

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesores Patrocinantes
Rafael Padilla Duran, Ph.D.
María Ruiz Paredes, Ph.D.

CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE
ANTIMONITA EN MEDIO $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ A
PRESIÓN ATMOSFÉRICA

OSCAR CRISTIAN CARO BAHAMONDES

Informe de Memoria de Título
Para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Septiembre 2018

Agradecimientos

En primer lugar, debo mencionar a mi mamá Fresia Bahamondes y mi tía Elena Bahamondes, ellas siempre me apoyaron en todo lo necesario para poder sacar adelante esta preciosa carrera, también a mi hermana Valentina Caro quienes componen mi núcleo familiar más cercano. También a mi primo Carlos Maldonado que fue un concejero y pilar fundamental desde el inicio hasta el final. No puedo olvidarme de mis amigos y compañeros Francisco Varela, César Inostroza, Pablo Bahamondes, Fernando Bobadilla, Alejandro Álvarez y Pablo Miranda con quienes compartí muchos buenos momentos de ocio, así como momentos de estudio y su amistad sin duda es uno de los mejores recuerdos que me llevaré al finalizar esta etapa.

Muy agradecido me siento de mis profesores patrocinantes, Rafael Padilla y María Cristina Ruiz los que me guiaron con toda su experiencia y conocimientos para desarrollar este trabajo que tantas emociones me ha hecho vivir, también al profesor Fernando Parada el que también me ayudó de muchas formas durante el transcurso de esta memoria, así como en muchos de los años anteriores como jefe de carrera. Y también al profesor Christian Goñi, ya que los conocimientos que adquirí en las asignaturas que cursé con él me ayudaron de una gran manera a resolver los problemas que se me presentaron en el presente trabajo.

También agradecer a mi polola Paulina Hernández quien ha sido un pilar emocional muy grande desde este año 2018, a ella, mi familia y amigos les dedico este trabajo ya que el tiempo que pasé haciéndolo fue el tiempo que no pasé con ustedes.

Resumen

La antimonita o estibinita (Sb_2S_3) es el principal recurso de antimonio explotado en la actualidad, pero es una impureza perjudicial en concentrados de cobre y molibdeno, causando problemas en la calidad del producto final, además el antimonio es un elemento ambientalmente perjudicial.

Dentro de las alternativas para obtener antimonio metálico están los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, estos últimos permiten tratar concentrados complejos. Dentro de los sistemas hidrometalúrgicos más usados están el medio sulfuro básico y ácido clorhídrico, siendo el medio sulfuro básico el medio más ampliamente usado.

El trabajo de esta memoria de título está enfocado en la hidrometalurgia, específicamente en la lixiviación de antimonita en medio ácido sulfúrico y cloruro de sodio en condiciones oxidantes (presencia de oxígeno y ion férrico) y no oxidantes a presión atmosférica.

Los resultados obtenidos en este trabajo, indican que se puede lixiviar la totalidad de una muestra de 1g de antimonita pura, a 90°C y bajo un flujo de 1L/min de oxígeno o nitrógeno, en concentraciones de ácido sulfúrico y cloruro de sodio de 3M a un tiempo inferior a media hora. También se encontró que la presencia de ion férrico a una concentración que suministrara una cantidad de Fe^{3+} superior a la estequiométrica aceleraba la disolución considerablemente, sobre todo a concentraciones bajo 2 M de ácido sulfúrico y cloruro de sodio.

Para los sistemas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ se obtuvo una energía de activación de 64642.92 J/mol, 63703.57 J/mol y 49337.77 J/mol respectivamente. La magnitud de estas energías de activación indica un control por reacción química, lo que se respalda con la dependencia lineal de la constante cinética con respecto $1/r_0$ para los sistemas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$.

Abstract

The antimonite or stibnite (Sb_2S_3) is the main mineral of antimony currently mined. Antimony is a harmful impurity in copper and molybdenum concentrates, which affects the quality of the final metal product, in addition, antimony is an environmentally harmful element.

Among the alternative methods to produce metallic antimony there are the pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, the latter allows to treat complex concentrates. Among the most used systems are the basic sulfur media and hydrochloric acid, the basic sulfur media being the most widely used hydrometallurgical medium.

The present work was focused on hydrometallurgy, specifically on the leaching of antimonite in sulfuric acid and sodium chloride media under oxidizing conditions (using oxygen and ferric ions) and non-oxidizing (subjected to a constant flow of nitrogen) at atmospheric pressure.

The results obtained in this work indicate that a sample of 1 g of pure antimonite can be leached completely at 90 ° C, under a flow of 1 L/min of oxygen or nitrogen, at concentrations of sulfuric acid and sodium chloride of 3M less than a half an hour. Leaching with ferric ion showed that at a concentration of Fe^{3+} above the required stoichiometric value accelerated the Sb dissolution considerably, especially concentrations lower than 2M sulfuric acid and chloride sodium.

The systems $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$ and $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$, the activation energy obtained respectively: 64642.92, 63703.57 and 49337.77 J/mol. The magnitude of these energies of activation indicates a control by chemical reaction, which is supported by the linear dependence of the kinetic constant respect to $1/r_0$ for the systems $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$ and $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$.

Índice de Contenidos.

1. Introducción	9
2. Antecedentes	10
2.1 Antecedentes Generales	10
2.2 Concentrados de antimonita.....	11
2.3 Hidrometalurgia de la antimonita en medio sulfuro básico.....	11
2.4 Hidrometalurgia de la antimonita en medio cloruro ácido.....	12
2.5 Aspectos termodinámicos en la lixiviación de antimonita	14
2.6 Aspectos cinéticos en disolución de antimonita.....	20
3. Desarrollo experimental	24
3.1 Equipos	24
3.2 Minerales y reactivos.....	25
3.3 Procedimiento experimental y análisis de datos.....	26
4. Resultados y discusiones	29
4.1 Pruebas preliminares.....	29
4.1.1 Efecto de la velocidad de agitación en la disolución de Sb	29
4.1.2 Efecto de la concentración de Cu^{2+} en la disolución de Sb.....	30
4.1.3 Efecto de la adición de calcosina y covelina en la disolución de Sb	31
4.1.4 Efecto de la adición de Fe^{3+} en la disolución de Sb.....	32
4.1.5 Efecto de la adición de Fe^{2+} en la disolución de Sb.....	33
4.1.6 Efecto del gas insuflado en la disolución de Sb	34
4.1.7 Medición del potencial redox para los sistemas a estudiar	36
4.2 Cinética de disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$	37
4.2.1 Efecto de la temperatura en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$	37
4.2.2 Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$	39
4.2.3 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$	40
4.2.4 Efecto de la concentración de NaCl en disolución de Sb en sistema $(\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2)$	41
4.2.5 Análisis por DRX de los residuos sólidos de lixiviación en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$	42
4.2.6 Modelo cinético para la disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$	45
4.3 Cinética de disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$.....	47
4.3.1 Efecto de la temperatura en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$	47
4.3.2 Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$	49
4.3.3 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$	50
4.3.4 Efecto de la concentración de NaCl en la disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$	51
4.3.5 Análisis por DRX de los residuos sólidos de lixiviación en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$	52
4.3.6 Modelo cinético para la disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$	54
4.4 Cinética de disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	56
4.4.1 Efecto de la temperatura en la disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	56

4.4.2 Efecto del tamaño de partícula en la cinética de disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	58
4.4.3 Efecto de la concentración de Fe^{3+} en la disolución de Sb	60
4.4.4 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la cinética de disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	61
4.4.5 Efecto de la concentración de NaCl en la cinética de disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	62
4.4.6 Análisis de los residuos sólidos de lixiviación en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	62
6. Conclusiones	67
7. Bibliografía	68



Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 25°C	16
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ a 25°C	17
Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ a 25°C	18
Figura 4. Tipos de reacción de partículas sólidas no porosas	20
Figura 5. Configuración del equipo experimental.....	24
Figura 6. Resultado análisis granulométrico laser	25
Figura 7. Efecto de la velocidad de agitación en % disolución de antimonio	29
Figura 8. Efecto de la concentración de Cu^{2+} en disolución de Sb.....	30
Figura 9. Efecto de la concentración de razón molar $\text{Cu}_2\text{S/Sb}_2\text{S}_3$ en disolución de Sb.....	31
Figura 10. Efecto de razón molar $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$ en disolución de Sb.....	32
Figura 11. Preliminar de efecto de concentración de Fe^{3+} en la disolución de Sb.....	33
Figura 12. Efecto de Fe^{2+} en disolución de Sb.....	34
Figura 13. Efecto del flujo gaseoso en disolución de Sb	35
Figura 14. Medición del potencial para los sistemas a estudiar.	36
Figura 15. Efecto de la temperatura en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$	37
Figura 16. Modelo pseudohomogéneo de primer orden a diferentes temperaturas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$	38
Figura 17. Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$	38
Figura 18. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$	39
Figura 19. Constante aparente versus $1/r_0$ sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$	40
Figura 20. Efecto de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ en la disolución de Sb.	41
Figura 21. Efecto de $[\text{NaCl}]$ para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ en la disolución de Sb	42
Figura 22. Difractograma del residuo de lixiviación de sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ a 15 minutos	43
Figura 23. Difractograma del residuo de lixiviación de sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ a 90 minutos.	43
Figura 24. Imagen SEM del residuo sólido de lixiviación (partículas en corte transversal) para $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ a los 90 minutos.....	44
Figura 25. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$	46
Figura 26. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para monotamaños para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$	46
Figura 27. Efecto de la temperatura en disolución de Sb para $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	47
Figura 28. Modelo pseudohomogéneo de primero orden a diferentes temperaturas en para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	48
Figura 29. Gráfico de Arrhenius para disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	48
Figura 30. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	49
Figura 31. Constante aparente versus $1/r_0$ sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	50
Figura 32. Efecto de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ en la disolución de antimonio para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$..	51
Figura 33. Efecto de $[\text{NaCl}]$ en la disolución de Sb para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	52
Figura 34. Difractograma del residuo de lixiviación de antimonita sintética a los 90 minutos	53
Figura 35. Imagen SEM y especies identificada mediante EDS para el residuo sólido de lixiviación (partículas en corte transversal) a los 90 minutos para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	53
Figura 36. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$	55

Figura 37. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para monotamaño en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$	55
Figura 38. Efecto de la temperatura en la disolución de Sb para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	56
Figura 39. Modelo pseudohomogéneo de primer orden a diferentes temperaturas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	57
Figura 40. Gráfico de Arrhenius para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	57
Figura 41. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	58
Figura 42. Modelo pseudohomogéneo de primer orden a diferentes tamaños de partículas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	59
Figura 43. Modelo de control por difusión a través de capa de producto poroso a diferentes tamaños de partículas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	59
Figura 44. Efecto de la concentración de Fe^{3+} en disolución de Sb.....	60
Figura 45. Efecto de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ en disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	61
Figura 46. Efecto de $[\text{NaCl}]$ en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	62
Figura 47. Difractograma del residuo de lixiviación sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ a los 15 minutos.....	63
Figura 48. Difractograma del residuo de lixiviación sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ a los 90 minutos.....	63
Figura 49. Imagen SEM para mineral de antimonita reaccionado a 90 min en el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	64
Figura 50. Gráfico de EDS para borde de partícula mineral de antimonita reaccionado a 90 min en el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	65
Figura 51. Gráfico de EDS para centro de partícula mineral de antimonita reaccionado a 90 min en el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$	65

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas de la antimonita	10
Tabla 2. Típicos resultados en la concentración de minerales de antimonita de Xikuangshan	11
Tabla 3. Constantes globales de formación para cloro-complejos de antimonio	15
Tabla 4. Variación de la energía de libre Gibbs estándar para diversas especies	16
Tabla 5. Expresión conversión-tiempo para modelo de núcleo recesivo.....	21
Tabla 6. Expresión conversión-tiempo para sistemas multipartícula.....	22
Tabla 7. Expresión conversión-tiempo expandida para sistemas multipartícula	22
Tabla 8. Composición química mineral.....	25



1. Introducción

Hoy en día la producción mundial de antimonio está limitada a unos pocos países, siendo China el país que domina ampliamente, seguido por Bolivia, Rusia y Sudáfrica, estando las reservas concentradas en los mismos países.

El antimonio, sus compuestos y aleaciones son materiales altamente estratégicos para la sociedad moderna. Las principales aplicaciones del antimonio son en retardante de llama (72%), transporte incluyendo baterías (10%), productos químicos (10%), cerámicos y vidrios (4%) y otros (4%), siendo la antimonita o estibinita (Sb_2S_3) el principal recurso de antimonio actualmente explotado.

El concentrado de antimonita se puede procesar por métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos, en los que de acuerdo a la ley y complejidad del mineral y otros factores se opta por uno u otro. Debido a la versatilidad para tratar minerales complejos con otros metales de interés este trabajo se orientó al proceso hidrometalúrgico, específicamente a la lixiviación de antimonita en ácido sulfúrico y cloruro de sodio en condiciones oxidantes o no oxidantes ya que la buena disponibilidad de estos reactivos y su bajo precio podrían hacer que este proceso pueda competir con el ácido clorhídrico y medio sulfuro básico para desarrollar las futuras tecnologías en la metalurgia del antimonio. También podría desembocar en una tecnología para purificar vía hidrometalúrgica concentrados de cobre cómo es el caso de la división Ministro Hales de Codelco, en dónde cantidades apreciables de antimonio en forma de antimonita se concentran junto con los minerales de cobre, causando problemas ambientales y en la calidad física y química del producto final que es el cátodo refinado.

La principal hipótesis de esta memoria, es que debido a que es posible lixiviar antimonita en medios que contienen ácido clorhídrico (Copur, et al., 1995) así como también en ácido clorhídrico y la adición de un agente oxidante tal como cloro gas (Copur, et al., 2001), cloruro férrico (KO, et al., 1981) y ozono (Qinghua Tian, et al., 2015) también es posible lixiviar la antimonita en medios que contengan ácido sulfúrico y cloruro de sodio en atmósfera de nitrógeno y también con la presencia de un agente oxidante con atmósfera de oxígeno y sulfato férrico. Para ello, se realizaron pruebas experimentales para estudiar el efecto que tienen variables como la temperatura, concentración de reactivos y tamaño de partícula en la cinética de disolución de la antimonita para cada uno de los sistemas. El objetivo principal de esta memoria es obtener un modelo cinético para la disolución de antimonita en sistemas que contengan H_2SO_4 y NaCl a presión atmosférica.

2. Antecedentes

2.1 Antecedentes Generales

El antimonio es un sólido plateado que posee una pobre conductividad de electricidad y calor, es el elemento químico de número atómico 51, poco abundante en la naturaleza y más escaso aun en forma nativa. Existen más de 200 minerales de antimonio, en los depósitos de cobre, plata y plomo, sin embargo, la antimonita es la principal fuente de antimonio. Este mineral de color gris plomo, usualmente se encuentra en depósitos en vetas de cuarzo que frecuentemente contiene cantidades minoritarias de oro, plata y sulfuros de mercurio (Anderson, 2012).

Tabla 1. Propiedades físicas de la antimonita (webmineral.com)

Propiedad	Valor
Fórmula	Sb_2S_3
Masa molecular [g/mol]	339.7
Dureza [Mohs]	2
Punto de fusión [C°]	550
Estructura cristalina	Romboédrica
Densidad a 20°C [g/cm ³]	4.64
Color	Plateada

Dentro de los usos actuales del antimonio se encuentra como compuestos retardantes de fuego los que se fabrican a partir de trióxido (Sb_2O_3) el cuál se obtiene generalmente a partir de la oxidación de antimonio metálico. Alrededor del 70% de la producción mundial se destina para este uso al conferirle propiedades ignífugas a plásticos, pinturas, textiles y caucho. Otro uso actual del antimonio, son las aleaciones de plomo antimonial las cuales se usan principalmente para la construcción de baterías de automóviles. Estos 2 metales forman un eutéctico a una concentración de 11.1% de Sb, el cual tiene un punto de fusión de 252°C. Es importante destacar que la solubilidad del antimonio en plomo disminuye desde un máximo de 3.5% a 252°C a 0.25 % a 25°C, temperatura a la cual el antimonio es muy insoluble, esto permite obtener una aleación de plomo, saturada en antimonio mediante un enfriamiento rápido de la solución. También el trióxido de antimonio se usa como catalizador en la producción de tereftalato de polietileno (PET). (Anderson, 2012).

2.2 Concentrados de antimonita.

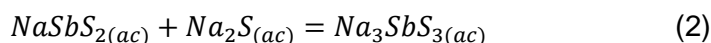
Una típica mena de antimonita puede contener el sulfuro de antimonio ligado a la pirita y ganga que generalmente consiste en cuarzo, calcita, barita, caolinita y yeso. La ley de antimonio en el mineral de Xikuangshan, China, es alrededor del 2.7%. Para su concentración en general, el 33% del mineral se concentra manualmente, 7% por medio denso y 60% por flotación. Los resultados típicos de concentración se muestran en la Tabla 2. (Anderson 2012).

Tabla 2. Típicos resultados en la concentración de minerales de antimonita de Xikuangshan (Anderson, 2012)

Operación de Concentración	Ley mineral	Ley concentrado	Ley Cola	Recuperación de Sb
	(%Sb)	(%Sb)	(%Sb)	(%)
Hand-sorting	2.25	7.8	0.12	95.95
Medio denso	1.58	2.65	0.18	95.11
Flotación	3.19	47.58	0.21	93.97
Promedio	2.68	19.44	0.18	94.11

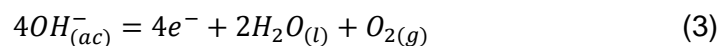
2.3 Hidrometalurgia de la antimonita en medio sulfuro básico.

Los métodos hidrometalúrgicos pueden usarse para tratar minerales de antimonio simples o complejos que contengan cualquier número de metales. Las prácticas hidrometalúrgicas industriales normales del antimonio requieren dos procesos: Lixiviación seguido de electrodeposición. En actualidad, solo hay dos medios de lixiviación utilizados en la hidrometalurgia de antimonio. Estos son el sistema alcalino y el sistema ácido. El sistema alcalino se ha empleado industrialmente en la antigua Unión Soviética, China, Australia y los Estados Unidos. Esencialmente, la solución es una mezcla de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio y cuando se lixivía estibinita, se obtiene una solución de tioantimonito de sodio, como se indica en las siguientes reacciones (Anderson, 2012).

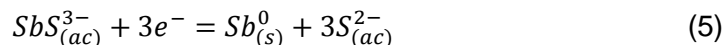


Para obtener antimonio metálico por electro-obtención en el medio sulfuro básico se utilizan celdas con o sin diafragma, con una pureza después del lavado del cátodo por sobre el 99.5%. Las reacciones principales son las siguientes:

Semirreacciones anódicas principales



Semirreacción catódica principal

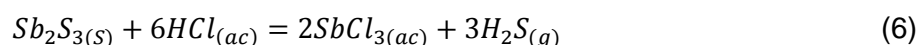


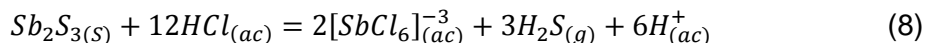
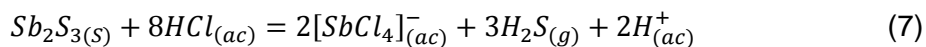
2.4 Hidrometalurgia de la antimonita en medio cloruro ácido.

Aunque actualmente predomina el proceso alcalino, se han realizado numerosos trabajos de investigación y escalamiento para desarrollar tecnología basada en medio cloruro (Kim Soo Siketal., 1975; Su Guohi, 1981; Tang Motangetal., 1981; Liand Xu, 1984; Thibault et al., 1997). En el proceso hidrometalúrgico de sulfuros de antimonio en medio ácido, el ácido clorhídrico, HCl, se usa a menudo junto con el cloruro férrico, FeCl₃, para la disolución de la antimonita (Anderson, 2012).

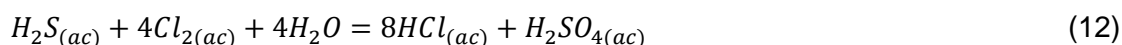
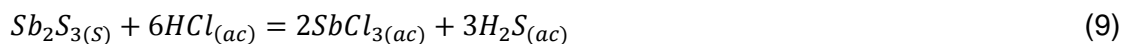
Para el proceso de disolución de la estibina en soluciones ácidas de FeCl₃, Ko et al. (1981) encontraron que el proceso era controlado por difusión del reactivo Fe³⁺ a través de la capa de azufre para tamaños de partículas menores de 270 mallas, mientras que, para partículas de más de 270 mallas, el proceso era controlado por reacción química.

