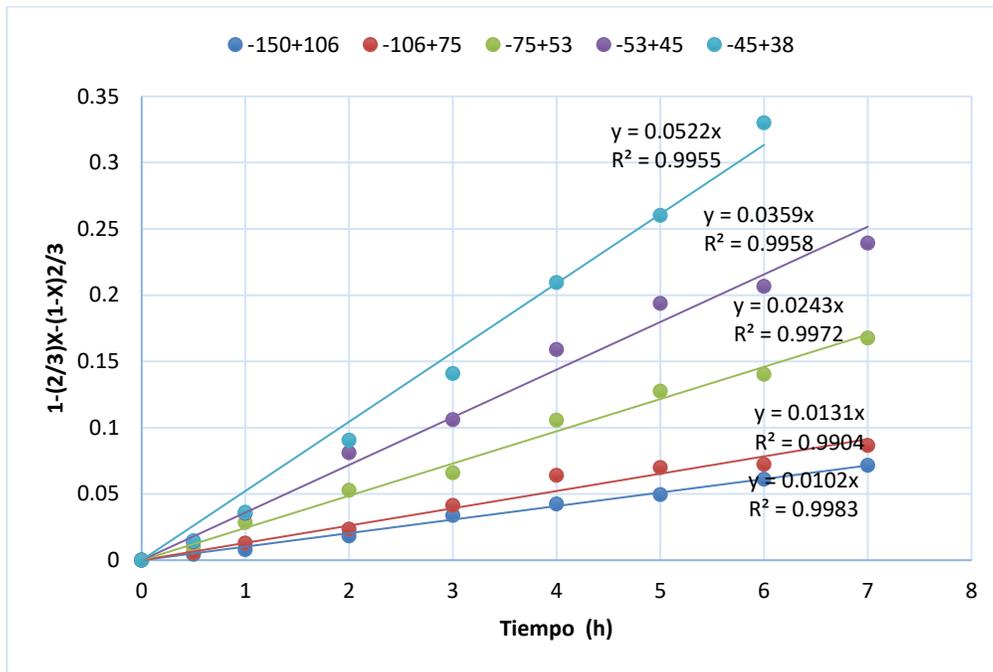


Figura 24. Ajuste del modelo cinético para diferentes rangos de tamaño de esferulita para el caso de control por difusión en el producto sólido.

De las figuras 23 y 24, se puede evidenciar que la cinética parabólica ajusta mejor los datos experimentales y la constante cinética global  $k$  para cada tamaño está dada por la pendiente de cada recta en la Figura 24. Por lo tanto, un gráfico de las constantes cinéticas  $k$  versus  $1/r_0^2$  mostrado en la Figura 25 también debería mostrar una relación lineal.

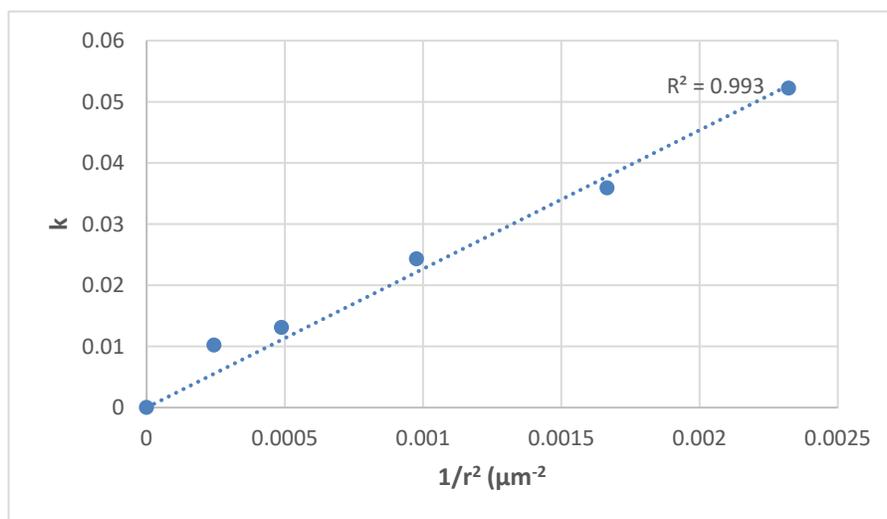


Figura 25.  $k$  versus  $1/r_0^2$  relación lineal para verificación de ajuste de modelo cinético.

Como se puede ver en la Figura 25, la relación es lineal lo cual verifica que el control de la reacción de disolución de esfalerita es por difusión a través de la capa de producto.

La Figura 26 muestra el ajuste del modelo de cinética parabólica a distintas temperaturas cuyos efectos en la disolución de esfalerita se muestran en la Figura 19. Como se puede evidenciar en la Figura 26, para todas las temperaturas se obtienen también líneas rectas. Esto confirmaría que la velocidad de disolución de esfalerita está controlada por difusión a través de una capa de producto.