En el proceso de disolución con soluciones que sólo contienen HCl, Copur et al. (1995) señalaron que el parámetro más efectivo es la concentración de ácido seguida de la temperatura. El tamaño de partícula es más efectivo que la relación sólido/líquido, mientras que no se observó ningún efecto de la velocidad de agitación en el proceso de disolución después de una suspensión completa a una velocidad de agitación crítica de 300 rpm. El análisis cinético usando modelos de reacción fluido-sólido y modelos de reacción homogéneos que incorporan métodos gráficos y estadísticos demostró que el modelo cinético que mejor representaba el proceso era un modelo de reacción pseudo-homogéneo de primer orden. La energía de activación para el proceso fue de 51919.77 J/mol. Las reacciones propuestas son en base a los equilibrios de la antimonita en soluciones de HCl que se expresan a continuación dependiendo de la concentración de HCl.

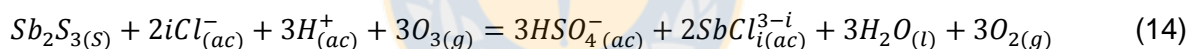
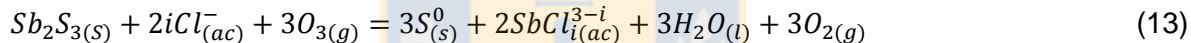




El sistema HCl saturado con cloro gas fue estudiado también por Copur et al. (2001). Al igual que el caso anterior el modelo de reacción que mejor representaba los datos experimentales fue el pseudo-homogéneo, sin embargo, las reacciones que se proponen son las siguientes.



Otro sistema oxidante estudiado para lixiviar un mineral mixto de antimonita-pirita, fue el uso de HCl y ozono gas (Tian, et al., 2016), dónde se demostró que este medio es viable para su uso en las futuras tecnologías debido las altas disoluciones de antimonio y baja disolución de hierro, por otro lado, se produce azufre elemental. Las reacciones que se proponen son las siguientes:



Para obtener un producto comercial, en medio de HCl y $FeCl_3$ se considera la electroobtención de antimonio en una celda diafragma, y las reacciones son las siguientes según lo expuesto en Anderson, (2012):

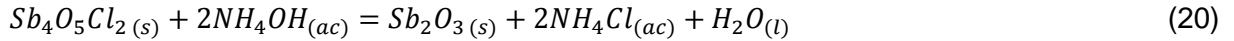
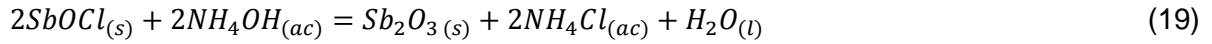
Semirreacción catódica:



Semirreacción anódica:



Otra alternativa para obtener un producto comercial (Anderson, 2012), es precipitación de un oxiclورو de antimonio, el que se puede tratar con hidróxido de amonio para obtener un trióxido de antimonio, las reacciones son las siguientes:



2.5 Aspectos termodinámicos en la lixiviación de antimonita

En relación al medio cloruro ácido Tian et al., (2016) menciona que el sistema Sb_2S_3 -Cl- H_2O puede contener Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb_2O_5 , $Sb_4Cl_5O_2$, SbH_3 , $SbCl_i^{3+i}$ ($i = 1,2,3,4,5,6$), SbO_3 . La relación entre la concentración de Sb^{3+} libre en la solución ($[Sb^{3+}]$) y el Sb^{3+} total ($[Sb^{3+}]_T$) está dado por la ecuación:

$$[Sb^{3+}]_T = [Sb^{3+}] + [Sb^{3+}] * \sum_{i=1}^6 \beta_i [Cl^-]^i + [SbO^+] \quad (21)$$

Ahora bien, la concentración del catión trivalente y la concentración del catión antimonilo ($[Sb^{3+}]$ y $[SbO^+]$, respectivamente) son muy pequeñas en comparación con $[Sb^{3+}]_T$, por lo que se puede simplificar la ecuación, suponiendo que todo el antimonio (III) en solución está como cloro complejo.

$$[Sb^{3+}]_T = [Sb^{3+}] * \sum_{i=1}^6 \beta_i [Cl^-]^i \quad (22)$$

Ahora la concentración de cloruro total está dada por:

$$[Cl^-]_T = [Cl^-] + [Sb^{3+}] * \sum_{i=1}^6 i\beta_i [Cl^-]^i \quad (23)$$

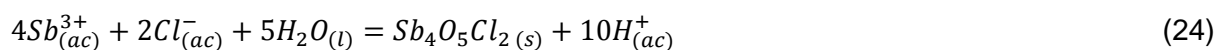
Teniendo la concentración de antimonio (III) total ($[Sb^{3+}]_T$) y la concentración de cloruro total ($[Cl^-]_T$) resolviendo simultáneamente las ecuaciones (22) y (23), se puede obtener la concentración del catión trivalente en solución ($[Sb^{3+}]$). El valor de las constantes β_i se incluyen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3. Constantes globales de formación para cloro-complejos de antimonio, Xiao et al., (2012)

Reacción	Constante
$Sb^{3+}_{(ac)} + Cl^{-}_{(ac)} = SbCl^{2+}_{(ac)}$	$\beta_{11} = 10^{2.26}$
$Sb^{3+}_{(ac)} + 2Cl^{-}_{(ac)} = SbCl_2^{+}_{(ac)}$	$\beta_{12} = 10^{3.59}$
$Sb^{3+}_{(ac)} + 3Cl^{-}_{(ac)} = SbCl_3_{(ac)}$	$\beta_{13} = 10^{4.18}$
$Sb^{3+}_{(ac)} + 4Cl^{-}_{(ac)} = SbCl_4^{-}_{(ac)}$	$\beta_{14} = 10^{4.72}$
$Sb^{3+}_{(ac)} + 5Cl^{-}_{(ac)} = SbCl_5^{2-}_{(ac)}$	$\beta_{15} = 10^{4.70}$
$Sb^{3+}_{(ac)} + 5Cl^{-}_{(ac)} = SbCl_5^{3-}_{(ac)}$	$\beta_{16} = 10^{4.10}$

Ahora bien, basado en la ecuación (22), el antimonio trivalente en solución cuando la concentración de cloruro es más alta que 3.0 M y pH por debajo de 0.5, se distribuye principalmente en $SbCl_4^{-}$, $SbCl_5^{2-}$ y $SbCl_6^{3-}$, lo que es consistente con los anteriores informes.

La relación entre $[Sb^{3+}]$ y $[Cl^{-}]$, en la hidrólisis del sistema $Sb^{3+}-Cl^{-}-H_2O$ se puede proponer para obtener la solubilidad del antimonio en soluciones de diferentes concentraciones de ácido y cloruro. El producto de precipitación en el sistema por hidrólisis es $Sb_4O_5Cl_2$ y la reacción se puede describir de la siguiente manera:



La expresión de la constante de equilibrio está dada en (25).

$$K = \frac{(H^{+})^{10}}{(Sb^{3+})^4(Cl^{-})^2} \quad (25)$$

Donde K tiene un valor de 3.72×10^{31} calculada usando los datos termodinámicos de la siguiente tabla.

Tabla 4. Variación de la energía de libre Gibbs estándar para diversas especies Xiao Zhong-liang et al, 2012

Especie	ΔG^0 (kJ/mol)	Especie	ΔG^0 (kJ/mol)
H ₂ O	-237.129	SbO ₂ ⁻	-339.740
OH ⁻	-157.293	SbOCl	-335.908
Cl ⁻	-131.228	Sb ₄ O ₅ Cl ₂	-1349.533
Sb ³⁺	69.467	Sb ₂ O ₃	-626.604
SbO ⁺	-175.640		

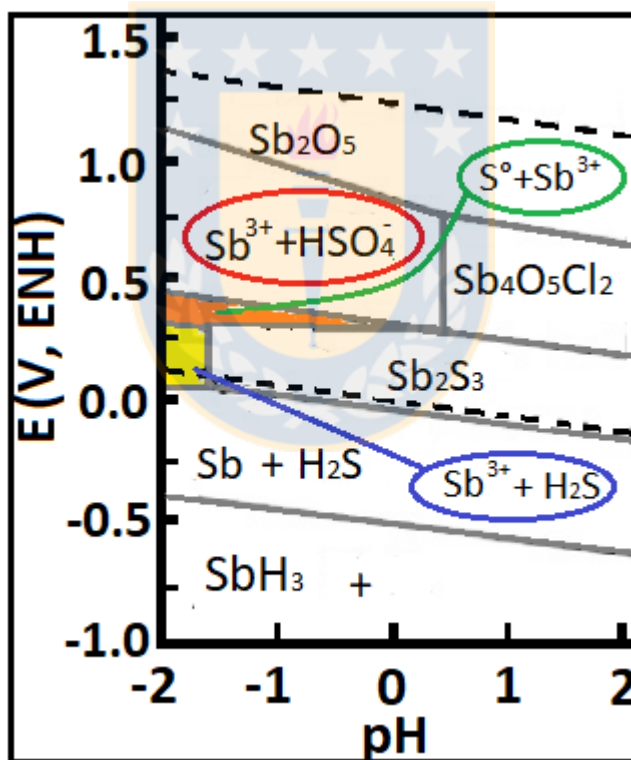


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para sistema Sb₂S₃-Cl-H₂O ,25°C, [Sb³⁺]_T=0.1 mol/L, [H₂S]=0.01 mol/L, [Cl⁻]_T=4.5 mol/L. (Basado en Tian et al 2016)

La Figura 1 muestra que es termodinámicamente favorable disolver la antimonita en condiciones oxidantes mediante una disolución electroquímica utilizando un agente oxidante para reaccionar y dar como producto especies estables en el medio ácido, formas de antimonio (III) (siendo los complejos cloruro antimonio las especies predominantes según lo expuesto

anteriormente) y azufre elemental (región naranja) o sulfato ácido (región indicada en el ovalo rojo) según el valor del potencial que se someta. Por otro lado, también se puede disolver en condiciones muy ácidas mediante una disolución química (región amarilla), por lo que no se requiere la adición de ningún agente oxidante para que se lleve a cabo dando como producto H₂S y antimonio soluble.

También se hace útil citar un diagrama de tensión-pH para el sistema Fe-S-H₂O el cuál se puede visualizar en la Figura 2.

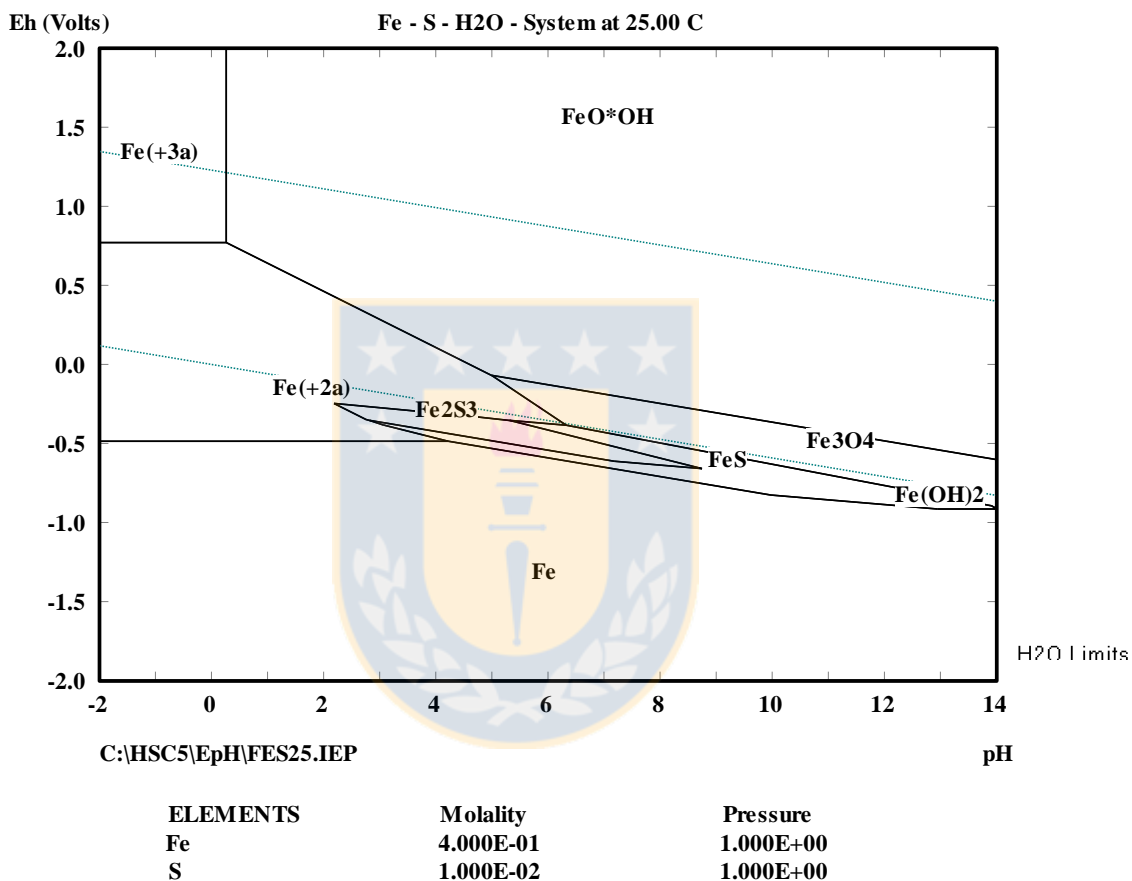
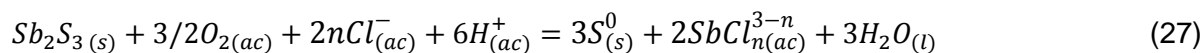
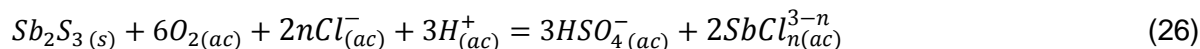
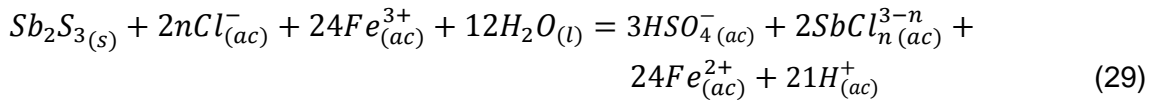


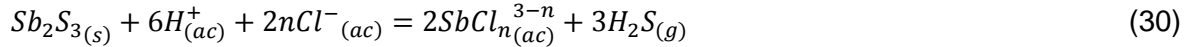
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-S-H₂O a 25°C (HSC 5.1)

Teniendo en cuenta la información entregada por los diagramas de la figura 2 y 3 se pueden establecer las siguientes reacciones electroquímicas termodinámicamente favorables en el medio ácido cloruro.





La reacción que representa la disolución química de la antimonita es la ecuación 30.



Otra reacción factible es la conversión de ferroso a férrico al reaccionar con el oxígeno (31), si bien esta reacción es muy lenta a presión normal (Mellor, 1935), hay catalizadores que mejoran esta cinética.

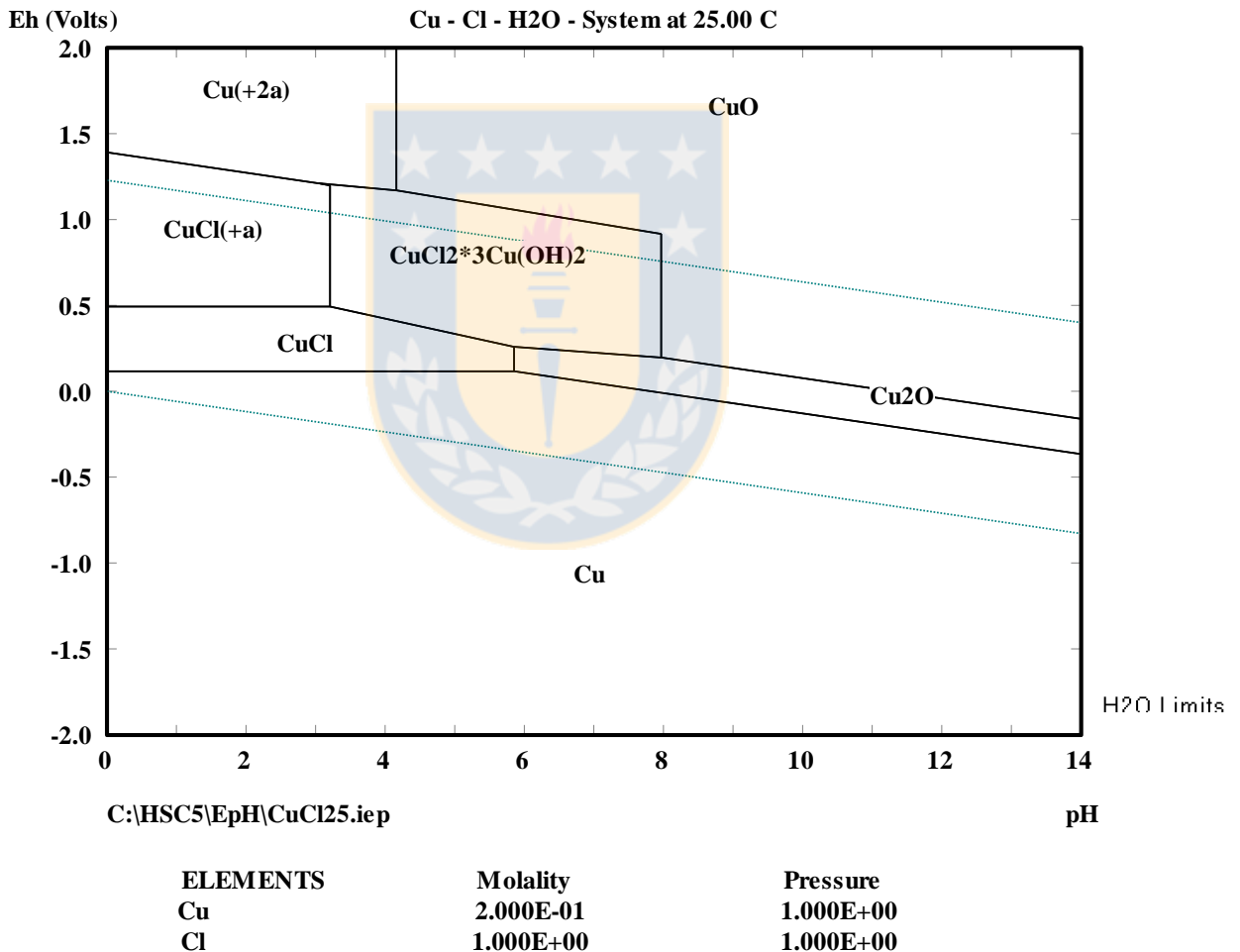
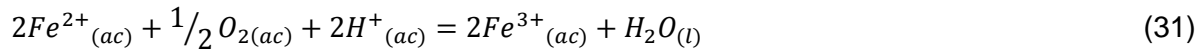
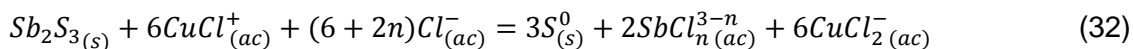
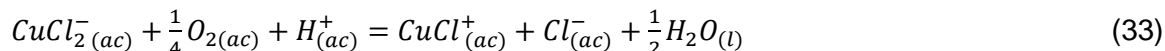


Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Cl-H₂O a 25°C (HSC 5.1)

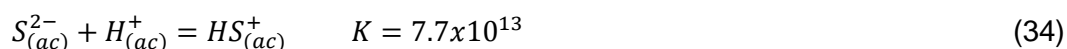
Ahora analizando el diagrama tensión-pH del sistema Cu-Cl-O-H (Figura 4) es posible determinar que el ion cúprico en ese sistema puede ser un agente oxidante para la antimonita y su reacción puede representarse en la ecuación (32).



También es posible la reacción de oxidación del cloro-complejo de Cu(I) a un cloro-complejo de Cu(II) por el oxígeno, cuya reacción se representa en (33).