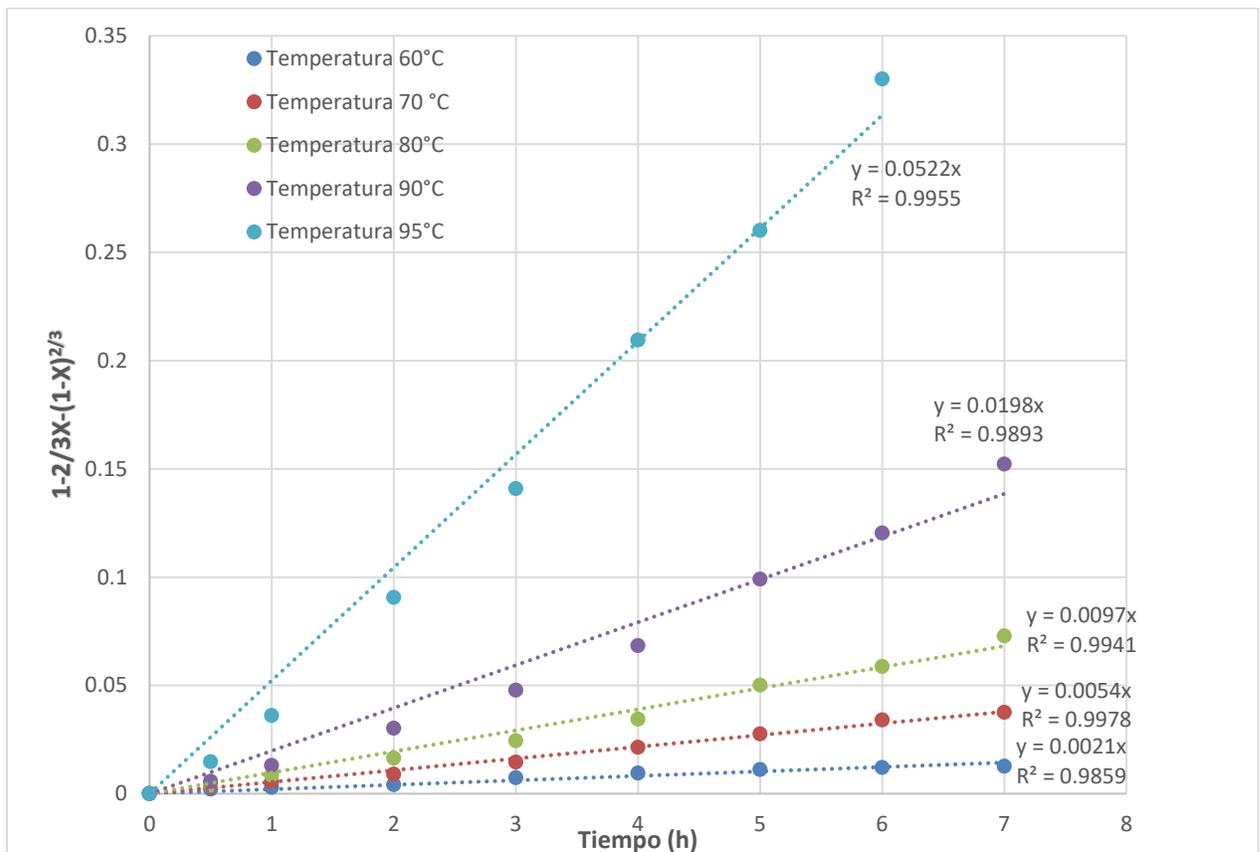


Figura 26. Ajuste del modelo cinético para diferentes temperaturas para el caso de control por difusión en el producto sólido.

Con las pendientes de las rectas de la Figura 26, se realizó el gráfico de Arrhenius que se muestra en la Figura 27, ya que las pendientes corresponden a las constantes cinéticas globales para cada temperatura.

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Aplicando logaritmos naturales:

$$\ln(k) = \frac{-Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

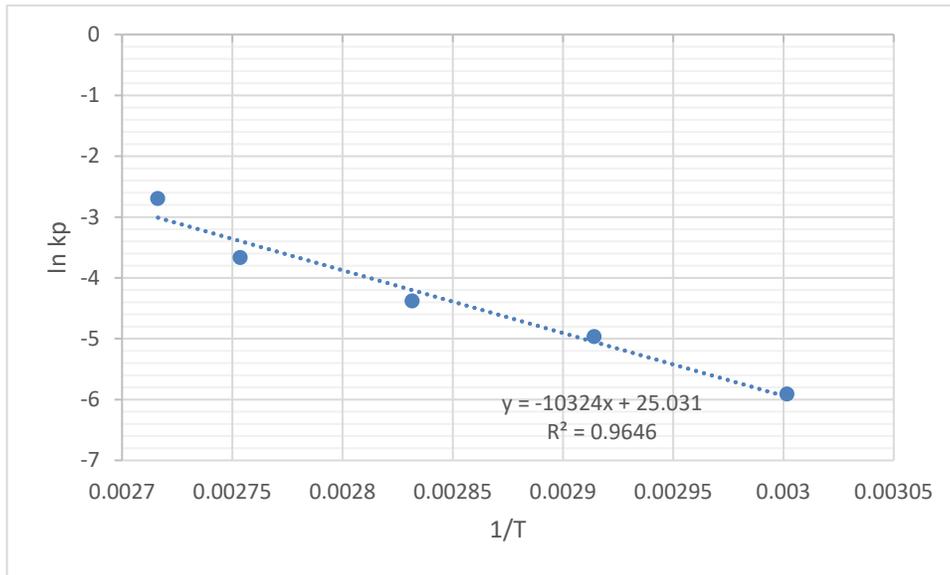


Figura 27. Gráfico de Arrhenius para la disolución de esfalerita.

El valor de la pendiente  $m$  de esta figura es igual a  $-Ea/R$ , por lo tanto:

$$m = -10324K = \frac{-Ea}{R}$$

$$Ea = 10324K * 1.987 \frac{cal}{mol K}$$

$$Ea = 20513 \frac{cal}{mol} = 20.51 \frac{kcal}{mol} = 85.81 \frac{kJ}{mol}$$

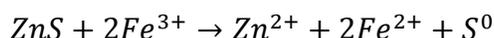
Los resultados experimentales, permiten concluir que el modelo cinético

$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{k'}{r_0^2} t$  representa apropiadamente la disolución de esfalerita en medio  $H_2SO_4-NaCl-Fe^{+3}-O_2$ , Donde  $k'$  es una constante y  $r_0$  es el radio inicial de la partícula.

## Capítulo 5. Conclusiones

De acuerdo con los estudios realizados para evaluar la cinética de la lixiviación de esfalerita en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$  podemos concluir lo siguiente:

- 1) Para la disolución de esfalerita en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$ , se demostró que la presencia de  $\text{Fe}^{+3}$  en el sistema aumenta la disolución hasta una concentración de 0.1 M de ion férrico, debido a que esta especie oxida la esfalerita según:



- 2) Los iones ferrosos en la solución reaccionan con el oxígeno molecular disuelto según:



- 3) La adición de cloruro de sodio a la solución en concentraciones de hasta 0,7 M acelera la disolución del zinc. Además, las concentraciones de cloruro de sodio superiores a 0,7 M son perjudiciales para la tasa de lixiviación.
- 4) El agente tenso activo lignosulfonato ácido de calcio, no presentó influencia en la cinética, y el ion cúprico tuvo un efecto negativo.
- 5) La concentración de ácido sulfúrico en el rango de 0,3 a 1,0 M indica que la disolución no oxidativa de la esfalerita por ácido sulfúrico es importante en el mecanismo de reacción.
- 6) La cinética de disolución de esfalerita se ajustó usando el modelo cinético de control por difusión a través de la capa de producto y se determinó una energía de activación de 85.81 kJ/mol.
- 7) De este modo, se planteó la siguiente ecuación cinética para la lixiviación de esfalerita con  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$ .

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{k'}{r_0^2} t$$

- 7) Finalmente, la lixiviación directa a presión ambiente en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Fe}^{+3}\text{-O}_2$  es una excelente alternativa para el tratamiento de concentrados de esfalerita porque la presencia de ion cloruro aumenta la velocidad de disolución de la esfalerita disminuyendo en forma importante los tiempos de tratamiento.