Otro equilibrio de importancia es en relación al ácido sulfhídrico, el que es un ácido débil y las reacciones y constantes de disociación se presentan a continuación:



También se establece el equilibrio entre el ácido sulfhídrico acuoso y el gaseoso.

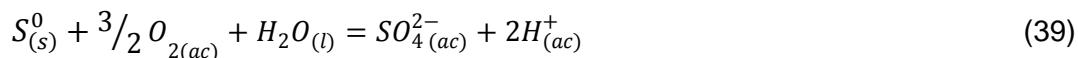
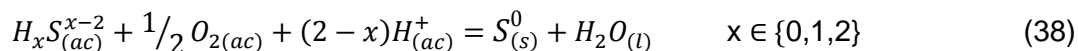


Dónde la concentración de saturación depende de la ley de Henry, para este caso expresada en (33)



Dónde K_H es la constante de Henry, y P_{H_2S} es la presión parcial del ácido sulfhídrico en la fase gas.

Es importante destacar que todas las especies solubles de azufre con la carga -2 pueden ser oxidadas a azufre elemental (38) y posteriormente a sulfato (39).



2.6 Aspectos cinéticos en disolución de antimonita

Los procesos hidrometalúrgicos incluyen reacciones heterogéneas que incorporan fases sólidas, líquidas y gaseosas. Existen varias opciones para el comportamiento de un sólido en lixiviación, dependiendo de su naturaleza y pureza. En algunos casos el sólido no cambia de tamaño en el tiempo, debido a una baja concentración de la especie reactiva en el sólido o la formación de un producto sólido que ocupa el volumen del sólido removido. Por el contrario, si el sólido está puro es posible que este se reduzca de tamaño dejando una superficie limpia o generando productos sólidos no adherentes en la superficie, tal como se muestra en la Figura 4.

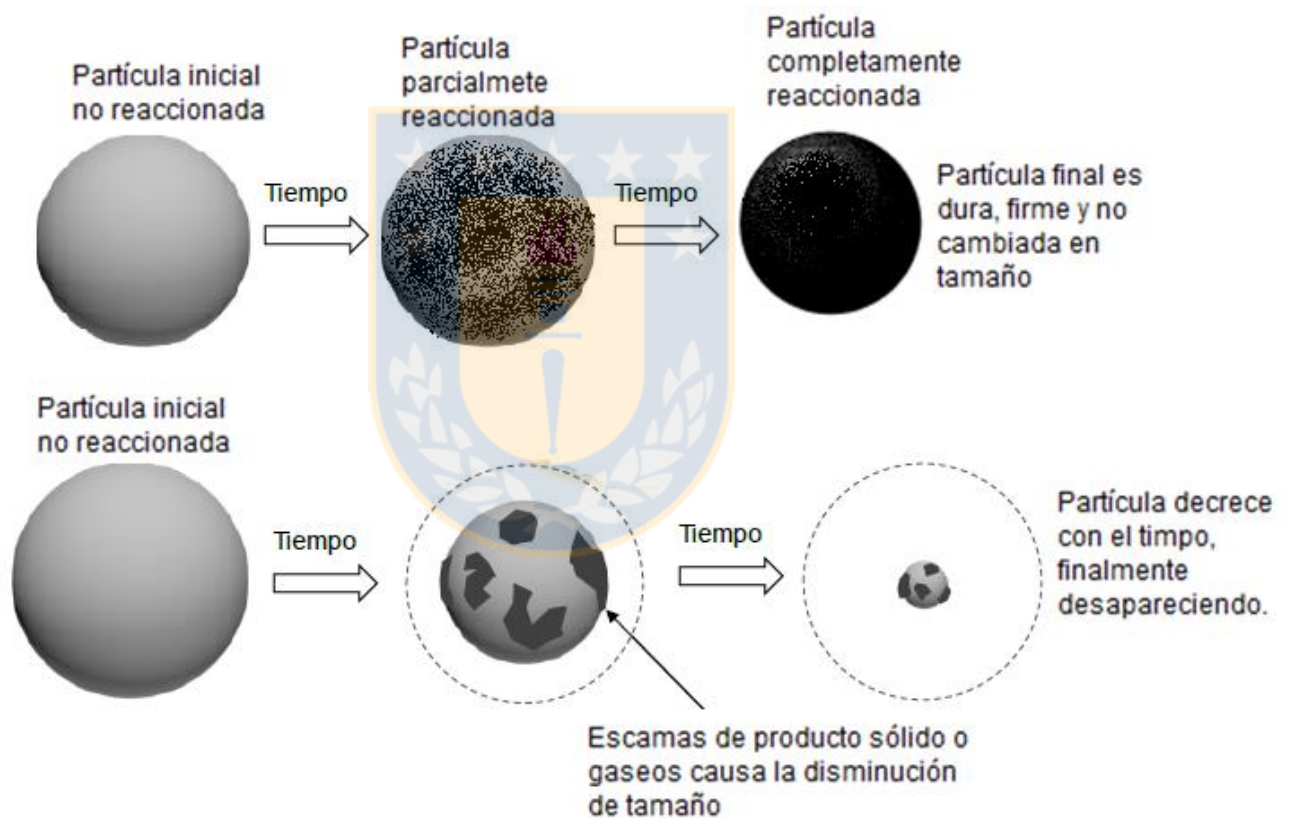


Figura 4. Tipos de reacción de partículas sólidas no porosas (modificación de Levenspiel, 1999)

Esta situación da origen al desarrollo de diferentes modelos cinéticos, como el modelo de conversión progresiva y el modelo del núcleo sin reaccionar. Estos modelos se enfocan en la morfología de las partículas, la difusión de los reactantes hacia el sólido y la difusión a través de los sólidos generados como consecuencia de la reacción química.

Considerando una partícula esférica o un sistema de partículas de mono tamaño, y concentración del reactivo B constante, en la siguiente tabla se muestran las expresiones para el modelo de núcleo recesivo

Tabla 5. Expresión conversión-tiempo para modelo de núcleo recesivo (Levenspiel, 1999).

Mecanismo de control	Modelo
Por transferencia de masa $aA_{(s)} + bB_{(ac)} \rightarrow$ <i>Productos solubles</i>	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = \frac{V_A D C_B}{\sigma \delta r_0} t = \frac{k_l C_B}{r_0} t = kt \quad (40)$
Por reacción química $aA_{(s)} + bB_{(ac)} \rightarrow$ <i>Productos solubles</i>	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = \frac{V_A D C_B}{\sigma \delta r_0} t = \frac{k_l C_B}{r_0} t = kt \quad (41)$ <p style="text-align: center;"><i>k</i> es la constante específica de velocidad lineal</p>
Por difusión a través de sólido poroso $aA_{(s)} + bB_{(ac)}$ $= pP_{(s)} + \text{productos en solución}$	$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = \frac{2V_A D_E C_B}{\sigma r_0^2} t = kt \quad (42)$

Otro modelo a considerar es el pseudo homogéneo de primer orden, el que para un sistema de reacción irreversible se plantea de la siguiente manera (Levenspiel, 1999):

$$-\ln(1 - X) = kt \quad (43)$$

Cuando se procesa una pulpa conteniendo partículas de varios tamaños (sistema multipartícula), los modelos anteriormente expuestos no son aplicables directamente, debido a que hay que considerar la distribución de tamaño.

Para estos sistemas es conveniente trabajar en función de la conversión global (X_G), la cual se define mediante (44) (Ballester, et al., 2000):

$$X_G = \frac{\text{Masa total reaccionada}}{\text{Masa total}} \quad (44)$$

La conversión global $X_G(t)$ depende de la conversión de cada partícula $X_i(t, r_i)$ y de la fracción másica que representa esta partícula $w(r_i)$, por lo que se tiene entonces (Ballester et al., 2000):

$$X_G = \sum X_i(t, r_i) w(r_i) \quad (45)$$

Por lo tanto, para un sistema multipartícula, los modelos presentados anteriormente se pueden representar como indica la siguiente tabla.

Tabla 6. Expresión conversión-tiempo para sistemas multipartícula

	Modelo
Control por reacción química	$X_G = \sum [1 - (1 - k_i t)^3] w(r_i) \quad (46)$
Por difusión a través de sólido poroso	$X_G = \sum \left[1 - \cos \left(\frac{\theta_i + 4\pi}{3} \right)^3 \right] w(r_i) \quad (47)$
	$\theta = \cos^{-1}(2k_i t - 1) \quad (48)$
Modelo pseudo homogéneo de primer orden	$X_G = \sum [1 - e^{-k_i t}] w(r_i) \quad (49)$

Ahora, si se conoce la dependencia de k_i en función del radio inicial r_i , para este estudio se definirá:

$$k_i = r_i^n k^n \quad (50)$$

Por lo tanto, las ecuaciones de la tabla 5 se pueden expresar de la siguiente manera:

Tabla 7. Expresión conversión-tiempo expandida para sistemas multipartícula

	Modelo
Control por reacción química	$X_G = \sum [1 - (1 - r_i^n k^n t)^3] w(r_i) \quad (51)$
Por difusión a través de sólido poroso	$X_G = \sum \left[1 - \cos \left(\frac{\theta_i + 4\pi}{3} \right)^3 \right] w(r_i) \quad (52)$
	$\theta = \cos^{-1}(2r_i^n k^n t - 1) \quad (53)$
Modelo pseudo homogéneo de primer orden	$X_G = \sum [1 - e^{-r_i^n k^n t}] w(r_i) \quad (54)$

Las expresiones anteriores permiten hacer un análisis cinético para un sistema multipartícula con su distribución de tamaño conocida, si se sabe la expresión que es aplicable para un

monotamaño y se conoce el valor de n para de la ecuación de la Tabla 7, debiendo emplear técnicas de análisis numérico como lo es mínimos cuadrados.



3. Desarrollo experimental

3.1 Equipos

Para el desarrollo de esta memoria de título, se utilizó como equipo principal un reactor de vidrio cilíndrico, de dos litros de capacidad con una tapa con cuatro bocas, dónde se acoplaron la varilla de agitación de vidrio con aspa de teflón conectada a un motor de agitación, condensador, termómetro de alcohol y el sistema inyector de gases/receptor de alícuotas (que incluía una frita porosa). Este sistema para el primer fin permanecía conectado al cilindro de gas respectivo y para generar alícuotas se conectaba a una propipeta mientras duraba la extracción. El reactor se instaló al interior de un baño termostático de agua mediante una abrazadera conectada a un pedestal de acero. En la Figura 5 a continuación se muestra la configuración del equipo utilizado.

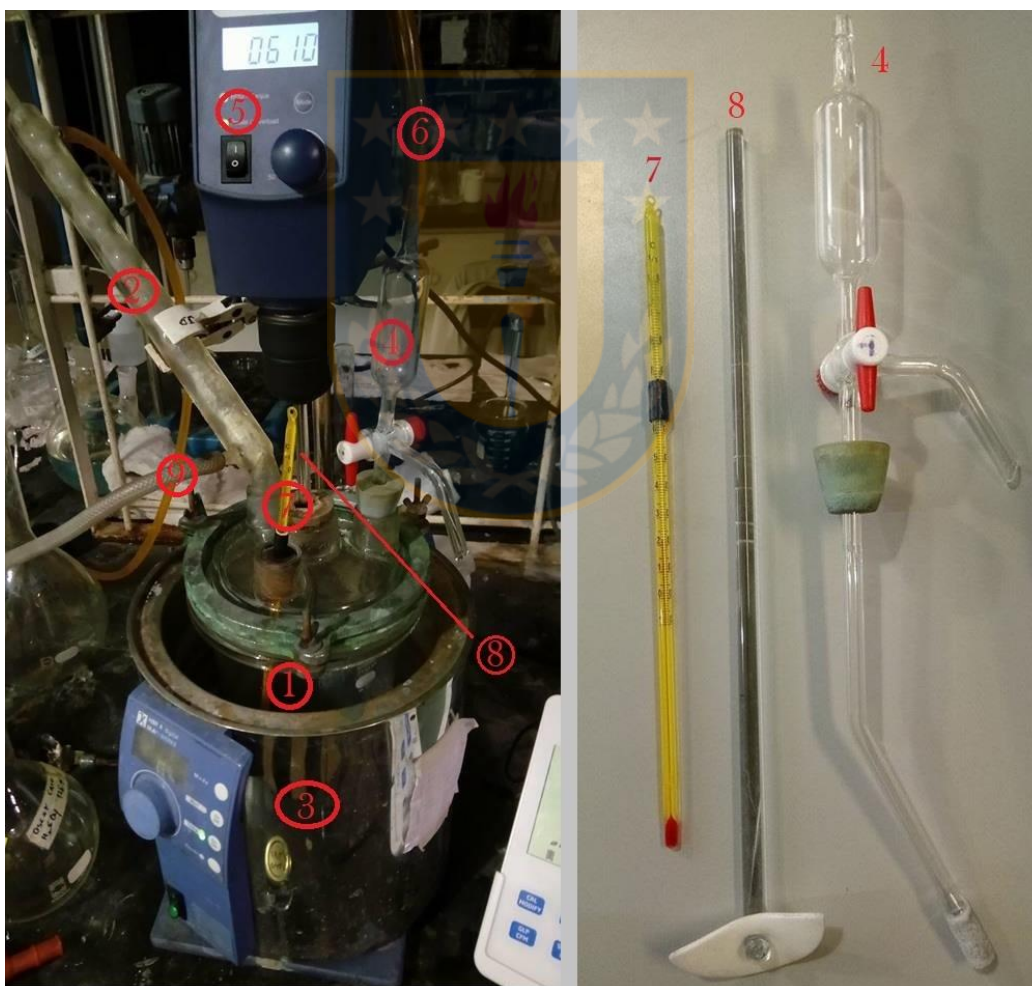


Figura 5. Configuración del equipo experimental, donde 1 es el reactor, 2 el condensador, 3 el baño termostático, 4 el sistema de inyección de gases y de toma-filtrado de muestras, 5 el motor de agitación, 6 manguera de gas, 7 termómetro, 8 varilla de agitación y 9 manguera de agua de refrigeración

3.2 Minerales y reactivos

En el trabajo experimental, se utilizó antimonita sintética (99.9% depureza) marca Aldrich para la mayoría de las pruebas, exceptuando las realizadas con un rango estrecho de tamaño de partícula (monotamaños), donde se usó mineral de antimonita proveniente de Bolivia, molido y clasificado. La antimonita sintética se sometió a análisis granulométrico mediante difracción de rayos láser en un rango de 1.8 a 350 [μm], sus resultados se muestran en la siguiente figura:

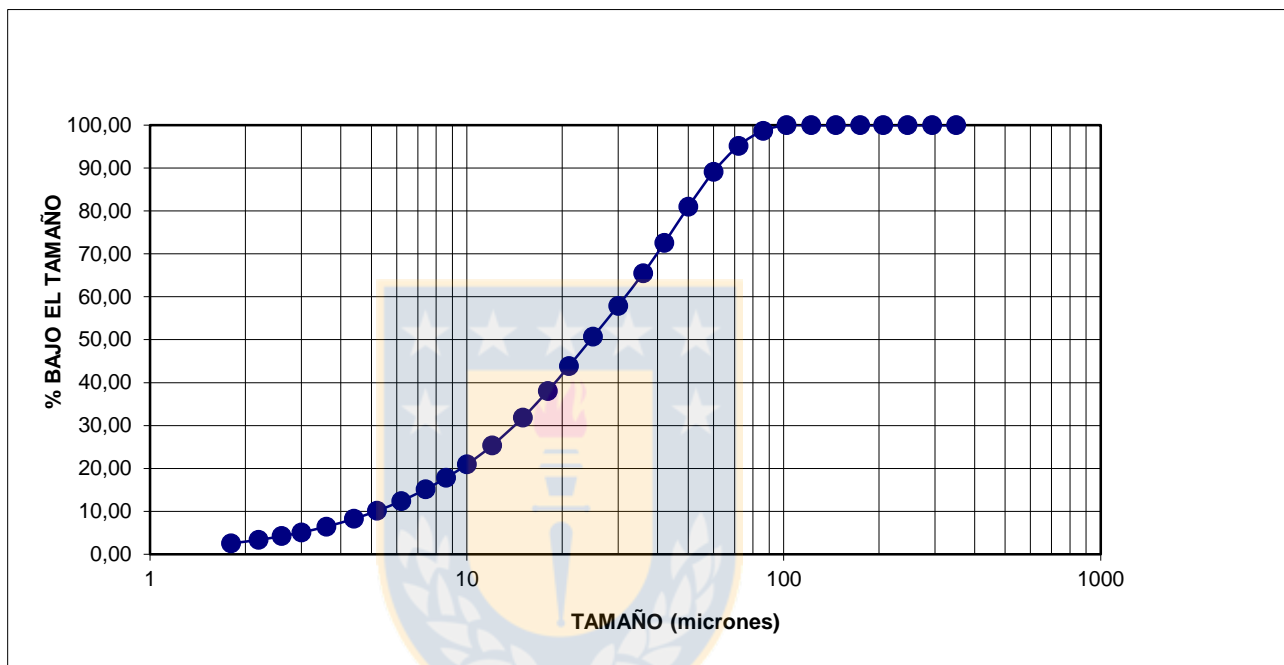


Figura 6. Resultado análisis granulométrico laser

En la Figura 6 es posible apreciar que la antimonita sintética presenta un tamaño bastante fino, el 100% de las partículas tienen un tamaño inferior a 92 [μm], con una distribución de tamaño bastante amplia.

Para el mineral proveniente de Bolivia se realizó un análisis químico a dos tamaños distintos, cuyos resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 8. Composición química mineral

Tamaño (μm)	% en masa			
	Sb	S	Pb	Sb ₂ S ₃
-106/+75	67.48	27.23	0.024	94.08
-38	69.73	28.23	0.024	97.22

Los reactivos de lixiviación fueron agua destilada ácido sulfúrico de grado analítico con un porcentaje en masa de 95-97% (Merk), cloruro de sodio (Merk) de grado analítico, sulfato férrico (Winkler).

Los gases utilizados en todas las pruebas fueron oxígeno y nitrógeno suministrados por la empresa Indura.

3.3 Procedimiento experimental y análisis de datos.

Se preparó un litro de solución lixivante en un matraz aforado adicionando NaCl, agua destilada, H_2SO_4 , $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ y $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ en cantidades apropiadas para obtener la concentración deseada de cada componente en relación a las variables a estudiar.

Por protocolo, se estableció que el NaCl era el primer reactivo en ser adicionado, para luego agregar aproximadamente 750 ml de agua destilada, el H_2SO_4 y finalmente, si correspondía, se agregaba sulfato férrico o sulfato cúprico. Posteriormente se agitó manualmente hasta disolver todos los sólidos agregados, se completó el volumen faltante con agua destilada y se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente debido al calor generado por la disolución del ácido sulfúrico y compensar el volumen de la contracción térmica agregando más agua destilada.

La solución lixivante se vertió al reactor cilíndrico y se montó en el baño termostático con agua, y se alistó todo el equipamiento que se muestra en la Figura 5.

Se ajustó el set point de temperatura del baño para conseguir la temperatura deseada en la solución contenida en el reactor. Mientras se calentaba la solución, se agitó 300 rpm para homogenizar la temperatura más rápidamente. A 20 °C por debajo la temperatura de trabajo se comenzó a dar paso al gas respectivo a través del sistema del sistema inyector de gases con el respectivo flujo en L/min.

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se pesó la muestra a lixiviar (antimonita pura o mezclada con sulfuros de cobre en algunos casos) en un vidrio de reloj, se desconectó la manguera del gas para usar una propipeta en su lugar para succionar una alícuota de aproximadamente 30 ml de la solución de lixiviación del reactor hacia una probeta, solución que servía para ayudar a empujar la antimonita que quedaba en las paredes del vidrio de reloj y embudo hacia el interior del reactor.

Se conectó nuevamente el flujo de gas y se comenzó a agitar el sistema a las rpm deseadas, dando inicio a la medición del tiempo en el cronómetro. Luego, cada 15 minutos hasta cumplida una hora se extrajo una muestra líquida repitiendo el proceso para succionar alícuotas de aproximadamente 30 ml, las que se dejaban enfriar por 10 min en una probeta, luego se extraía con una pipeta total de 20 ml un volumen exacto para verter en una botella plástica rotulada, quedando lista para ser enviada a análisis de antimonio por absorción atómica y devolver al reactor los aproximadamente 10 ml de solución sobrante.