## Referencias

- Aydogan, S., Aras, A., & Canbazoglu, M. (2005). Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching. *Chemical Engineering Journal*, 114(1-3), 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.005>
- Babu, M. N., Sahu, K. K., & Pandey, B. D. (2002). Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates. *Hydrometallurgy*, 64(2), 119-129.
- Baláž, P., & Ebert, I. (1991). Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite. *Hydrometallurgy*, 27(2), 141-150. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90062-Q](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90062-Q)
- Baldwin, S. A., & Demopoulos, G. P. (1995). Assessment of alternative iron sources in the pressure leaching of zinc concentrates using a reactor model. *Hydrometallurgy*, 39(1-3), 147-162. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00027-E](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00027-E)
- Bobek, G. E., & Su, H. (1985). The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solution. *Metallurgical Transactions B*, 16(3), 413-424. <https://doi.org/10.1007/BF02654839>
- Cheng, C.Y. and Lawson, F., 1991. The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 27, 269-284.
- Collins, M. J., Ozberk, E., Makwana, M., Masters, I. M., Püllenber, R., & Bahl, W. (1994). Integration of Sherritt Zinc Pressure Leach Process at Ruhr-Zink refinery, Germany. In Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry, *Hydrometallurgy '94* (pp. 869-885). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7\\_59](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_59)

- COMIBOL, M. de minería B. (2019). *AUDIENCIA PÚBLICA DE RENDICIÓN DE CUENTAS INICIAL - GESTION 2019 CORPORACIÓN MINERA DE BOLIVIA*.
- Çopur, M. (2002). An Optimization Study of Dissolution of Zn and Cu in ZnS Concentrate with HNO<sub>3</sub> Solutions. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 8.
- Corriou, J.-P., Gély, R., & Viers, P. (1988). Thermodynamic and kinetic study of the pressure leaching of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 21(1), 85-102. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(88\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0304-386X(88)90018-7)
- Crundwell, F. K. (1987). Refractory behaviour of two sphalerite concentrates to dissolution in ferric sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, 19(2), 253-258. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(87\)90009-0](https://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90009-0)
- Dehghan, R., Noaparast, M., Kolahdoozan, M., & Mousavi, S. M. (2008). Statistical evaluation and optimization of factors affecting the leaching performance of a sphalerite concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, 89(1-4), 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.07.003>
- Dutrizac, J. E. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 29(1-3), 1-45. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90004-J)
- Estrada- de los Santos, F., Rivera-Santillán, R. E., Talavera-Ortega, M., & Bautista, F. (2016). Catalytic and galvanic effects of pyrite on ferric leaching of sphalerite. *Hydrometallurgy*, 163, 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.003>
- Fugleberg, S. (1999). *Finnish expert report on best available techniques in zinc production*. Finnish Environment Institute : Edita [jakaja].
- Fugleberg, S., & JÄRVINEN, A. (1998). *Method for leaching zinc concentrate in atmospheric conditions* (World Intellectual Property Organization Patent N.º

- WO1998006879A1). <https://patents.google.com/patent/WO1998006879A1/en>
- Gu, Y., Zhang, T., Liu, Y., Mu, W., Zhang, W., Dou, Z., & Jiang, X. (2010). Pressure acid leaching of zinc sulfide concentrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, s136-s140. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60028-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60028-3)
- Guler, E. (2016). Pressure acid leaching of sphalerite concentrate. Modeling and optimization by response surface methodology [PDF]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing; ISSN 2083-3989*. <https://doi.org/10.5277/PPMP160139>
- Haakana, T., Saxén, B., Lehtinen, L., Takala, H., Lahtinen, M., Svens, K., Ruonala, M., & Gongming, X. (2008). Outotec direct leaching application in China. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 108(5), 245-251.
- Jan, R. J., Hepworth, M. T., & Fox, V. G. (1976). A kinetic study on the pressure leaching of sphalerite. *Metallurgical Transactions B*, 7(3), 353-361. <https://doi.org/10.1007/BF02652705>
- Karimi, S., Rashchi, F., & Moghaddam, J. (2017). Parameters optimization and kinetics of direct atmospheric leaching of Angouran sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 162, 58-68. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.03.004>
- Lahtinen, M., Takala, H., Svens, K., Järvinen, A., & Talonen, P. (2005). *Atmospheric zinc concentrate leaching of Outokumpu technology*. 10, 17-19.
- Lampinen, M. (2015). *Kinetic model for direct leaching of zinc sulfide concentrates at high slurry and solute concentration*. 10.
- Levenspiel, O., & Tojo Barreiro, G. (1993). *Ingeniería de las reacciones químicas*.

Reverté.

Li, C., Wei, C., Xu, H., Li, M., Li, X., Deng, Z., & Fan, G. (2010). Oxidative pressure leaching of sphalerite concentrate with high indium and iron content in sulfuric acid medium. *Hydrometallurgy*, 102(1-4), 91-94.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.009>

Mubarok, M. Z., Sukamto, K., Ichlas, Z. T., & Sugiarto, A. T. (2018). Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure. *Minerals & Metallurgical Processing*, 35(3), 133-140.

<https://doi.org/10.19150/mmp.8462>

Nikkhou, F., Xia, F., & Deditius, A. P. (2019). Variable surface passivation during direct leaching of sphalerite by ferric sulfate, ferric chloride, and ferric nitrate in a citrate medium. *Hydrometallurgy*, 188, 201-215.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.017>

Ortiz, A. A., Rojas, V. A., Lavado, J. Q., Santibáñez, L. P., Sandoval, M. C., Sing, W. R., Rosadio, V. F., & Valdivia, J. de D. Q. (2010). Flotación de minerales polimetálicos sulfurados de Pb, Cu y Zn. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 13(26), 51-58. <https://doi.org/10.15381/iigeo.v13i26.429>

Owusu, G., Dreisinger, D. B., & Peters, E. (1995). Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite. *Hydrometallurgy*, 38(3), 315-324. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00061-7](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00061-7)

Picazo-Rodríguez, N. G., Soria-Aguilar, Ma. de J., Martínez-Luévanos, A., Almaguer-Guzmán, I., Chaidez-Félix, J., & Carrillo-Pedroza, F. R. (2020). Direct Acid Leaching of Sphalerite: An Approach Comparative and Kinetics Analysis. *Minerals*, 10(4), 359. <https://doi.org/10.3390/min10040359>

Ruiz, M.C., Montes, K.S., Padilla, R., 2011. Chalcopyrite leaching in sulfate–chloride media at ambient pressure. *Hydrometallurgy* 109, 37-42.

Sadeghi, N., Moghaddam, J., & Ojaghi Ilkhchi, M. (2017). Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(10), 2272-2281. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60253-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60253-X)

Santos, S. M. C., Machado, R. M., Correia, M. J. N., Reis, M. T. A., Ismael, M. R. C., & Carvalho, J. M. R. (2010). Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate. *Minerals Engineering*, 23(8), 606-615. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.02.005>

Sinclair, R. J. (2005). *The Extractive Metallurgy of Zinc*. AusIMM.