Para finalizar la etapa de lixiviación se extrajo a los 90 min la muestra final, se desmontó el reactor junto a todo el equipamiento dejando enfriar hasta una temperatura apta para el filtrado en un matraz kitasato conectado a una bomba de vacío, usando como medio filtrante un papel filtro 5C montado en un embudo.

Filtrado el residuo de lixiviación se secó a temperatura ambiente por aproximadamente 14 horas para después ser secado en una estufa a 60°C por 40 min. Una vez seco el residuo se guardó en un frasco de doble tapa rotulado.

Con el análisis químico por absorción atómica se realizó el balance de masa para calcular la disolución de antimonio en relación al contenido de antimonio de la antimonita pura o mineral según corresponda. Para el análisis de la cinética se usó el programa Microsoft Excel.

Se realizaron set de experimentos preliminares para orientar el desarrollo experimental, evaluando en esta etapa el efecto de la velocidad de agitación, concentración de sulfato de cobre, adición de sulfuros de cobre y adición de sulfato férrico.

En base a los experimentos preliminares los sistemas de interés para el presente informe son $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-N}_2$. Para todos estos sistemas se evaluó el efecto en la cinética de disolución que tenían las variables: temperatura, concentración de ácido sulfúrico, concentración de cloruro de sodio, y para el sistema que contenía ion férrico, se evaluó el efecto de la concentración del mismo. Para el estudio del efecto de una variable, se realizaron experimentos en diferentes niveles de la variable a estudiar, manteniendo constantes todos los demás parámetros.

En cuanto a los residuos de lixiviación se le realizó análisis cualitativo por difracción de rayos X, enviando dos residuos seleccionados para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$, uno correspondiente al residuo final (90min) y otro correspondiente a una prueba batch hecha a 15 minutos, con el objetivo de obtener el residuo. Para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-N}_2$, se analizó 1 solo residuo a los 90 min.

En cuanto a las mediciones de potencial redox se preparó un experimento para evaluar cada sistema, utilizando un electrodo e interfaz Hanna realizando mediciones en intervalos de 2 a 5 minutos, durante 90 minutos.



4. Resultados y discusiones

4.1 Pruebas preliminares.

4.1.1 Efecto de la velocidad de agitación en la disolución de Sb

Con el objetivo de medir el efecto de la velocidad de agitación en la disolución de antimonio desde la antimonita, se lixiviaron muestras de 1 gramo de antimonita sintética, a niveles de agitación de 300, 400, 550 y 650 R.P.M. Los resultados obtenidos se incluyen en la Figura 7.

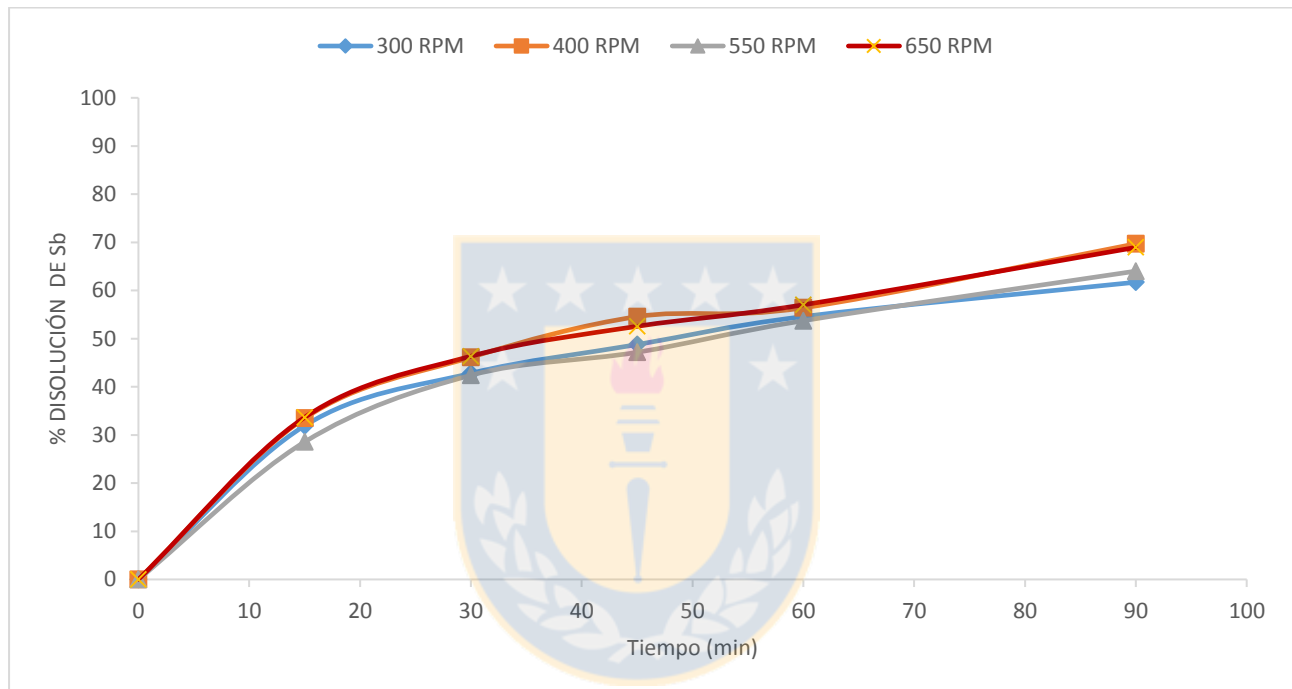


Figura 7. Efecto de la velocidad de agitación en % disolución de antimonio utilizando 1g de antimonita sintética en 1L de solución, 1.5M de H_2SO_4 , 2M de NaCl, T de 80°C y flujo de oxígeno 1 L/min.

La Figura 7 señala que la velocidad de agitación en el rango estudiado no tiene un efecto significativo en la disolución de antimonio lo que indica que el mecanismo de control por transferencia de masa a través de la capa de difusión queda descartado. Sin embargo, el trabajar a 300 y 400 RPM introdujo un problema debido a la hidrofobicidad que adquiere la antimonita, lo que provocaba una adhesión en las paredes del reactor por sobre el nivel de la solución junto con consolidarse una zona de espuma, debiendo controlar esto constantemente rociando solución de lixiviación en las paredes con una pipeta. Motivo por el que se decidió realizar los siguientes experimentos a 550 rpm, condición en la que este problema disminuía debido a la intensa agitación.

4.1.2 Efecto de la concentración de Cu^{2+} en la disolución de Sb.

El Cu(I) es estable en medio cloruro debido a la gran estabilidad de los complejos de cloruro con Cu(I) por lo que el ion cúprico puede actuar como agente oxidante en este medio. Aunque el potencial de reducción del cúprico a cuproso está por debajo del oxígeno y el ion férrico, es suficiente para oxidar la antimonita según se explicó en la sección 2.4 de aspectos termodinámicos. Los resultados del efecto de esta variable se presentan en la figura 8.

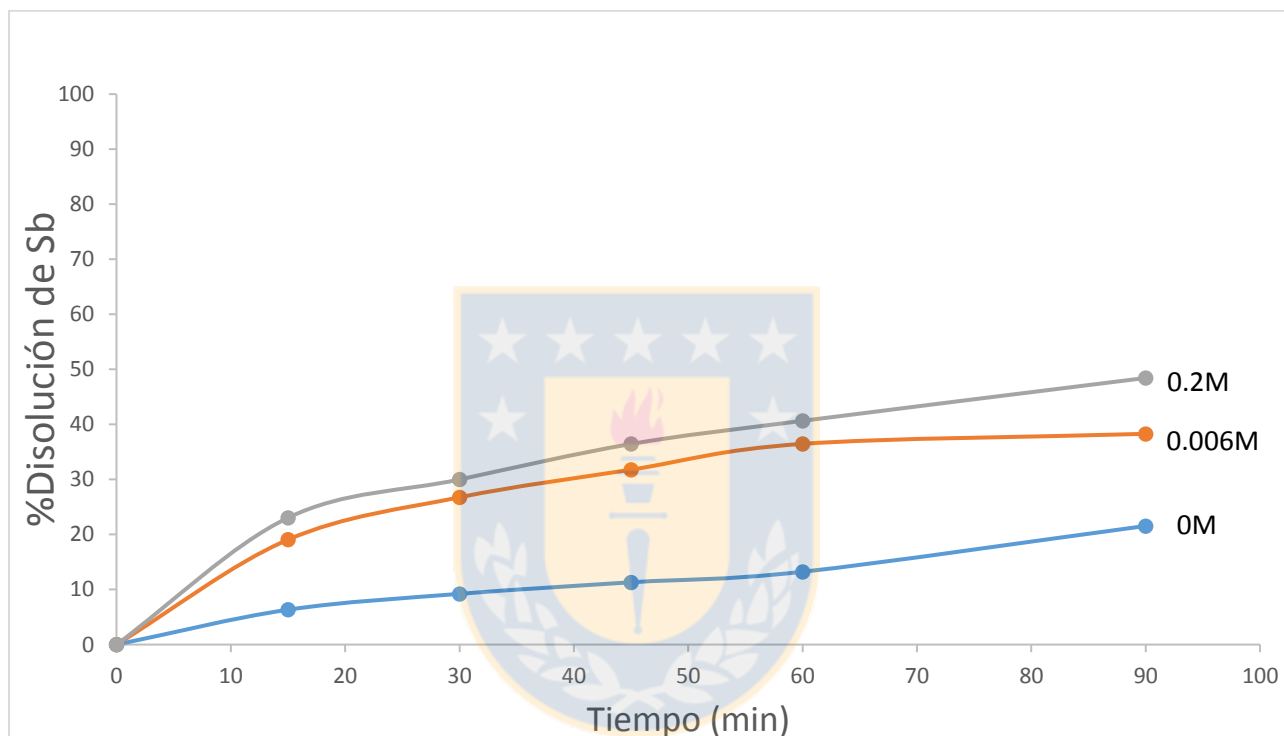
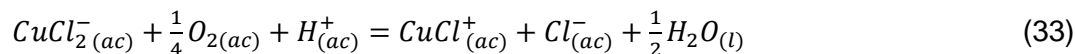
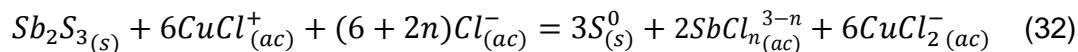


Figura 8. Efecto de la concentración de Cu^{2+} en disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones 1.5 M H_2SO_4 , 1M NaCl, $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm, O_2 1 L/min

En esta figura se puede apreciar que con una concentración de Cu(II) de 0.2M mejora en 17.5 puntos porcentuales la conversión a los 90 min en comparación con el sistema que sólo tiene oxígeno como agente oxidante.

También se aprecia que una diferencia en la concentración de Cu(II) entre 0.006 y 0.2M no afectó en gran medida la disolución de Sb hasta los 60 minutos, donde no se presentan más de 4 puntos porcentuales de diferencia. A los 90 min la diferencia entre ambas curvas aumentó, llegando a 10%. Se propone (32) como la reacción que hace la diferencia entre las curvas obtenidas en presencia ion cúprico y aquellas en que no se adicionó sulfato cúprico a la solución. También es

posible termodinámicamente la reacción de oxidación de Cu(I) a Cu II en presencia de oxígeno, reacción (33).



4.1.3 Efecto de la adición de calcosina y covelina en la disolución de Sb

Otra fuente de iones de cobre para el sistema son los sulfuros de cobre calcosina y covelina. Para evaluar la incidencia de estos sulfuros se hicieron pruebas con dos razones molares covelina/antimonita y calcosina/antimonita y los resultados se pueden apreciar en las figuras 9 y 10 a continuación.

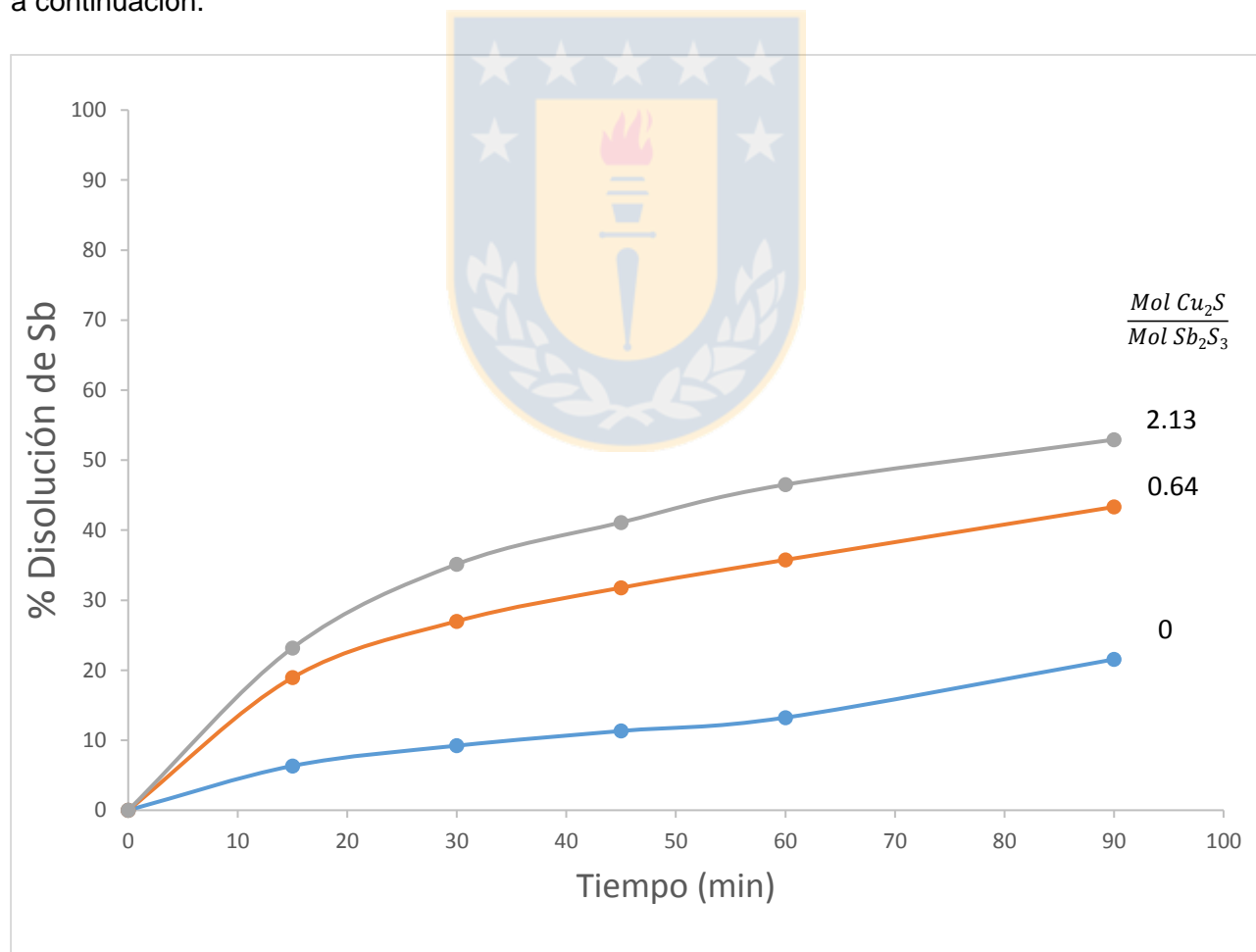


Figura 9. Efecto de la concentración de razón molar Cu_2S/Sb_2S_3 en disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones 1.5 M H_2SO_4 , 1M NaCl, $T=80^\circ C$, agitación de 550 rpm, O_2 1 L/min

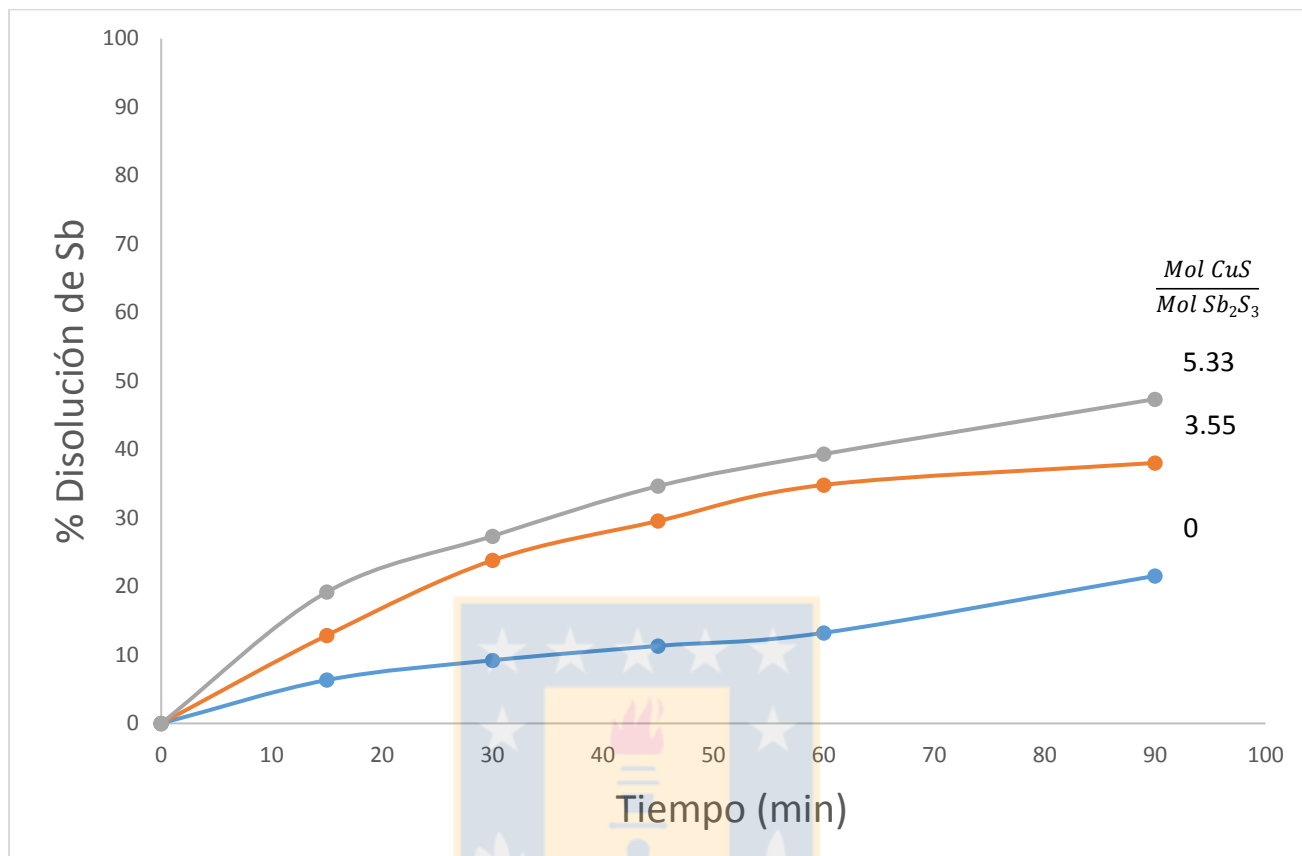


Figura 10. Efecto de razón molar $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$ en disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones 1.5 M H_2SO_4 , 1M NaCl, $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm, O_2 1 L/min

En las figuras 9 y 10 se puede apreciar que el agregar sulfuros de cobre tiene un efecto parecido al observado al agregar sulfato de cobre. Esto se debe a que tanto la calcosina como la covelina pueden lixiviarse en el medio estudiado. (Padilla et al., 2003; Cheng et al., 1991).

4.1.4 Efecto de la adición de Fe^{3+} en la disolución de Sb

Para efecto de los experimentos preliminares se realizaron pruebas con concentraciones de ion férrico de 0 y 0.4M, manteniendo los demás parámetros en el mismo nivel. Los resultados se pueden ver en la siguiente figura.

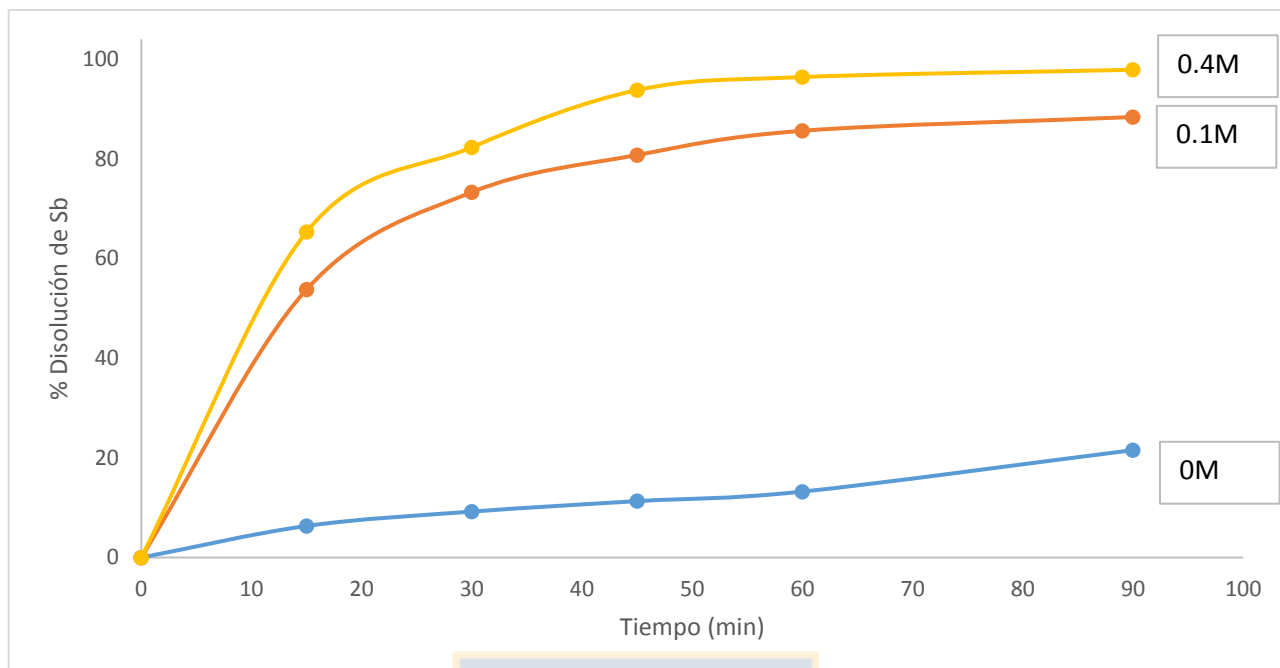
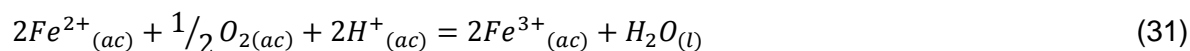
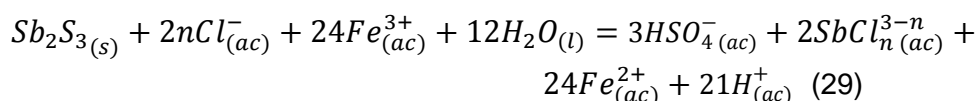
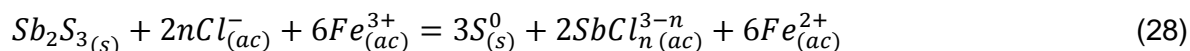


Figura 11. Preliminar de efecto de concentración de Fe^{3+} en la disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones 1.5 M H_2SO_4 , 1M NaCl, $T=80^\circ C$, agitación de 550 rpm, O_2 1 L/min

En la Figura 11 se puede apreciar un gran efecto que tuvo la presencia de ion férrico, mejorando la disolución de antimonio en aproximadamente 67 puntos porcentuales al cabo de 90 minutos. Esto se explica debido a la adición de agente oxidante que favorece la disolución electroquímica de la antimonita. Según lo expuesto en 2.4, se recuerdan las reacciones termodinámicamente favorables que tienen lugar en este sistema a continuación.



4.1.5 Efecto de la adición de Fe^{2+} en la disolución de Sb

Como se explicó anteriormente la oxidación de ferroso a férrico es posible en presencia de oxígeno, los resultados obtenidos al lixiviar antimonita en ausencia y presencia de Fe^{2+} se ven en la siguiente figura:

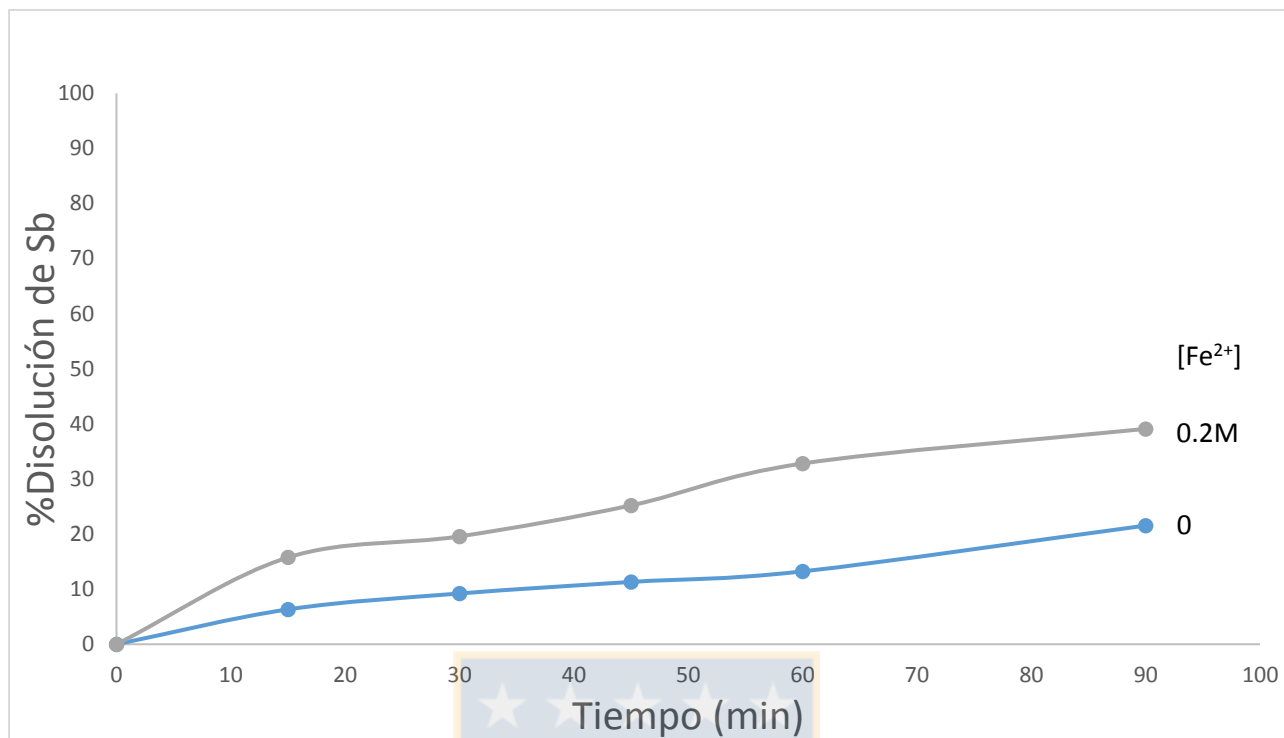


Figura 12. Efecto de Fe²⁺ en disolución de Sb 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones 1.5 M H₂SO₄, 1M NaCl, T=80°C, agitación de 550 rpm, O₂ 1 L/min

La Figura 12 muestra que la influencia del ion ferroso fue favorable en la disolución de la antimonita, con aproximadamente un 18% de más conversión a los 90 minutos. Esto puede deberse a la reacción del ion ferroso con el oxígeno para formar férrico, el que finalmente es el que favorece la disolución.

4.1.6 Efecto del gas insuflado en la disolución de Sb

El efecto del flujo de oxígeno que se ingresa al reactor por medio de la frita porosa se atribuye a que el oxígeno que se disuelve en la solución, es un agente oxidante con el potencial de reducción suficiente para lixiviar electroquímicamente la antimonita.

Un producto de disolución de antimonita en medio cloruro ácido es el H₂S, el cuál fue detectado en todos los experimentos sin ion férrico, por lo que un flujo de cualquier gas ayudaría a evacuar del reactor este compuesto y tendría un efecto en la disolución de antimonio.

Para verificar lo anterior, se hicieron pruebas para tres casos: Sin flujo de gas, con 1 L/min de O_2 y con 1 L/min de N_2 , manteniendo las demás condiciones experimentales constantes. Los resultados se presentan en la Figura 13.

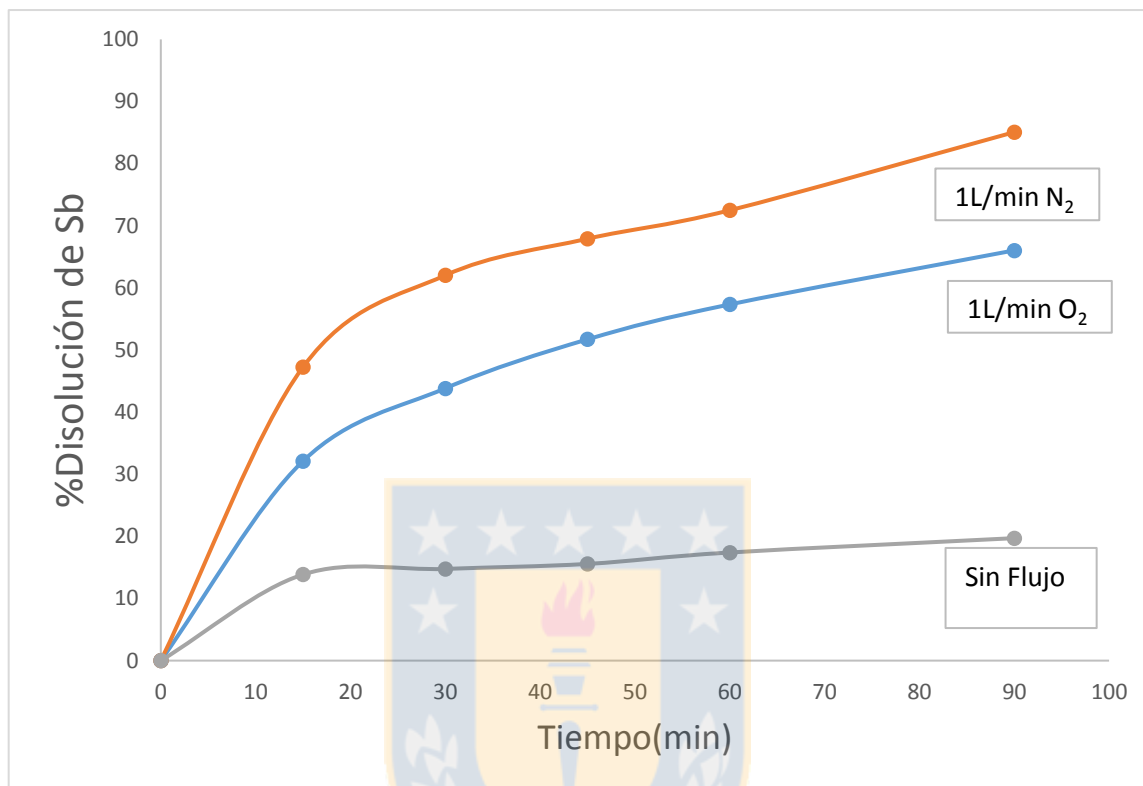


Figura 13. Efecto del flujo gaseoso en disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones 1.5 M H_2SO_4 , 3M NaCl, $T=80^\circ C$, agitación de 550 rpm.

Se puede apreciar en la Figura 13 que las pruebas realizadas con un flujo de gas dieron una mayor disolución de Sb que la prueba sin flujo de gas. También es destacable que la disolución de antimonio en la prueba con nitrógeno fue superior en aproximadamente 20 puntos porcentuales por sobre la de oxígeno a partir de los 15 minutos, Esto podría deberse a la formación de azufre elemental sobre la partícula en el caso del uso de oxígeno, dificultando la difusión de reactivos y productos.

Se puede plantear que la saturación del sistema con H_2S dificulta enormemente la disolución de la antimonita, por lo que un flujo gaseoso se hace indispensable para el arrastre mecánico de este producto de reacción.

4.1.7 Medición del potencial redox para los sistemas a estudiar

El potencial redox es una variable de mucho interés para este estudio, ya que indica que tan oxidante o reductora están las condiciones del sistema, ayudando a predecir mediante el diagrama de tensión-pH las especies que son estables en dicho sistema a ese potencial. Las mediciones se realizaron con respecto al electrodo plata-cloruro de plata para luego transformarlas con respecto al ENH. Los resultados para los sistemas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O-O}_2$ (O_2), $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O-N}_2$ (N_2), $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O-Fe}^{3+}\text{-O}_2$ (O_2 y Fe^{3+}) se muestran en la Figura 14.

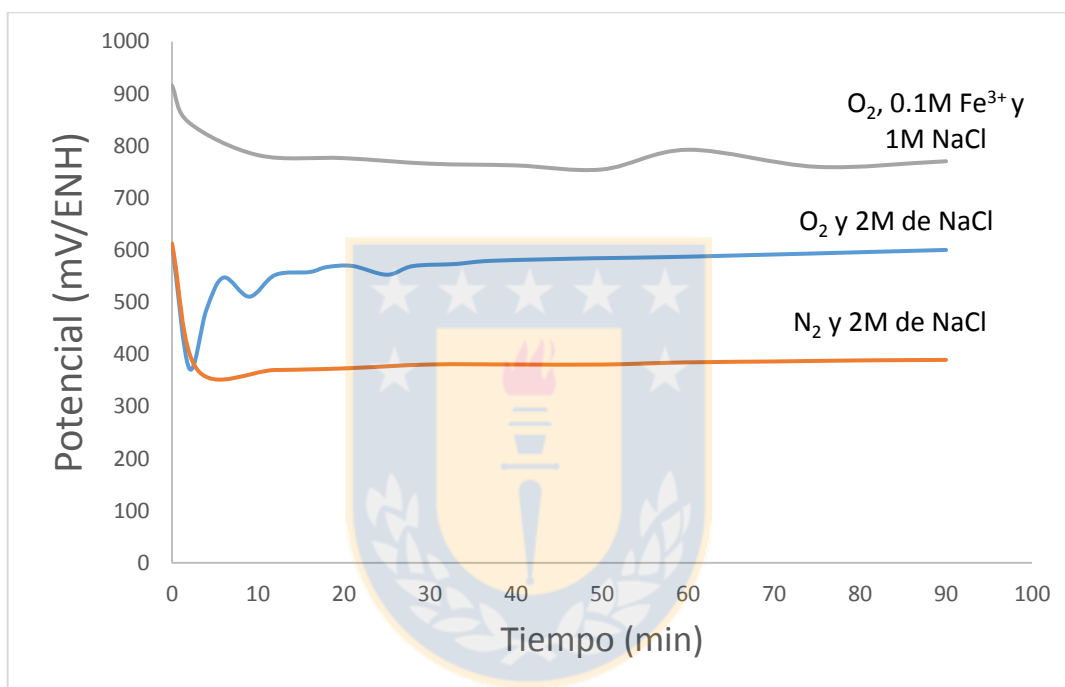


Figura 14. Medición del potencial para los sistemas a estudiar compuestos por 1g Sb_2S_3 (sintético) en 1L de solución, 1.5M de H_2SO_4 , flujo de gas 1 L/min para (N_2) y (O_2), $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm.

Para todos los sistemas la adición de la antimonita hizo que el potencial bajara. En relación al diagrama tensión pH presentado en Figura 1, para el sistema $\text{Fe}^{3+}\text{-O}_2$ el potencial siempre se mantuvo en las zonas de estabilidad del antimonio en solución y el sulfato ácido (Sb^{3+} y HSO_4^- respectivamente), mientras que el potencial medido para el sistema O_2 corresponde a la zona de estabilidad del Sb^{3+} y S° en los primeros minutos y después del minuto 4 deberían ser estables el Sb^{3+} y HSO_4^- . Por otro lado, para el sistema N_2 los valores del potencial indican que deberían ser estables las especies Sb^{3+} y S° en prácticamente todo el tiempo considerado. Es interesante destacar que en ningún caso los valores de potencial medidos están en la zona de estabilidad del H_2S . Ahora los diagramas de tensión pH son una herramienta termodinámica que consideran un conjunto de condiciones que no son las mismas condiciones experimentales realizadas además no

tienen consideraciones cinéticas, por lo que los productos de reacción podrían ser diferente a los predichos.

4.2 Cinética de disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

4.2.1 Efecto de la temperatura en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

El efecto de la temperatura en la disolución de la antimonita mineral fue evaluado en cuatro niveles correspondiente a 60, 70, 80 y 90°C. Los resultados obtenidos para este sistema se muestran en la Figura 15.

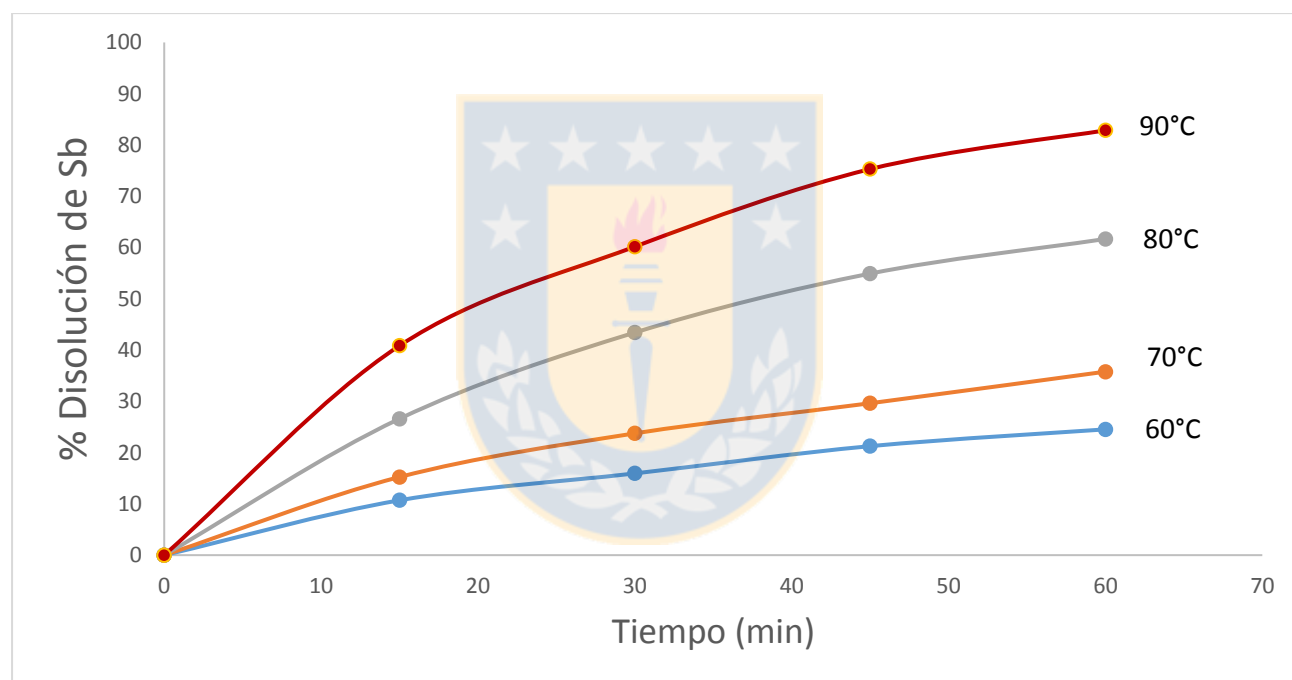


Figura 15. Efecto de la temperatura en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ desde 2g de mineral de antimonita tamaño 74/53 μm en 1L de solución. Condiciones 3M H_2SO_4 , 2M NaCl, T=80°C, agitación de 550 rpm, O_2 1 L/min.

Se puede apreciar en la Figura 15 el gran efecto que tuvo aumentar la temperatura para este sistema habiendo un 58% más de conversión para el experimento realizado a 90°C que en el realizado a 60°C a un tiempo de 60 minutos.