Souza, A. D., Pina, P. S., Leão, V. A., Silva, C. A., & Siqueira, P. F. (2007). The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 89(1-2), 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.008>

Verbaan, B., & Crundwell, F. K. (1986). *AN ELECTROCHEMICAL MODEL FOR THE LEACHING OF A SPHALERITE CONCENTRATE*. 15.

Xie, K., Yang, X., Wang, J., Yan, J., & Shen, Q. (2007). Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(1), 187-194. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60070-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60070-3)

Xu, Z., Jiang, Q., & Wang, C. (2013). Atmospheric oxygen-rich direct leaching behavior of zinc sulphide concentrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(12), 3780-3787. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62929-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62929-5)

## Anexos

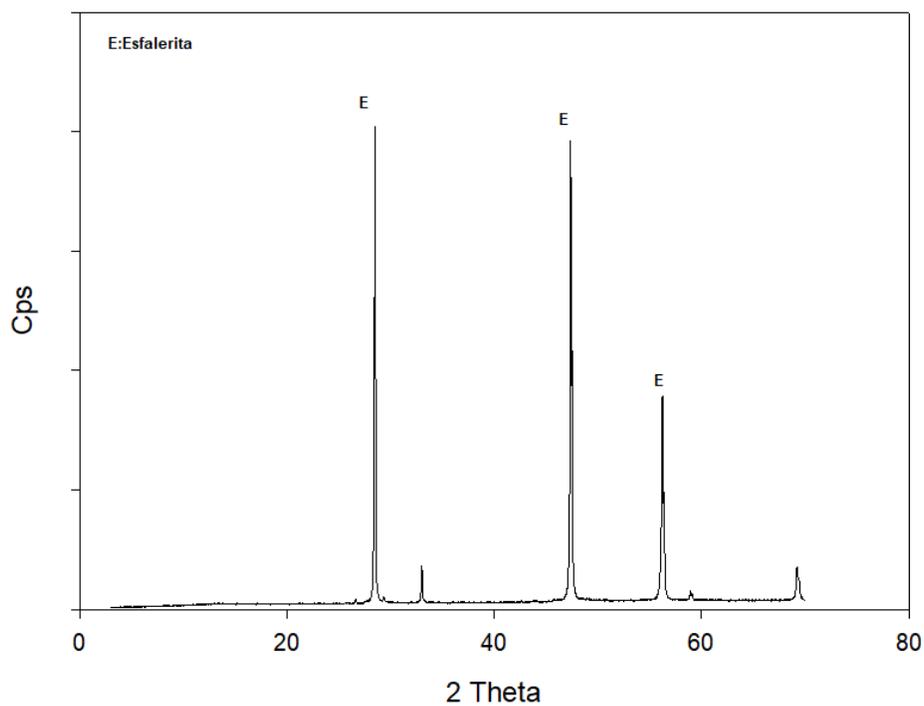


Figura 28. Patrón difractométrico del concentrado de -75+53 μm

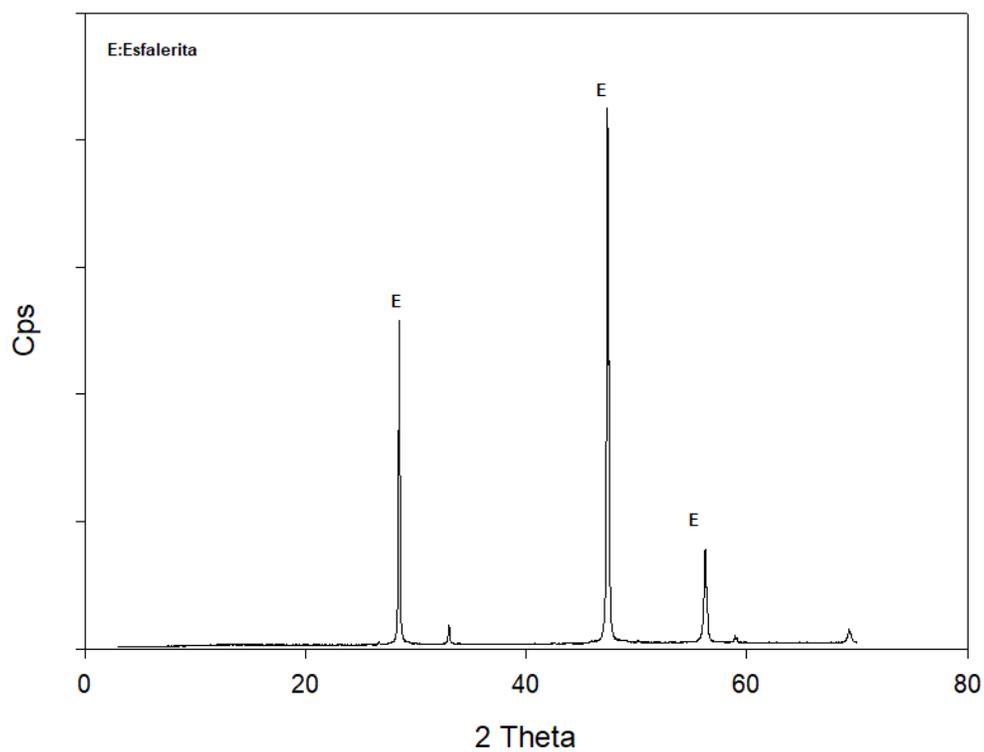


Figura 29. Patrón difractométrico del concentrado de -53+45 μm

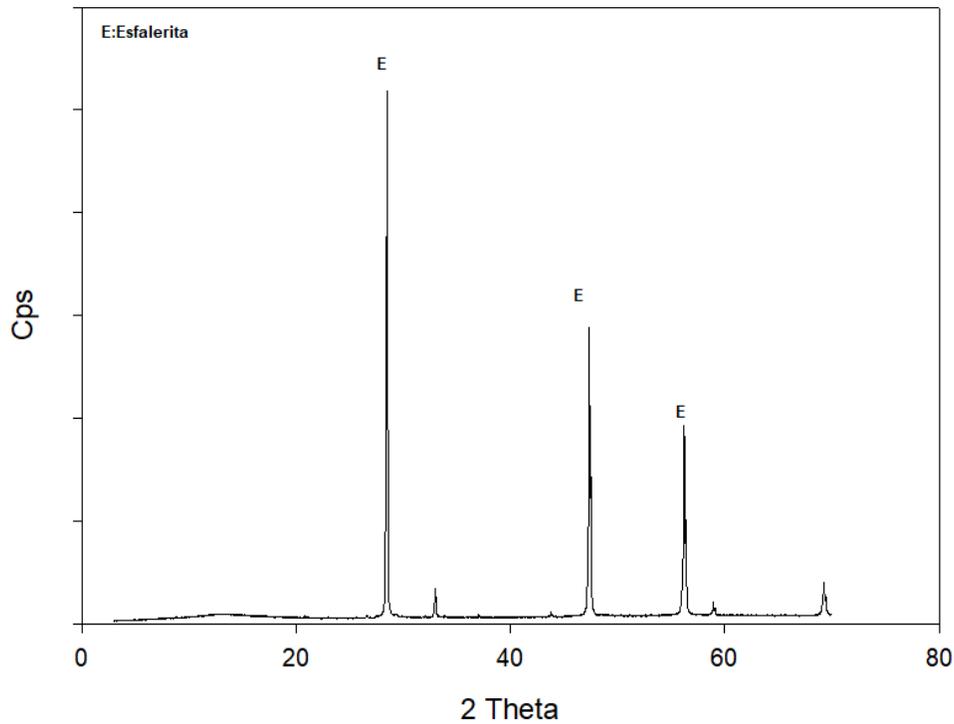


Figura 30. Patrón difractométrico del concentrado de -45+38  $\mu\text{m}$

Tabla 3. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de concentrados de Esfalerita

Detalle		Efecto del tamaño de partícula			
[NaCl], M		0.7			
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], M		1			
[Fe <sup>+3</sup> ], M		0.1			
Agitación, RPM		350			
Flujo O <sub>2</sub> , LPM		1			
Temperatura, °C		95			
Lignosulfonato, g		0			

Ley de cabeza Zn, %	Volumen inicial, ml	Tiempo, h	Volumen final, ml	Tamaño, $\mu\text{m}$	% Recuperación Zn
44.31	1000	0	990.00	128	<b>2.32</b>
44.31	988.13	0.5	978.13	128	<b>20.58</b>
44.31	976.25	1	966.25	128	<b>26.54</b>
44.31	964.38	2	954.38	128	<b>37.92</b>

44.31	952.50	3	942.50	128	<b>48.87</b>
44.31	940.63	4	930.63	128	<b>53.59</b>
44.31	928.75	5	918.75	128	<b>56.99</b>
44.31	916.88	6	906.88	128	<b>61.81</b>
44.31	905.00	7	895.00	128	<b>65.59</b>
43.04	1000	0	990.00	90.5	<b>5.78</b>
43.04	988.13	0.5	978.13	90.5	<b>25.61</b>
43.04	976.25	1	966.25	90.5	<b>34.99</b>
43.04	964.38	2	954.38	90.5	<b>44.04</b>
43.04	952.50	3	942.50	90.5	<b>54.66</b>
43.04	940.63	4	930.63	90.5	<b>64.16</b>
43.04	928.75	5	918.75	90.5	<b>66.17</b>
43.04	916.88	6	906.88	90.5	<b>66.98</b>
43.04	905.00	7	895.00	90.5	<b>71.23</b>
43.06	1000	0	990.00	64	<b>6.03</b>
43.06	988.13	0.5	978.13	64	<b>31.95</b>
43.06	976.25	1	966.25	64	<b>47.64</b>
43.06	964.38	2	954.38	64	<b>60.00</b>
43.06	952.50	3	942.50	64	<b>65.00</b>
43.06	940.63	4	930.63	64	<b>76.26</b>
43.06	928.75	5	918.75	64	<b>80.85</b>
43.06	916.88	6	906.88	64	<b>83.16</b>
43.06	905.00	7	895.00	64	<b>87.37</b>
43.19	1000	0	990.00	49	<b>4.04</b>
43.19	988.13	0.5	978.13	49	<b>34.90</b>
43.19	976.25	1	966.25	49	<b>50.66</b>
43.19	964.38	2	954.38	49	<b>69.22</b>
43.19	952.50	3	942.50	49	<b>75.86</b>
43.19	940.63	4	930.63	49	<b>85.87</b>
43.19	928.75	5	918.75	49	<b>90.46</b>