En base a la información de la Figura 15 el modelo cinético que mejor representó los datos experimentales fue el modelo pseudohomogéneo de primer orden, cuya ecuación integrada para partículas monotamaño y concentración de reactivos constante es la (43)

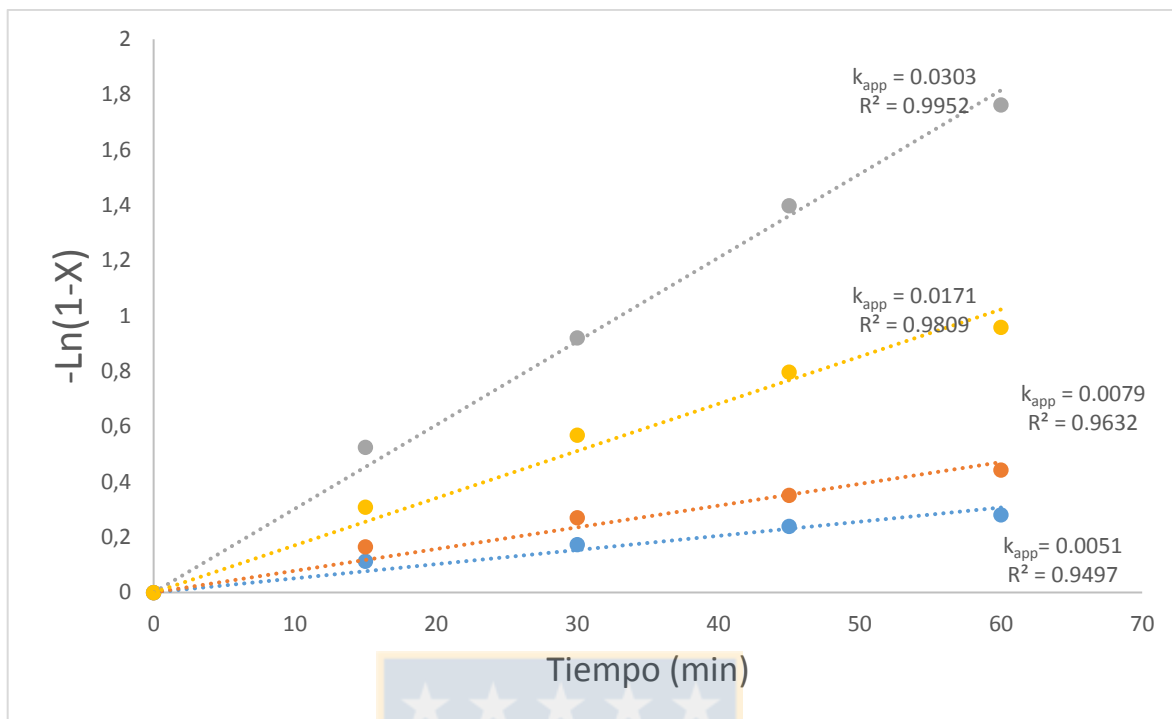


Figura 16. Modelo pseudohomogéneo de primer orden a diferentes temperaturas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

En base a los datos de la Figura 16 se construyó un gráfico de Arrhenius el que se muestra a continuación.

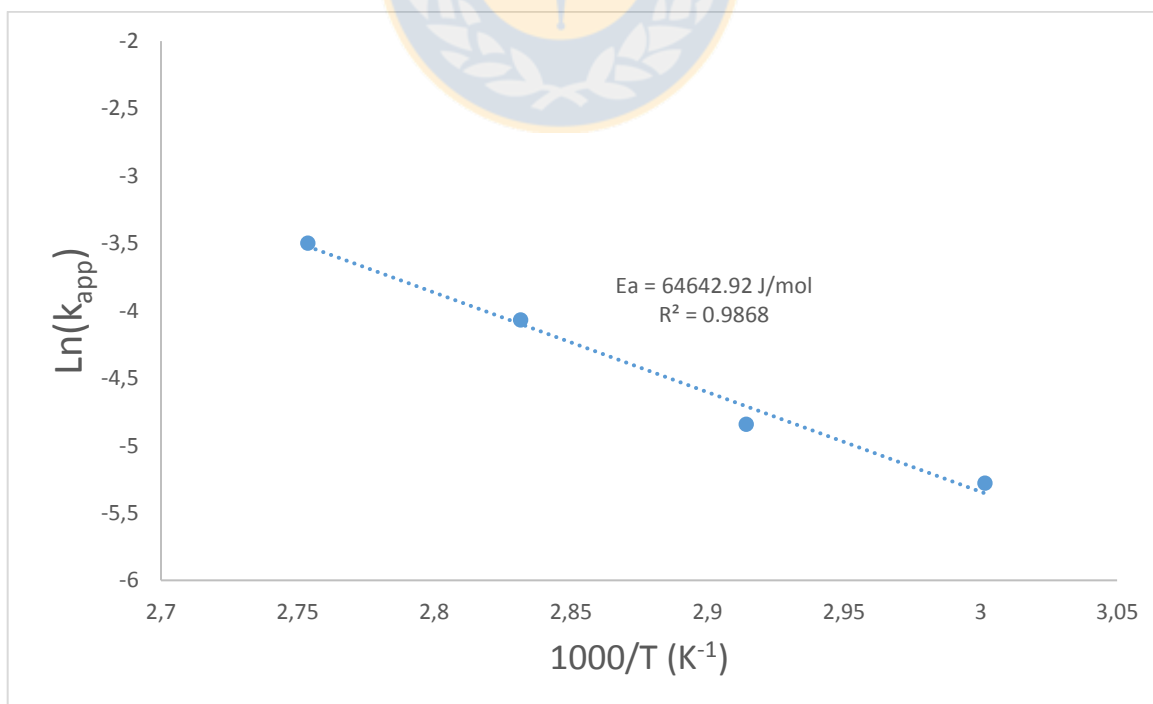


Figura 17. Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

En base a la información de la Figura 17 se obtuvo una energía de activación de 64642.92 J/mol, lo que sugiere un control por reacción química. Se puede destacar también que la energía de activación es más alta que el valor 51919.766 J/mol determinado para la disolución de antimonita en solución de HCl (Copur et al.,1995).

4.2.2 Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

Esta variable se estudió con el mineral de antimonio en tres niveles: 105/74, 74/53 y 53/37 μm . En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos para este sistema.

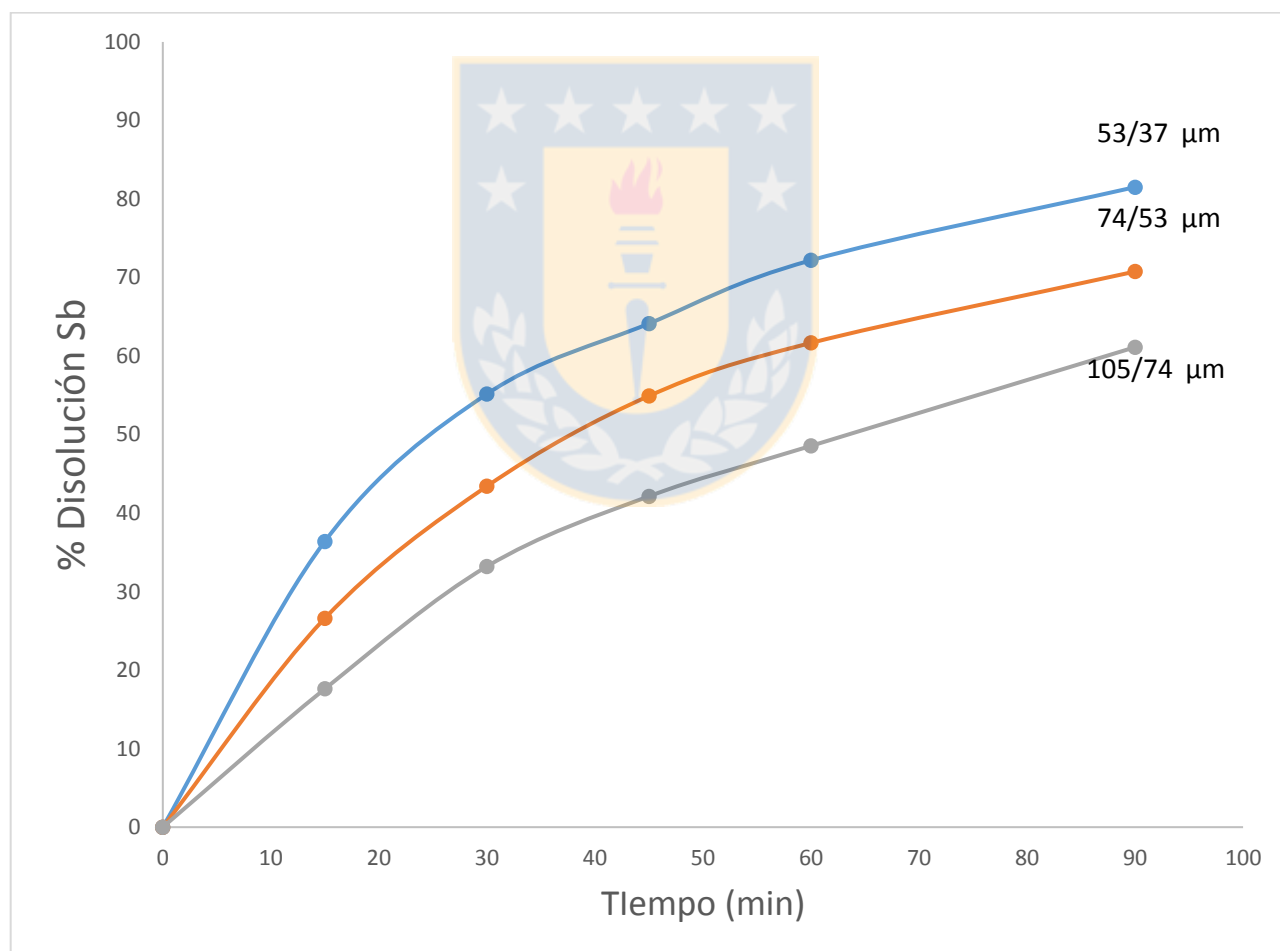


Figura 18. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ desde 2g de mineral de antimonita en 1L de solución. Condiciones 3.0M H_2SO_4 , 2M NaCl, T=80°C, agitación de 550 rpm y flujo O_2 1L/min

En la figura se puede apreciar claramente un efecto del tamaño de partícula en la disolución, ahora es conveniente analizar cómo depende la constante aparente en función del tamaño de partícula.

La constante aparente k_{app} obtenidas del modelo pseudohomógeno de primer orden versus $1/r_0$ se muestra a continuación en la Figura 19.

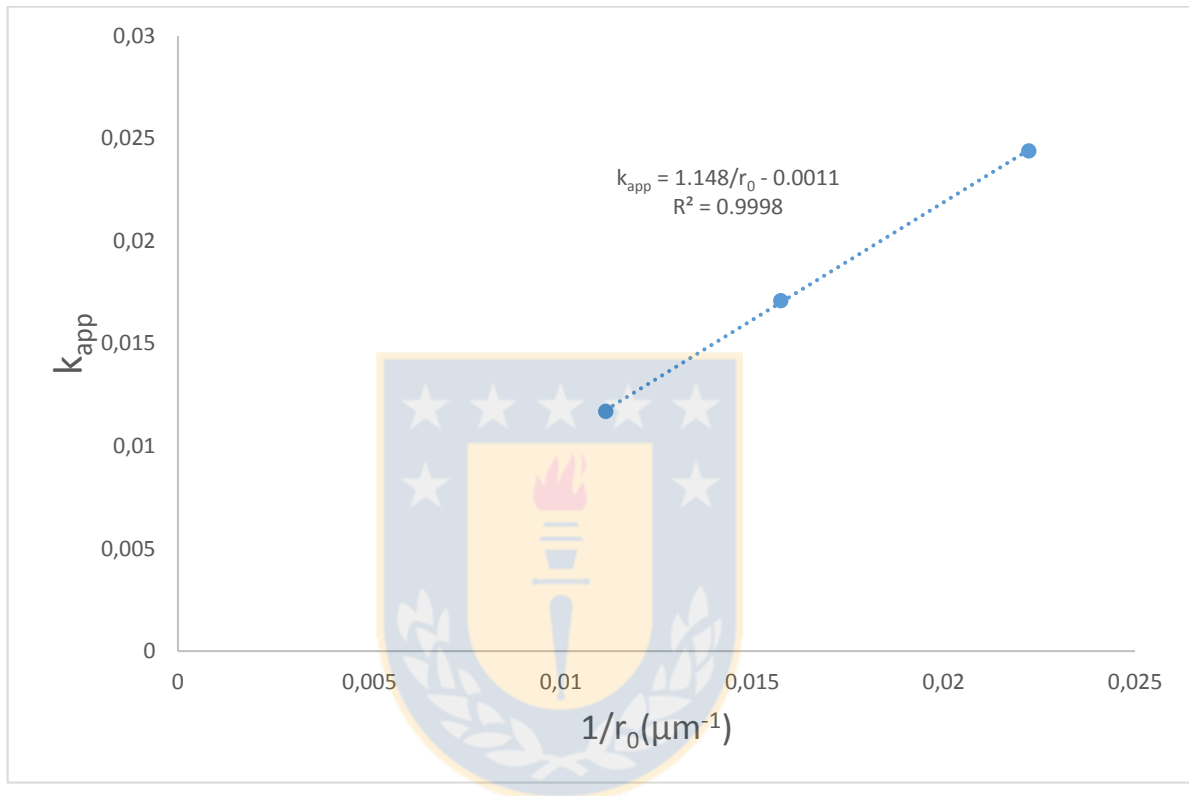


Figura 19. Constante aparente versus $1/r_0$ sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

En la Figura 19 se aprecia una dependencia lineal de la constante aparente en función de $1/r_0$, por lo que la dependencia de k_{app} en función de r_0 es cercana a r_0^{-1} , lo que también es característico de un control por reacción química.

4.2.3 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

Esta variable se estudió con la antimonita sintética, usando concentraciones de ácido sulfúrico entre 1.5 y 3M, con una concentración de cloruro de sodio de 2M, temperatura de 80°C, flujo de

oxígeno de 1 L/min y una agitación de 550 rpm. En la Figura 20 a continuación se indica los resultados obtenidos.

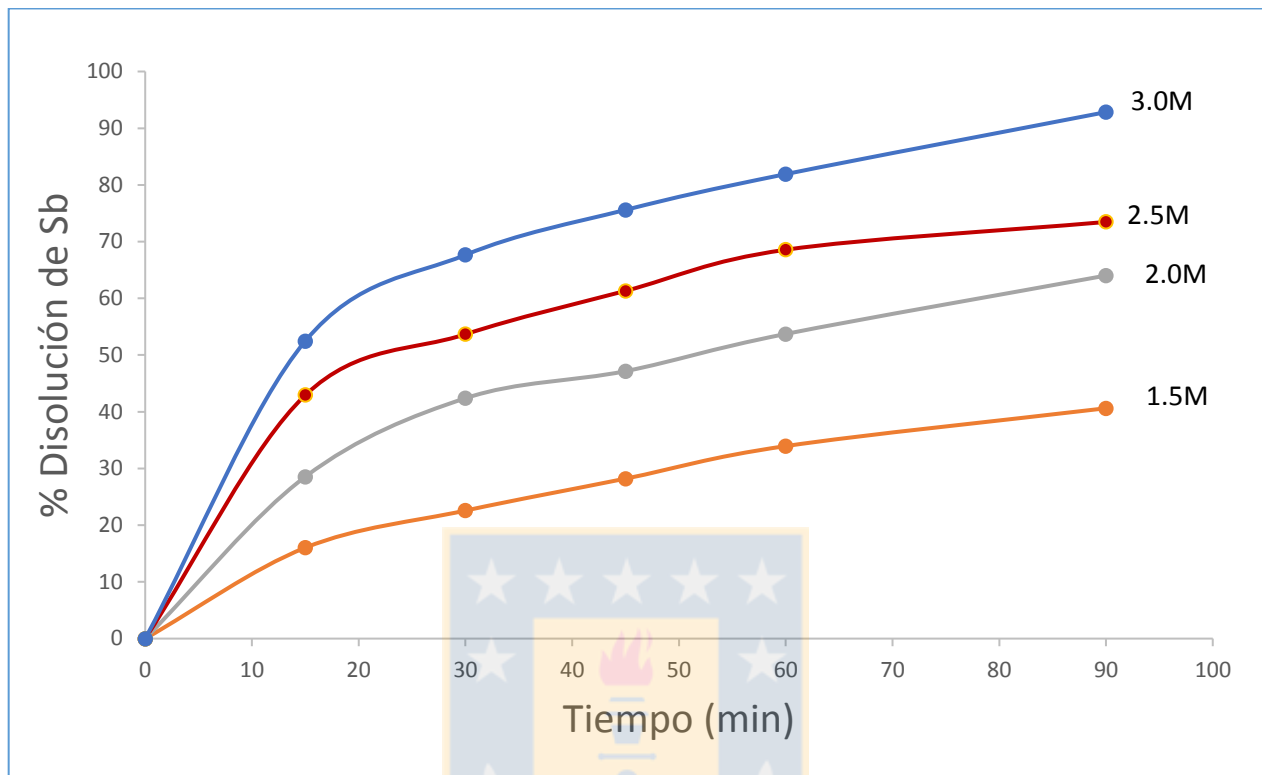


Figura 20. Efecto de $[H_2SO_4]$ para el sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl^-O_2$ en la disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones: $[NaCl]=2M$, $T=80^\circ C$, agitación de 550 rpm y flujo de oxígeno 1 L/min

En la Figura 20, se puede notar claramente el efecto fuertemente favorable que tiene el aumento de la concentración de H_2SO_4 en la lixiviación de la antimonita, llegando a una conversión del 93% a los 90 min para una concentración de ácido sulfúrico de 3M frente a 41% logrado al mismo tiempo para una concentración de 1.5M. Es importante destacar que se detectó gran presencia de H_2S , lo que indica que la movilización de antimonio no ocurre solamente mediante la disolución electroquímica.

4.2.4 Efecto de la concentración de NaCl en disolución de Sb en sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl^-O_2$

Para determinar el efecto que tiene la concentración de NaCl sobre la disolución de antimonita, se realizaron pruebas a $80^\circ C$, utilizando antimonita pura y diferentes concentraciones de NaCl manteniendo constantes todas las demás variables. En la Figura 21 se muestran los resultados.

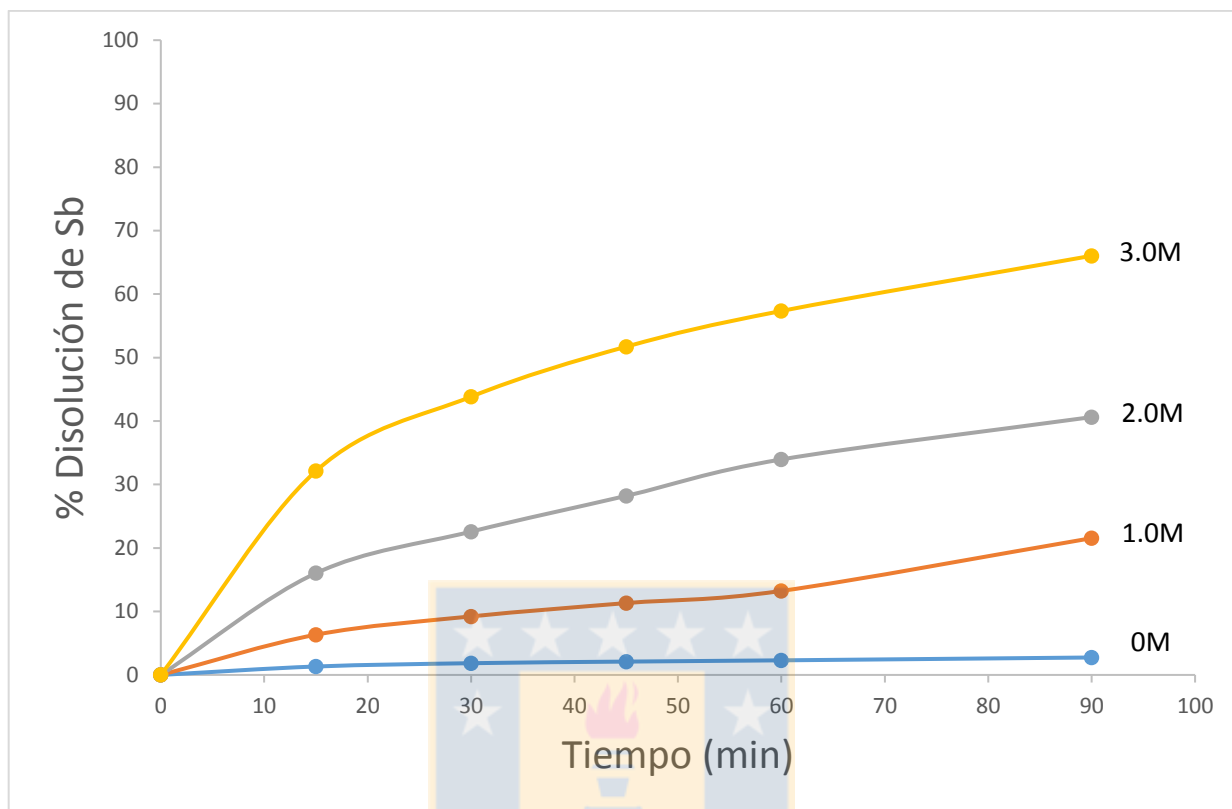


Figura 21. Efecto de [NaCl] para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ en la disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones: 1.5 M H_2SO_4 , $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm, flujo de O_2 de 1 L/min

Es posible observar en la Figura 21, que la concentración de NaCl tiene un efecto importante en la rapidez de lixiviación, ya que, para la condición sin NaCl, la conversión no superó el 3% a los 90 min, y además aumentó solo un 1% entre los 30 y 90 min mientras que para una concentración de NaCl de 3.0M se llegó a 66% en el mismo tiempo al cabo de 90 minutos. Esto indica que en este sistema en ausencia de cloruro la antimonita resulta ser extremadamente refractaria.

4.2.5 Análisis por DRX de los residuos sólidos de lixiviación en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

Se realizaron dos análisis por DRX para residuos correspondiente a este sistema usando antimonita sintética, uno a 15 minutos y otro a 90 minutos, los que se muestran a continuación en las figuras 22 y 23 respectivamente.

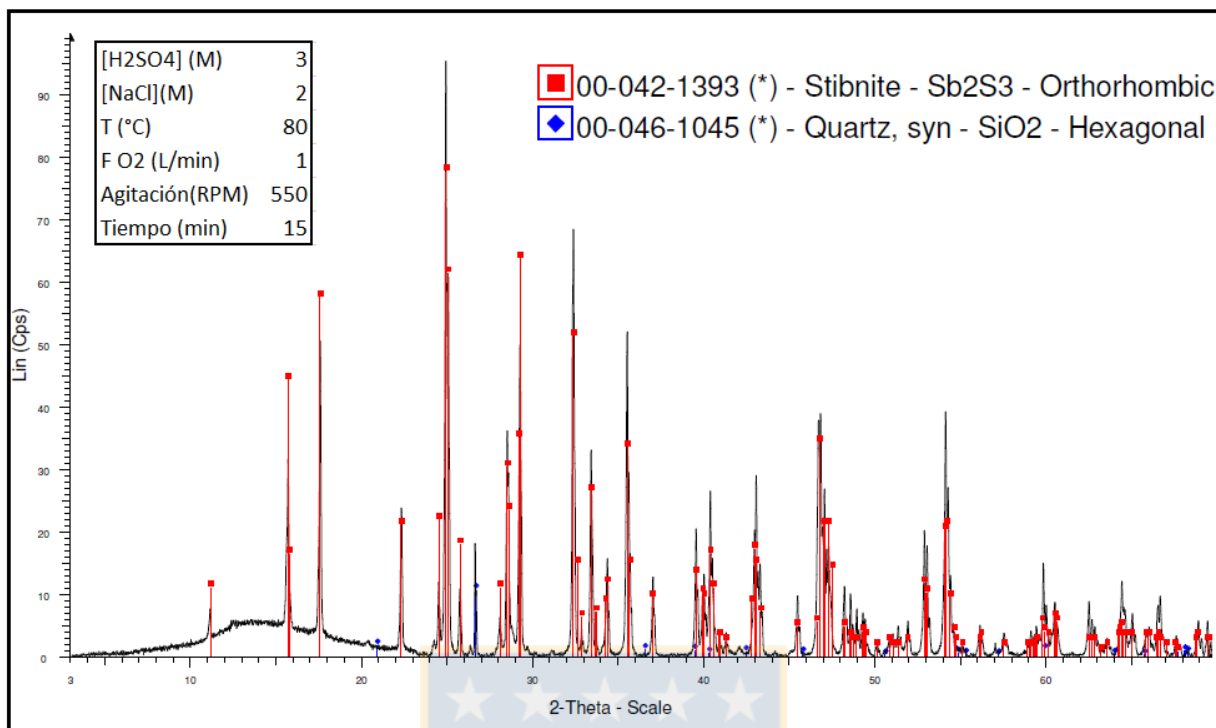


Figura 22. Difractograma del residuo de lixiviación de sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ a 15 minutos Condiciones: 3M H_2SO_4 - 2M NaCl- 1L/min O_2

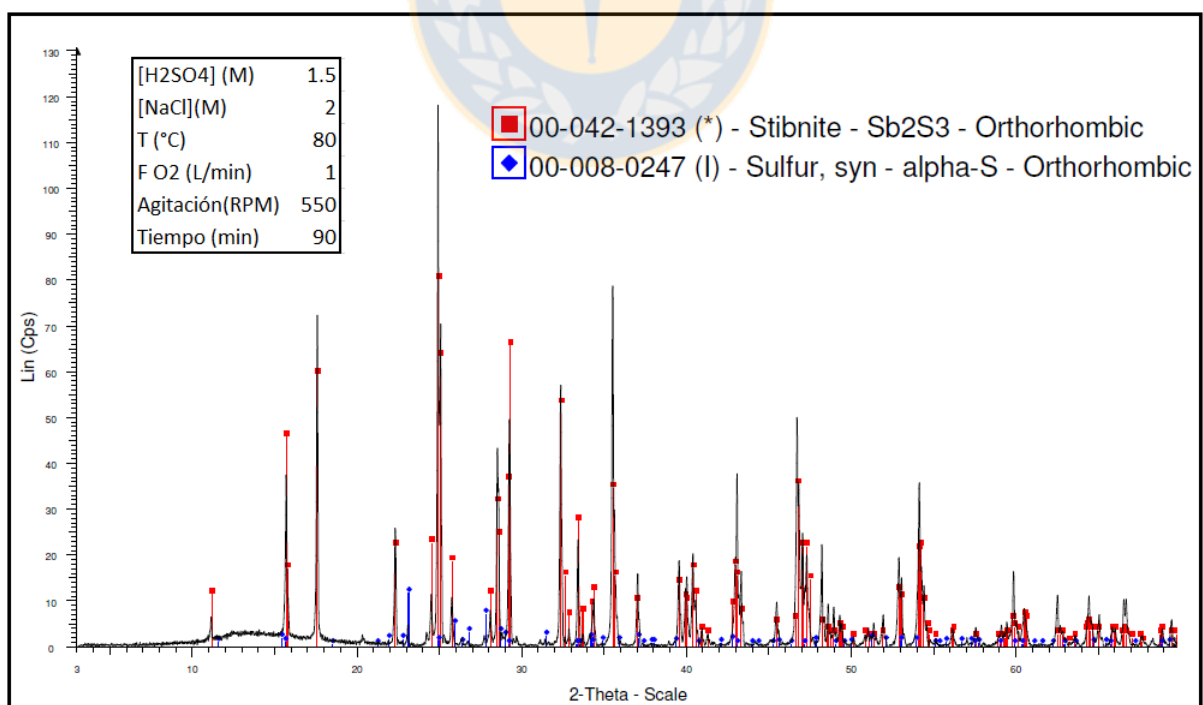


Figura 23. Difractograma del residuo de lixiviación de sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$ a 90 minutos Condiciones: 1.5M H_2SO_4 - 2M NaCl- 1L/min O_2 .

La Figura 22 muestra que a los 15 minutos el único compuesto detectable por este método es la antimonita y cuarzo, esta última especie se puede explicar por el desprendimiento desde un equipo vinculado al aparato experimental.

La Figura 23 muestra principalmente antimonita y cantidades apenas detectables de azufre elemental. También se realizó un análisis por SEM y EDS para un residuo de lixiviación a 90 minutos, el que se muestra a continuación.

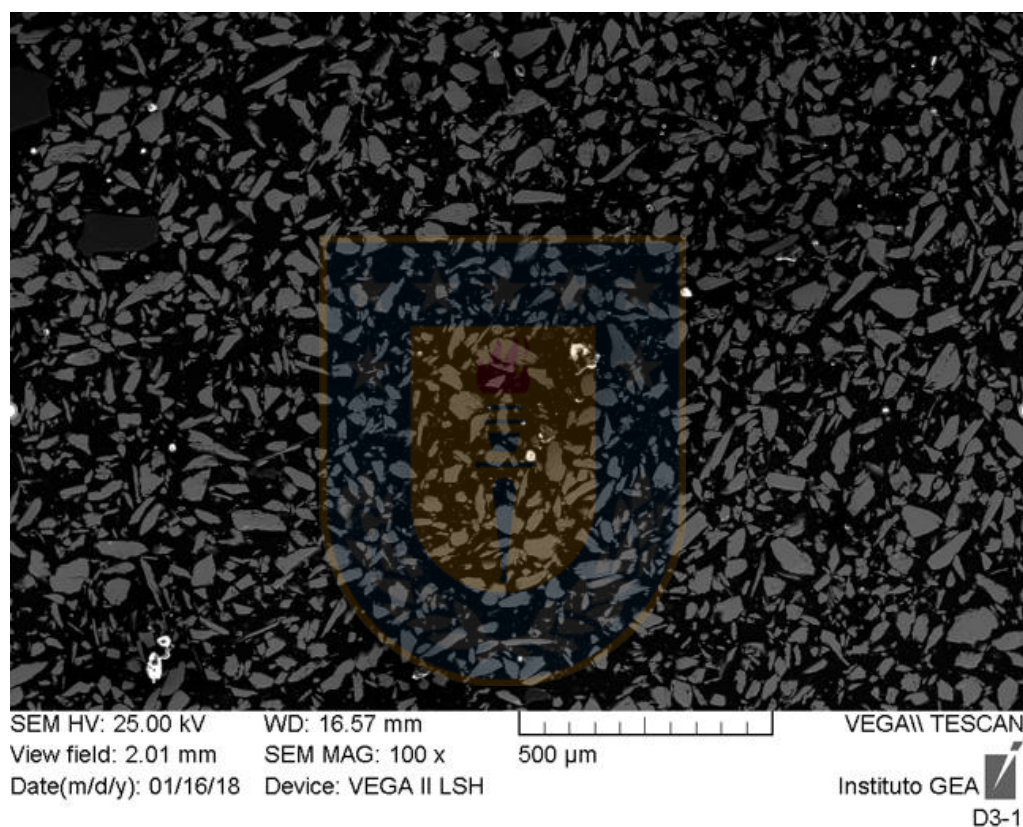
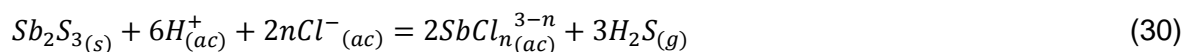


Figura 24. Imagen SEM del residuo sólido de lixiviación (partículas en corte transversal) para Sb_2S_3 - H_2SO_4 - Cl^- - O_2 a los 90 minutos. Condiciones: 1g de antimonita sintética, 1.5M H_2SO_4 , 2M de $NaCl$, 80°C, O_2 1L/min.

La Figura 24 muestra partículas homogéneas y el análisis EDS no detectó productos sólidos formados durante la reacción. Por esta razón y la presencia de ácido sulfhídrico se propone la disolución química como reacción principal de este sistema.



4.2.6 Modelo cinético para la disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

Cómo se realizaron pruebas con antimonita pura (sintética) la que tenía una distribución amplia de tamaño de partícula, para analizar el efecto de la concentración de H_2SO_4 y el efecto del NaCl , se debió ajustar los datos a un modelo cinético aplicable a sistemas de partículas de varios tamaños, con herramientas de análisis numérico trabajando en función de la fracción convertida como se indicó en la sección 2.5. Haciendo uso de solver de Excel y el método de los mínimos cuadrados se ajustaron parámetros a una forma desarrollada de la ecuación 54 presentada en la misma sección 2.5.

$$X_G = \sum [1 - e^{-r_i^c k^c t}] w(r_i) \quad (54)$$

El modelo obtenido para este sistema se presenta a continuación:

$$-\ln(1 - X) = k_0 (\text{H}_2\text{SO}_4)^a (\text{NaCl})^b (r_0)^c e^{-Ea/RT} t \quad (55)$$

$$k_0 = 61426893.6552$$

$$a = 2.4350$$

$$b = 2.1628$$

$$c = -0.9814$$

$$Ea = 64642.9253 \text{ J/mol}$$

$$R = 8.314472 \text{ J/mol} * K$$

Para evaluar la exactitud del modelo se construyeron dos gráficos de conversión global experimental X_{GE} versus la conversión global predicha X_{GP} los que se muestran en la Figura 25 considerando todos los experimentos y Figura 26 los experimentos realizados con monotamaño.

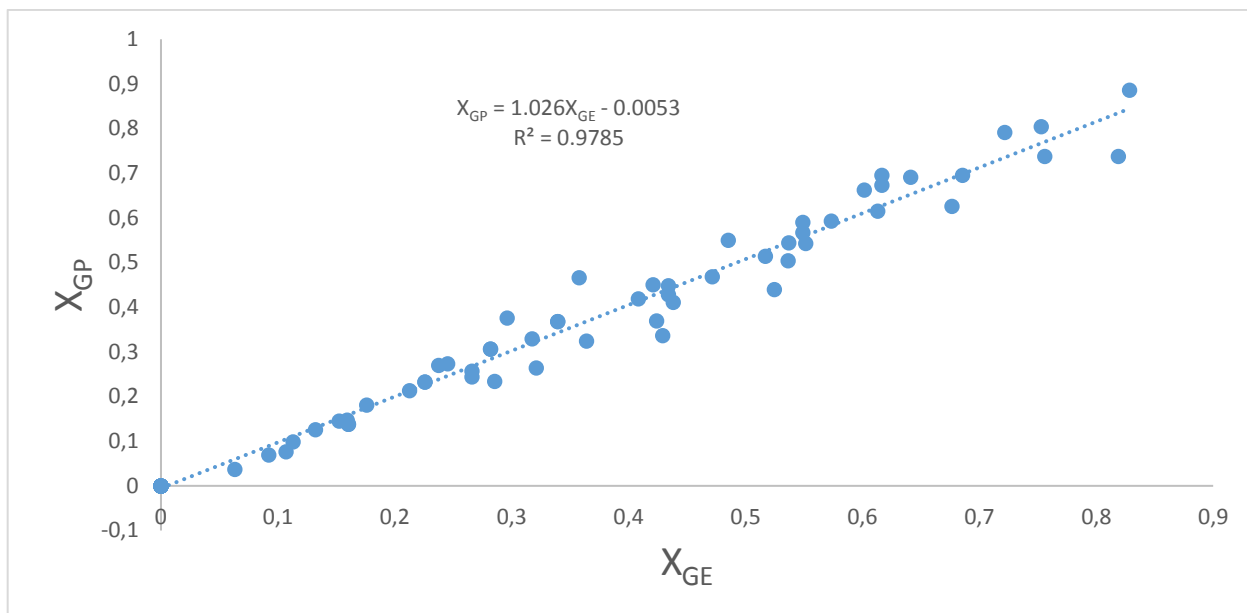


Figura 25. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para el sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-O_2$.

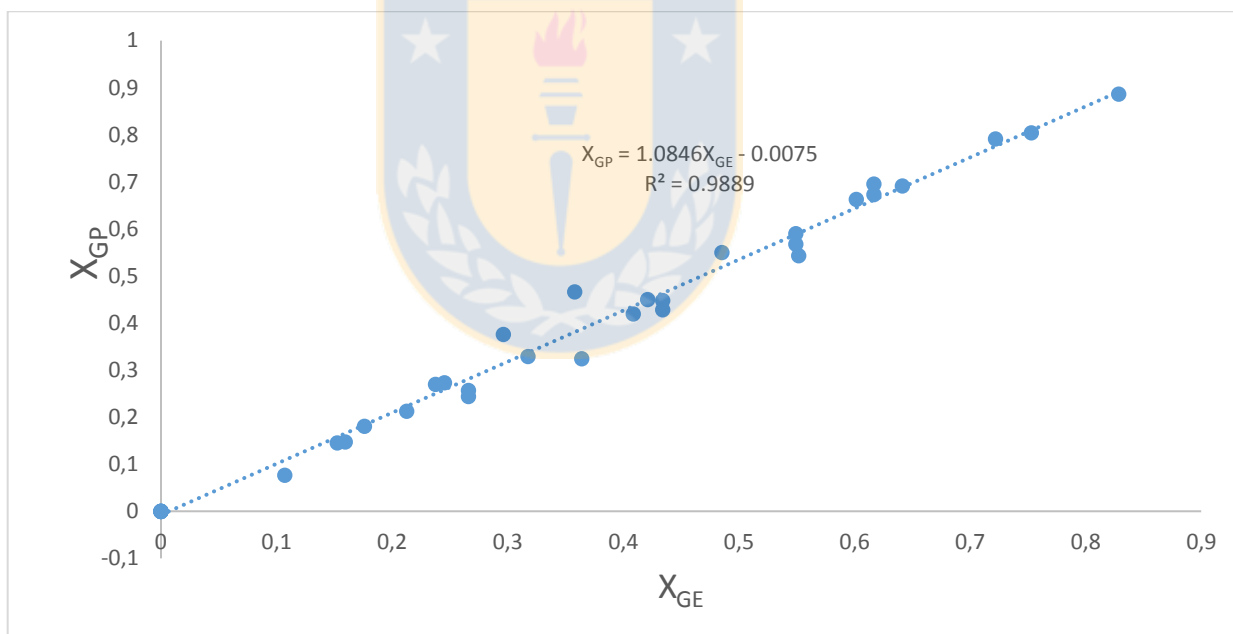


Figura 26. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para monotamaños para sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-O_2$.

Se puede apreciar una buena exactitud del modelo propuesto, la Figura 25 considera tanto las pruebas de monotamaño así como las hechas con un sistema multipartícula. En la Figura 26 es posible notar que la exactitud del modelo fue mejor para las pruebas realizadas con partículas monotamaño.

El error se calculó según la siguiente ecuación:

$$ER = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(X_{GP} - X_{GE})^2}{X_{GP}^2} \quad (56)$$

Así se obtuvo un error cuadrático medio relativo considerando todos los experimentos de 0.0247 lo que corrobora la exactitud del modelo.

4.3 Cinética de disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$

4.3.1 Efecto de la temperatura en disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$

El efecto de la temperatura en la disolución de la antimonita mineral fue evaluado en cuatro niveles correspondiente a 60, 70, 80 y 90°C. Los resultados obtenidos para este sistema se muestran en la Figura 27.

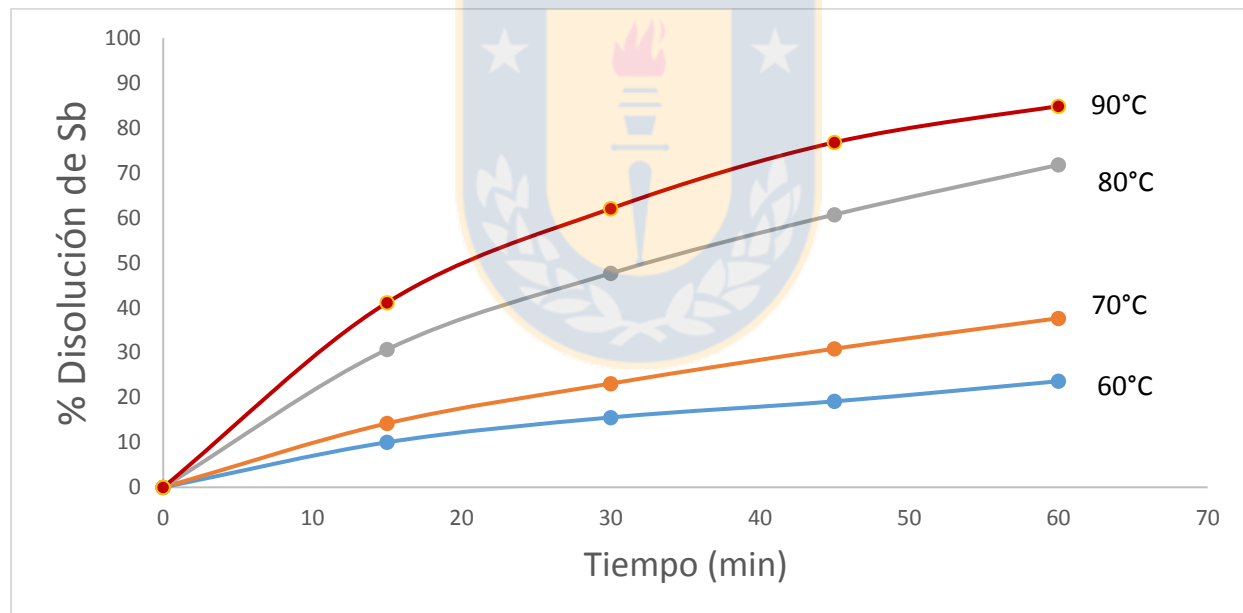


Figura 27. Efecto de la temperatura en disolución de Sb para $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$ desde 2g de mineral de antimonita tamaño 74/53 μm en 1L de solución. Condiciones: 3M H_2SO_4 , 2M NaCl, agitación de 550 rpm, N_2 1 L/min.