43.19	916.88	6	906.88	49	<b>91.85</b>
43.19	905.00	7	895.00	49	<b>94.75</b>
43.85	1000	0	990.00	41.5	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	41.5	<b>36.78</b>
43.85	976.25	1	966.25	41.5	<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	41.5	<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	41.5	<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	41.5	<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	41.5	<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	41.5	<b>98.97</b>
43.85	905.00	7	895.00	41.5	<b>99.98</b>

Tabla 4. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrados de Esfalerita

Detalle	Efecto de la temperatura.
[NaCl], M	0.7
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], M	1
[Fe <sup>+3</sup> ], M	0.1
Agitación, RPM	350
Flujo O <sub>2</sub> , LPM	1
Tamaño, μm	41.5
Lignosulfonato, g	0

Ley de cabeza Zn, %	Volumen inicial, ml	Tiempo, h	Volumen final, ml	Temp, °C	% Recuperación Zn
43.85	1000	0	990.00	60	<b>4.99</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	60	<b>17.24</b>
43.85	976.25	1	966.25	60	<b>19.42</b>
43.85	964.38	2	954.38	60	<b>22.11</b>
43.85	952.50	3	942.50	60	<b>27.55</b>
43.85	940.63	4	930.63	60	<b>30.41</b>
43.85	928.75	5	918.75	60	<b>32.31</b>
43.85	916.88	6	906.88	60	<b>33.36</b>
43.85	905.00	7	895.00	60	<b>33.99</b>
43.85	1000	0	990.00	70	<b>6.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	70	<b>20.88</b>
43.85	976.25	1	966.25	70	<b>26.12</b>
43.85	964.38	2	954.38	70	<b>31.39</b>
43.85	952.50	3	942.50	70	<b>37.63</b>
43.85	940.63	4	930.63	70	<b>43.47</b>
43.85	928.75	5	918.75	70	<b>47.78</b>
43.85	916.88	6	906.88	70	<b>51.73</b>
43.85	905.00	7	895.00	70	<b>53.62</b>
43.85	1000	0	990.00	80	<b>6.85</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	80	<b>23.37</b>
43.85	976.25	1	966.25	80	<b>31.00</b>
43.85	964.38	2	954.38	80	<b>39.60</b>
43.85	952.50	3	942.50	80	<b>45.93</b>
43.85	940.63	4	930.63	80	<b>52.18</b>

43.85	928.75	5	918.75	80	<b>59.89</b>
43.85	916.88	6	906.88	80	<b>63.37</b>
43.85	905.00	7	895.00	80	<b>68.33</b>
43.85	1000	0	990.00	90	<b>7.77</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	90	<b>27.79</b>
43.85	976.25	1	966.25	90	<b>37.21</b>
43.85	964.38	2	954.38	90	<b>50.66</b>
43.85	952.50	3	942.50	90	<b>59.80</b>
43.85	940.63	4	930.63	90	<b>67.80</b>
43.85	928.75	5	918.75	90	<b>76.68</b>
43.85	916.88	6	906.88	90	<b>81.47</b>
43.85	905.00	7	895.00	90	<b>87.16</b>
43.85	1000	0	990.00	95	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	95	<b>36.78</b>
43.85	976.25	1	966.25	95	<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	95	<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	95	<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	95	<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	95	<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	95	<b>98.97</b>
43.85	905.00	7	895.00	95	<b>99.98</b>

Tabla 5. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del cloruro de sodio en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.

<b>Detalle</b>		<b>Efecto del cloruro de sodio.</b>			
<b>Temperatura, °C</b>		95			
<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], M</b>		1			
<b>[Fe<sup>+3</sup>], M</b>		0.1			
<b>Agitación, RPM</b>		350			
<b>Flujo O<sub>2</sub>, LPM</b>		1			
<b>Tamaño, µm</b>		41.5			
<b>Lignosulfonato, g</b>		0			

<b>Ley de cabeza Zn, %</b>	<b>Volumen inicial, ml</b>	<b>Tiempo, h</b>	<b>Volumen final, ml</b>	<b>[NaCl], M</b>	<b>% Recuperación Zn</b>
43.85	1000	0	990.00	0	<b>3.34</b>
43.85	987.50	0.5	977.50	0	<b>18.58</b>
43.85	975.00	1	965.00	0	<b>24.63</b>

43.85	962.50	2	952.50	0	<b>26.57</b>
43.85	950.00	3	940.00	0	<b>35.42</b>
43.85	937.50	4	927.50	0	<b>47.06</b>
43.85	925.00	5	915.00	0	<b>51.75</b>
43.85	912.50	6	902.50	0	<b>63.98</b>
43.85	900.00	7	890.00	0	<b>70.37</b>
43.85	1000	0	990.00	0.3	<b>5.06</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0.3	<b>20.04</b>
43.85	976.25	1	966.25	0.3	<b>31.24</b>
43.85	964.38	2	954.38	0.3	<b>39.03</b>
43.85	952.50	3	942.50	0.3	<b>49.98</b>
43.85	940.63	4	930.63	0.3	<b>61.18</b>
43.85	928.75	5	918.75	0.3	<b>68.88</b>
43.85	916.88	6	906.88	0.3	<b>78.01</b>
43.85	905.00	7	895.00	0.3	<b>82.94</b>
43.85	1000	0	990.00	1	<b>4.71</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	1	<b>22.01</b>
43.85	976.25	1	966.25	1	<b>36.48</b>
43.85	964.38	2	954.38	1	<b>58.26</b>
43.85	952.50	3	942.50	1	<b>66.12</b>
43.85	940.63	4	930.63	1	<b>78.20</b>
43.85	928.75	5	918.75	1	<b>83.06</b>
43.85	916.88	6	906.88	1	<b>87.85</b>
43.85	905.00	7	895.00	1	<b>92.57</b>
43.85	1000	0	990.00	1.3	<b>7.17</b>
43.85	988.75	0.5	978.75	1.3	<b>21.87</b>
43.85	977.50	1	967.50	1.3	<b>34.78</b>
43.85	966.25	2	956.25	1.3	<b>44.85</b>
43.85	955.00	3	945.00	1.3	<b>57.95</b>
43.85	943.75	4	933.75	1.3	<b>63.07</b>
43.85	932.50	5	922.50	1.3	<b>72.24</b>
43.85	921.25	6	911.25	1.3	<b>81.28</b>
43.85	910.00	7	900.00	1.3	<b>89.19</b>
43.85	1000	0	990.00	0.7	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0.7	<b>36.78</b>
43.85	976.25	1	966.25	0.7	<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	0.7	<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	0.7	<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	0.7	<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	0.7	<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	0.7	<b>98.97</b>
43.85	905.00	7	895.00	0.7	<b>99.98</b>
43.85	1000	0	990.00	1.8	<b>6.86</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	1.8	<b>22.11</b>

43.85	976.25	1	966.25	1.8	<b>32.68</b>
43.85	964.38	2	954.38	1.8	<b>43.09</b>
43.85	952.50	3	942.50	1.8	<b>52.81</b>
43.85	940.63	4	930.63	1.8	<b>61.85</b>
43.85	928.75	5	918.75	1.8	<b>68.63</b>
43.85	916.88	6	906.88	1.8	<b>82.64</b>
43.85	905.00	7	895.00	1.8	<b>89.20</b>
43.85	1000	0	990.00	2.5	<b>4.39</b>
43.85	988.75	0.5	978.75	2.5	<b>21.22</b>
43.85	977.50	1	967.50	2.5	<b>35.84</b>
43.85	966.25	2	956.25	2.5	<b>57.52</b>
43.85	955.00	3	945.00	2.5	<b>64.60</b>
43.85	943.75	4	933.75	2.5	<b>76.64</b>
43.85	932.50	5	922.50	2.5	<b>81.52</b>
43.85	921.25	6	911.25	2.5	<b>86.84</b>
43.85	910.00	7	900.00	2.5	<b>90.62</b>

Tabla 6. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del ácido sulfúrico en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.

<b>Detalle</b>		<b>Efecto del ácido sulfúrico</b>			
<b>[NaCl], M</b>		0.7			
<b>Temperatura, °C</b>		95			
<b>[Fe<sup>+3</sup>], M</b>		0.1			
<b>Agitación, RPM</b>		350			
<b>Flujo O<sub>2</sub>, LPM</b>		1			
<b>Tamaño, μm</b>		41.5			
<b>Lignosulfonato, g</b>		0			

<b>Ley de cabeza Zn, %</b>	<b>Volumen inicial, ml</b>	<b>Tiempo, h</b>	<b>Volumen final, ml</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, M</b>	<b>% Recuperación Zn</b>
43.85	1000	0	990.00	0.1	<b>6.73</b>
43.85	990.00	0.5	980.00	0.1	<b>6.84</b>
43.85	980.00	1	970.00	0.1	<b>6.95</b>
43.85	970.00	2	960.00	0.1	<b>7.16</b>
43.85	960.00	3	950.00	0.1	<b>7.16</b>
43.85	950.00	4	940.00	0.1	<b>7.06</b>
43.85	940.00	5	930.00	0.1	<b>7.27</b>
43.85	930.00	6	920.00	0.1	<b>7.47</b>

43.85	920.00	7	910.00	0.1	<b>7.67</b>
43.85	1000	0	990.00	0.3	<b>5.52</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0.3	<b>28.21</b>
43.85	976.25	1	966.25	0.3	<b>45.41</b>
43.85	964.38	2	954.38	0.3	<b>59.43</b>
43.85	952.50	3	942.50	0.3	<b>65.75</b>
43.85	940.63	4	930.63	0.3	<b>75.15</b>
43.85	928.75	5	918.75	0.3	<b>80.23</b>
43.85	916.88	6	906.88	0.3	<b>86.26</b>
43.85	905.00	7	895.00	0.3	<b>91.18</b>
43.85	1000	0	990.00	1	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	1	<b>36.78</b>
43.85	976.25	1	966.25	1	<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	1	<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	1	<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	1	<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	1	<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	1	<b>98.97</b>
43.85	905.00	7	895.00	1	<b>99.98</b>
43.85	1000	0	990.00	1.3	<b>5.01</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	1.3	<b>38.11</b>
43.85	976.25	1	966.25	1.3	<b>56.30</b>
43.85	964.38	2	954.38	1.3	<b>73.70</b>
43.85	952.50	3	942.50	1.3	<b>81.94</b>
43.85	940.63	4	930.63	1.3	<b>92.65</b>
43.85	928.75	5	918.75	1.3	<b>95.53</b>
43.85	916.88	6	906.88	1.3	<b>98.96</b>
43.85	905.00	7	895.00	1.3	<b>99.58</b>
43.85	1000	0	990.00	0.2	<b>1.98</b>
43.85	988.75	0.5	978.75	0.2	<b>13.08</b>
43.85	977.50	1	967.50	0.2	<b>22.74</b>
43.85	966.25	2	956.25	0.2	<b>32.28</b>
43.85	955.00	3	945.00	0.2	<b>40.12</b>
43.85	943.75	4	933.75	0.2	<b>44.95</b>
43.85	932.50	5	922.50	0.2	<b>49.71</b>
43.85	921.25	6	911.25	0.2	<b>53.80</b>
43.85	910.00	7	900.00	0.2	<b>61.73</b>
43.85	1000	0	990.00	0.6	<b>6.58</b>
43.85	989.38	0.5	979.38	0.6	<b>32.19</b>
43.85	978.75	1	968.75	0.6	<b>49.94</b>
43.85	968.13	2	958.13	0.6	<b>67.06</b>
43.85	957.50	3	947.50	0.6	<b>79.55</b>
43.85	946.88	4	936.88	0.6	<b>84.71</b>
43.85	936.25	5	926.25	0.6	<b>87.74</b>

43.85	925.63	6	915.63	0.6	<b>90.23</b>
43.85	915.00	7	905.00	0.6	<b>91.68</b>

Tabla 7. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del ion de férrico en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.

Detalle		Efecto del ion férrico			
[NaCl], M		0.7			
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], M		1			
Temperatura, °C		95			
Agitación, RPM		350			
Flujo O <sub>2</sub> , LPM		1			
Tamaño, µm		41.5			
Lignosulfonato, g		0			

Ley de cabeza Zn, %	Volumen inicial, ml	Tiempo, h	Volumen final, ml	[Fe <sup>+3</sup> ], M	% Recuperación Zn
43.85	1000	0	990.00	0	<b>3.55</b>
43.85	990.00	0.5	980.00	0	<b>10.67</b>
43.85	980.00	1	970.00	0	<b>14.04</b>
43.85	970.00	2	960.00	0	<b>18.00</b>
43.85	960.00	3	950.00	0	<b>22.43</b>
43.85	950.00	4	940.00	0	<b>29.27</b>
43.85	940.00	5	930.00	0	<b>42.07</b>
43.85	930.00	6	920.00	0	<b>56.36</b>
43.85	920.00	7	910.00	0	<b>62.29</b>
43.85	1000	0	990.00	0.1	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0.1	<b>36.78</b>
43.85	976.25	1	966.25	0.1	<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	0.1	<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	0.1	<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	0.1	<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	0.1	<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	0.1	<b>98.97</b>
43.85	905.00	7	895.00	0.1	<b>99.98</b>
43.85	1000	0	990.00	0.5	<b>5.33</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0.5	<b>37.39</b>
43.85	976.25	1	966.25	0.5	<b>49.87</b>
43.85	964.38	2	954.38	0.5	<b>69.72</b>

43.85	952.50	3	942.50	0.5	<b>75.96</b>
43.85	940.63	4	930.63	0.5	<b>81.70</b>
43.85	928.75	5	918.75	0.5	<b>86.20</b>
43.85	916.88	6	906.88	0.5	<b>94.82</b>
43.85	905.00	7	895.00	0.5	<b>98.65</b>
43.85	1000	0	990.00	0.8	<b>6.05</b>
43.85	989.38	0.5	979.38	0.8	<b>37.89</b>
43.85	978.75	1	968.75	0.8	<b>51.38</b>
43.85	968.13	2	958.13	0.8	<b>71.39</b>
43.85	957.50	3	947.50	0.8	<b>83.04</b>
43.85	946.88	4	936.88	0.8	<b>92.03</b>
43.85	936.25	5	926.25	0.8	<b>97.94</b>
43.85	925.63	6	915.63	0.8	<b>99.35</b>
43.85	915.00	7	905.00	0.8	<b>101.22</b>

Tabla 8. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del sulfato cúprico en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.

<b>Detalle</b>	<b>Efecto del sulfato cúprico.</b>
<b>[NaCl], M</b>	0.7
<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], M</b>	1
<b>[Fe<sup>+3</sup>], M</b>	0.1
<b>Agitación, RPM</b>	350
<b>Flujo O<sub>2</sub>, LPM</b>	1
<b>Tamaño, μm</b>	41.5
<b>Temperatura, °C</b>	95
<b>Lignosulfonato, g</b>	0

<b>Ley de cabeza Zn, %</b>	<b>Volumen inicial, ml</b>	<b>Tiempo, h</b>	<b>Volumen final, ml</b>	<b>Sulfato cúprico, M</b>	<b>% Recuperación Zn</b>
43.85	1000	0	990.00	0	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0	<b>36.78</b>
43.85	976.25	1	966.25	0	<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	0	<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	0	<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	0	<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	0	<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	0	<b>98.97</b>

43.85	905.00	7	895.00	0	<b>99.98</b>
43.85	1000	0	990.00	0.00200256	<b>7.76</b>
43.85	987.50	0.5	977.50	0.00200256	<b>25.80</b>
43.85	975.00	1	965.00	0.00200256	<b>36.59</b>
43.85	962.50	2	952.50	0.00200256	<b>54.07</b>
43.85	950.00	3	940.00	0.00200256	<b>65.98</b>
43.85	937.50	4	927.50	0.00200256	<b>85.74</b>
43.85	925.00	5	915.00	0.00200256	<b>95.08</b>
43.85	912.50	6	902.50	0.00200256	<b>98.16</b>
43.85	900.00	7	890.00	0.00200256	<b>99.60</b>
43.85	1000	0	990.00	0.00400513	<b>7.17</b>
43.85	988.75	0.5	978.75	0.00400513	<b>12.94</b>
43.85	977.50	1	967.50	0.00400513	<b>25.51</b>
43.85	966.25	2	956.25	0.00400513	<b>46.98</b>
43.85	955.00	3	945.00	0.00400513	<b>57.27</b>
43.85	943.75	4	933.75	0.00400513	<b>74.39</b>
43.85	932.50	5	922.50	0.00400513	<b>86.74</b>
43.85	921.25	6	911.25	0.00400513	<b>90.60</b>
43.85	910.00	7	900.00	0.00400513	<b>95.79</b>

Tabla 9. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del flujo de aire en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.

<b>Detalle</b>		<b>Efecto del flujo de aire.</b>				
<b>[NaCl], M</b>		0.7				
<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], M</b>		1				
<b>[Fe<sup>+3</sup>], M</b>		0.1				
<b>Agitación, RPM</b>		350				
<b>Temperatura, °C</b>		95				
<b>Tamaño, µm</b>		41.5				
<b>Lignosulfonato, g</b>		0				

<b>Ley de cabeza Zn, %</b>	<b>Volumen inicial, ml</b>	<b>Tiempo, h</b>	<b>Volumen final, ml</b>	<b>Flujo O<sub>2</sub>, LPM</b>	<b>Solido final, g</b>	<b>% Recuperación Zn</b>
43.85	1000	0	990.00	0	1.0231	<b>4.33</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0		<b>19.84</b>
43.85	976.25	1	966.25	0		<b>29.69</b>
43.85	964.38	2	954.38	0		<b>44.83</b>
43.85	952.50	3	942.50	0		<b>50.21</b>
43.85	940.63	4	930.63	0		<b>63.18</b>

43.85	928.75	5	918.75	0		<b>71.67</b>
43.85	916.88	6	906.88	0		<b>72.56</b>
43.85	905.00	7	895.00	0		<b>73.43</b>
43.85	1000	0	990.00	1	0.7337	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	1		<b>36.78</b>
43.85	976.25	1	966.25	1		<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	1		<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	1		<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	1		<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	1		<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	1		<b>98.97</b>
43.85	905.00	7	895.00	1		<b>99.98</b>
43.85	1000	0	990.00	1.5	1.4995	<b>5.27</b>
43.85	989.38	0.5	979.38	1.5		<b>38.89</b>
43.85	978.75	1	968.75	1.5		<b>49.49</b>
43.85	968.13	2	958.13	1.5		<b>69.95</b>
43.85	957.50	3	947.50	1.5		<b>78.31</b>
43.85	946.88	4	936.88	1.5		<b>89.02</b>
43.85	936.25	5	926.25	1.5		<b>91.86</b>
43.85	925.63	6	915.63	1.5		<b>97.53</b>
43.85	915.00	7	905.00	1.5		<b>98.42</b>

Tabla 10. Datos experimentales de la disolución de Zn, para el efecto del lignosulfonato acido de calcio en la lixiviación de concentrados de Esfalerita.

<b>Detalle</b>		<b>Efecto del lignosulfonato acido de calcio.</b>				
<b>[NaCl], M</b>		0.7				
<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], M</b>		1				
<b>[Fe<sup>+3</sup>], M</b>		0.1				
<b>Agitación, RPM</b>		350				
<b>Flujo O<sub>2</sub>, LPM</b>		1				
<b>Tamaño, μm</b>		41.5				
<b>Temperatura, °C</b>		95				

<b>Ley de cabeza Zn, %</b>	<b>Volumen inicial, ml</b>	<b>Tiempo, h</b>	<b>Volumen final, ml</b>	<b>Lignosulfonato, g</b>	<b>Solido final, g</b>	<b>% Recuperación Zn</b>
43.85	1000	0	990.00	0	0.7337	<b>5.62</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	0		<b>36.78</b>

43.85	976.25	1	966.25	0		<b>51.95</b>
43.85	964.38	2	954.38	0		<b>72.42</b>
43.85	952.50	3	942.50	0		<b>83.23</b>
43.85	940.63	4	930.63	0		<b>92.31</b>
43.85	928.75	5	918.75	0		<b>96.30</b>
43.85	916.88	6	906.88	0		<b>97.25</b>
43.85	905.00	7	895.00	0		<b>100</b>
43.85	1000	0	990.00	0.2	0.6833	<b>12.48</b>
43.85	986.88	0.5	976.88	0.2		<b>41.18</b>
43.85	973.75	1	963.75	0.2		<b>57.25</b>
43.85	960.63	2	950.63	0.2		<b>73.55</b>
43.85	947.50	3	937.50	0.2		<b>86.61</b>
43.85	934.38	4	924.38	0.2		<b>93.12</b>
43.85	921.25	5	911.25	0.2		<b>98.56</b>
43.85	908.13	6	898.13	0.2		<b>98.74</b>
43.85	895.00	7	885.00	0.2		<b>100</b>
43.85	1000	0	990.00	0.5	0.7095	<b>11.18</b>
43.85	989.38	0.5	979.38	0.5		<b>38.83</b>
43.85	978.75	1	968.75	0.5		<b>59.59</b>
43.85	968.13	2	958.13	0.5		<b>76.86</b>
43.85	957.50	3	947.50	0.5		<b>85.37</b>
43.85	946.88	4	936.88	0.5		<b>90.61</b>
43.85	936.25	5	926.25	0.5		<b>92.64</b>
43.85	925.63	6	915.63	0.5		<b>97.75</b>
43.85	915.00	7	905.00	0.5		<b>100</b>
43.85	1000	0	990.00	1	0.7509	<b>11.71</b>
43.85	988.13	0.5	978.13	1		<b>36.92</b>
43.85	976.25	1	966.25	1		<b>56.59</b>
43.85	964.38	2	954.38	1		<b>75.98</b>
43.85	952.50	3	942.50	1		<b>82.92</b>
43.85	940.63	4	930.63	1		<b>87.76</b>
43.85	928.75	5	918.75	1		<b>93.52</b>
43.85	916.88	6	906.88	1		<b>94.31</b>
43.85	905.00	7	895.00	1		<b>97.97</b>