La Figura 27 indica el fuerte efecto que tuvo aumentar la temperatura para este sistema habiendo un 60% más de conversión para el experimento realizado a 90°C que en el realizado a 60°C a un tiempo de 60 minutos. En base a la información de la Figura 27 el modelo cinético que mejor representó los datos experimentales fue el modelo pseudohomogéneo de primer orden que se presenta a continuación.

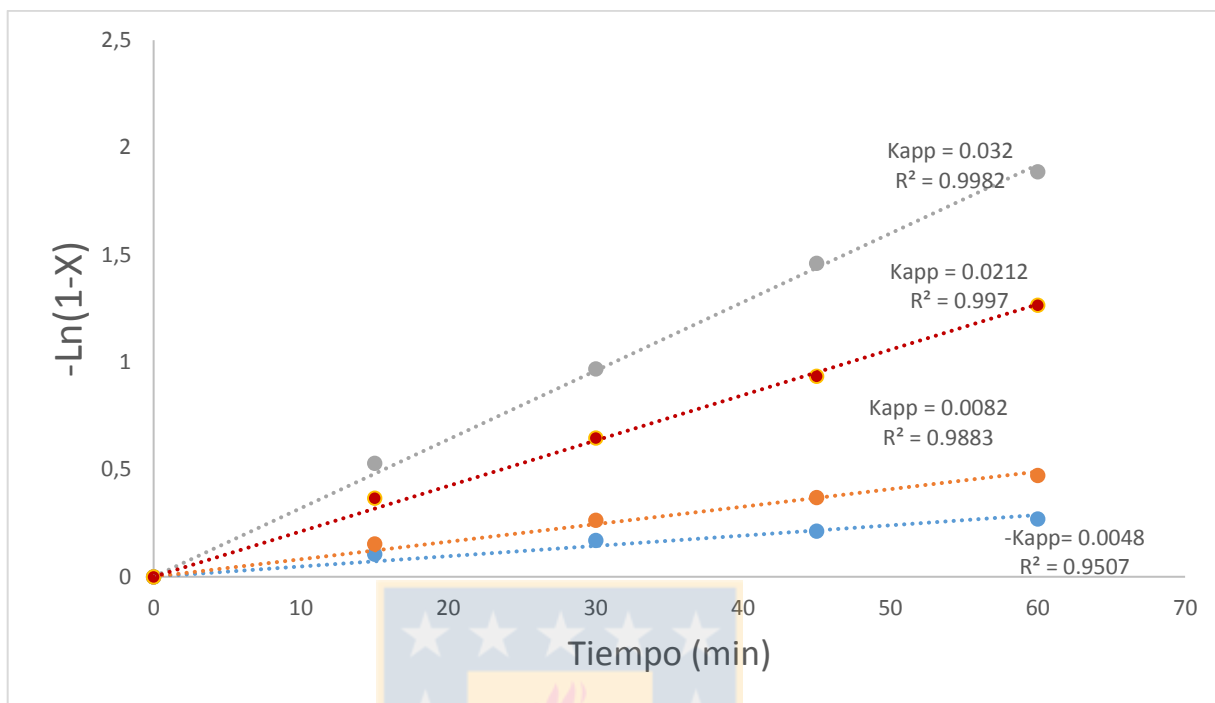


Figura 28. Modelo pseudohomogéneo de primero orden a diferentes temperaturas en para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$

En base a los datos de la Figura 28 se construyó un gráfico de Arrhenius el que se muestra en la Figura 29 a continuación.

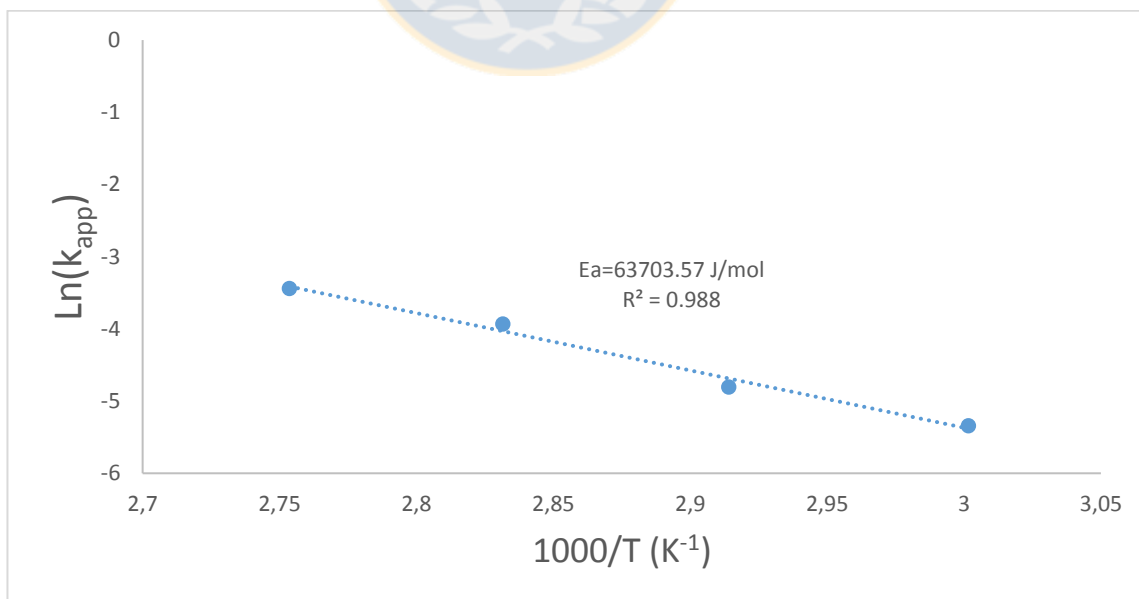


Figura 29. Gráfico de Arrhenius para disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$

En base a la información de la Figura 29 se obtuvo una energía de activación de 63703.57J/mol, este valor es típico de un control por reacción química.

4.3.2 Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$

Esta variable se estudió en tres niveles: 105/74, 74/53 y 53/37 μm . En la Figura 30 se muestran los resultados obtenidos para este sistema.

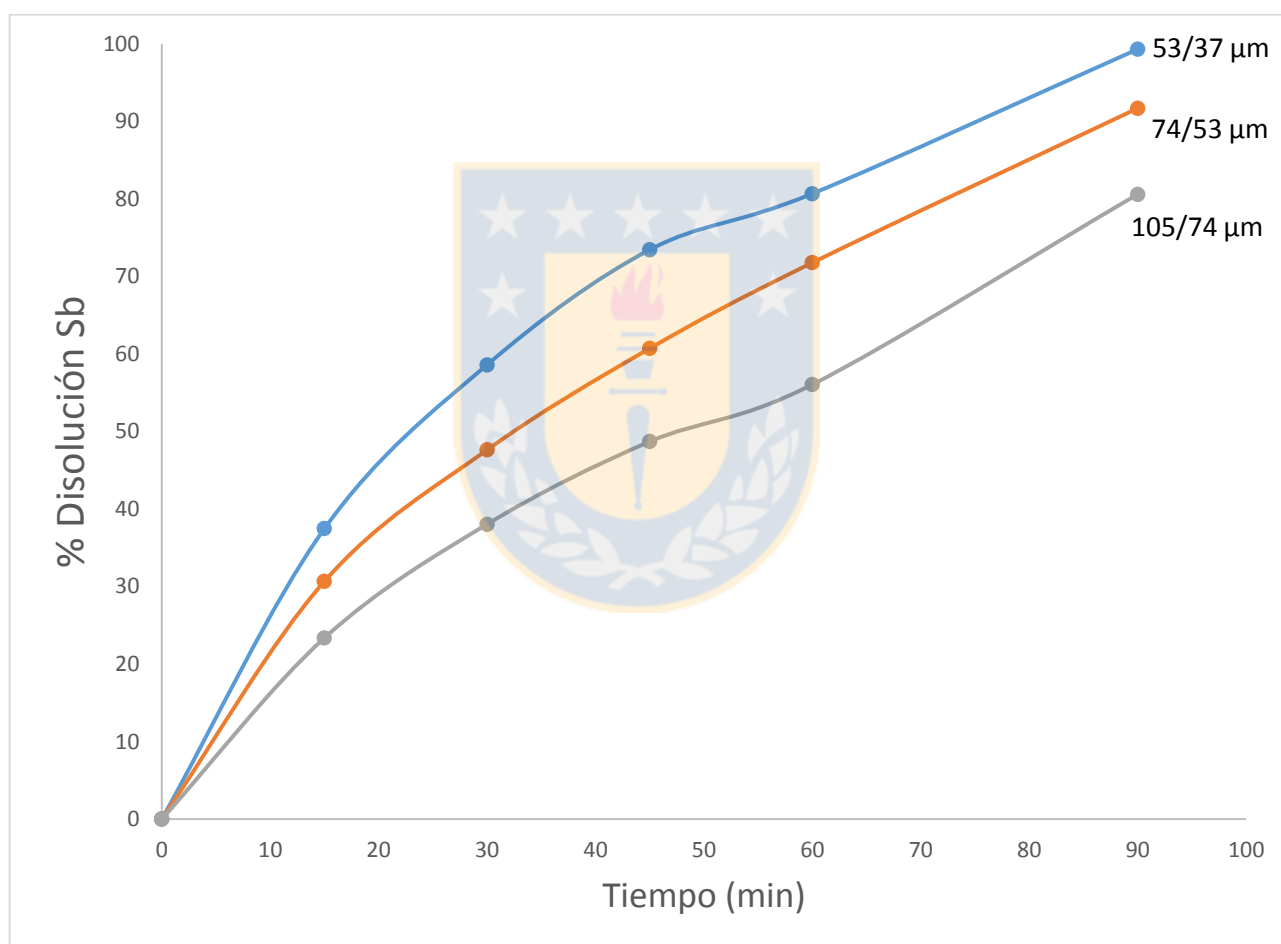


Figura 30. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$ desde 2g de mineral de antimonita en 1L de solución. Condiciones: 3.0M H_2SO_4 , 2M NaCl, $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm y flujo N_2 1L/min.

En la Figura 30 se puede apreciar claramente un efecto del tamaño de partícula en la disolución. La constante aparente k_{app} en función de $1/r_0$ se muestra a continuación.

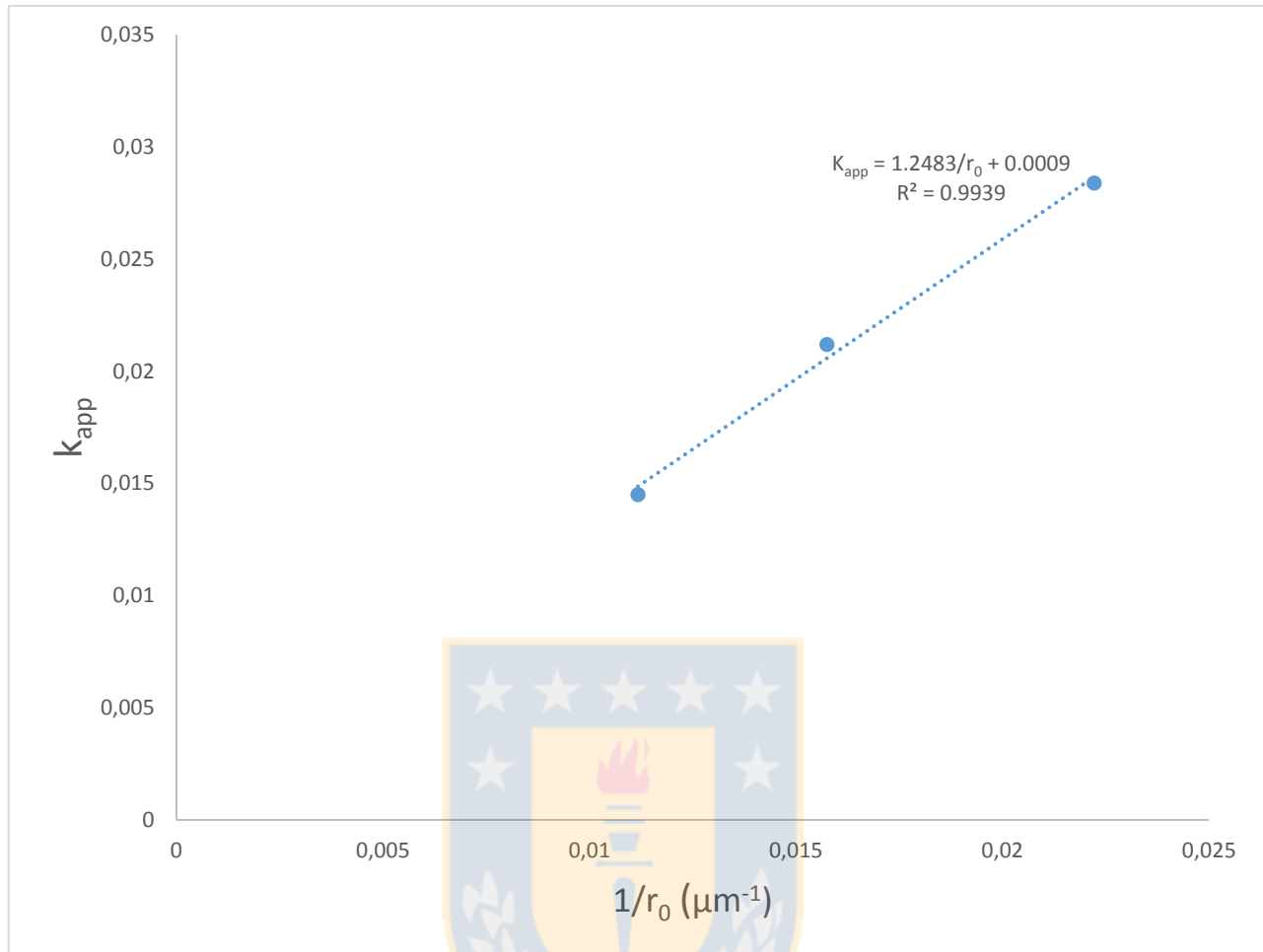


Figura 31. Constante aparente versus $1/r_0$ sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-N_2$.

En la Figura 31 se aprecia una dependencia lineal de la constante aparente en función de $1/r_0$, por lo que la dependencia de k_{app} en función de r_0 es cercana a r_0^{-1} .

4.3.3 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en disolución de Sb en sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-N_2$

Esta variable se estudió para el rango 0.75 a 3 M, con una concentración de cloruro de sodio de 2M, temperatura de 80°C, flujo de nitrógeno de 1 L/min y una agitación de 550 rpm. En la Figura 32 a continuación se indica los resultados obtenidos.

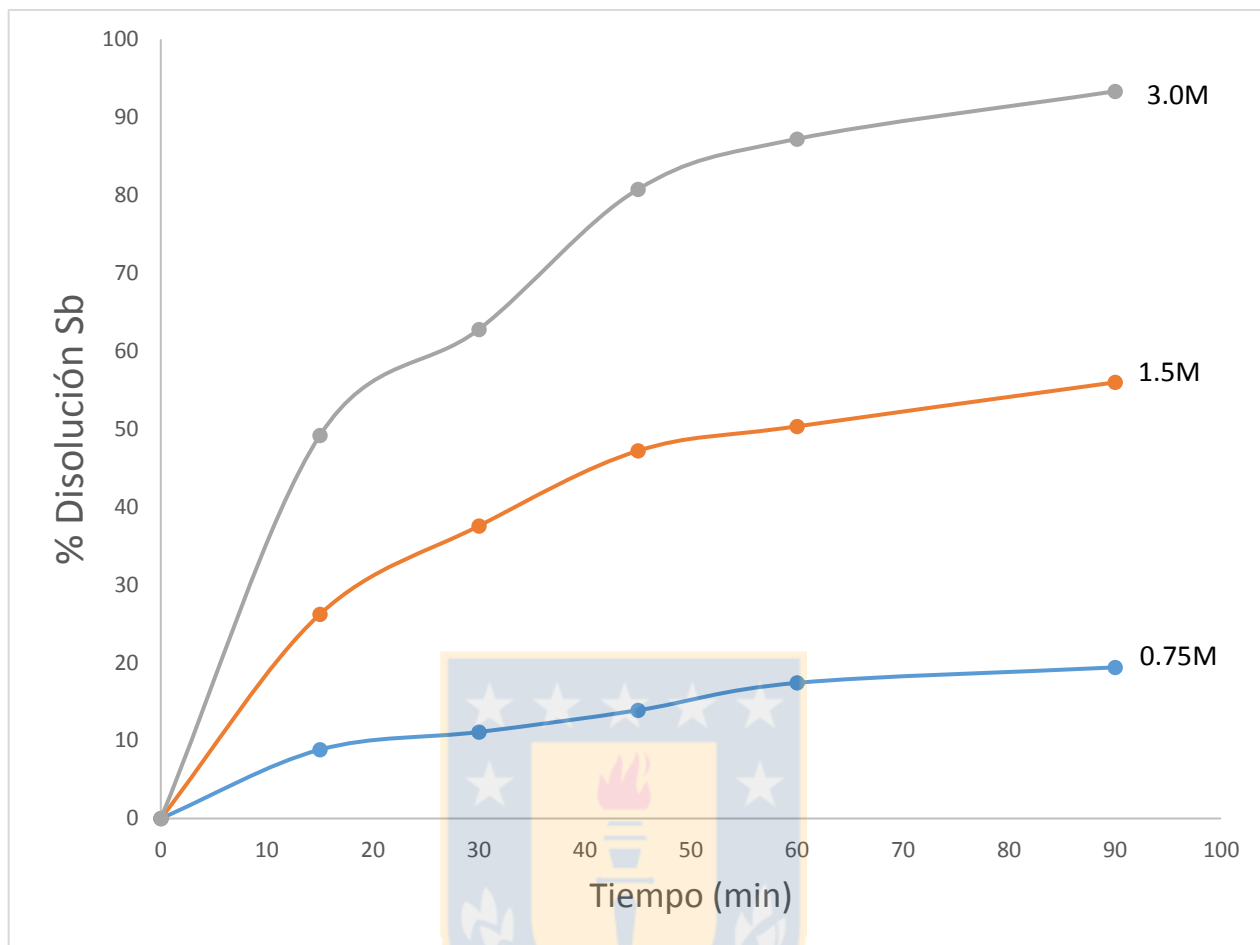


Figura 32. Efecto de $[H_2SO_4]$ en la disolución de antimonio para el sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl^- - N_2$ desde 1 g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones: 1g Sb_2S_3 , $[NaCl]=2M$, $T=80^\circ C$, agitación de 550 rpm y N_2 1 L/min

En la Figura 32, se puede notar claramente el efecto fuertemente favorable que tiene el aumento de la concentración de H_2SO_4 en la lixiviación de la antimonita.

4.3.4 Efecto de la concentración de NaCl en la disolución de Sb en sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl^- - N_2$

Para determinar el efecto que tiene la concentración de NaCl sobre la disolución de antimonita, se realizaron pruebas a $80^\circ C$, utilizando antimonita pura y tres concentraciones de NaCl. En la Figura 33 se muestran los resultados.

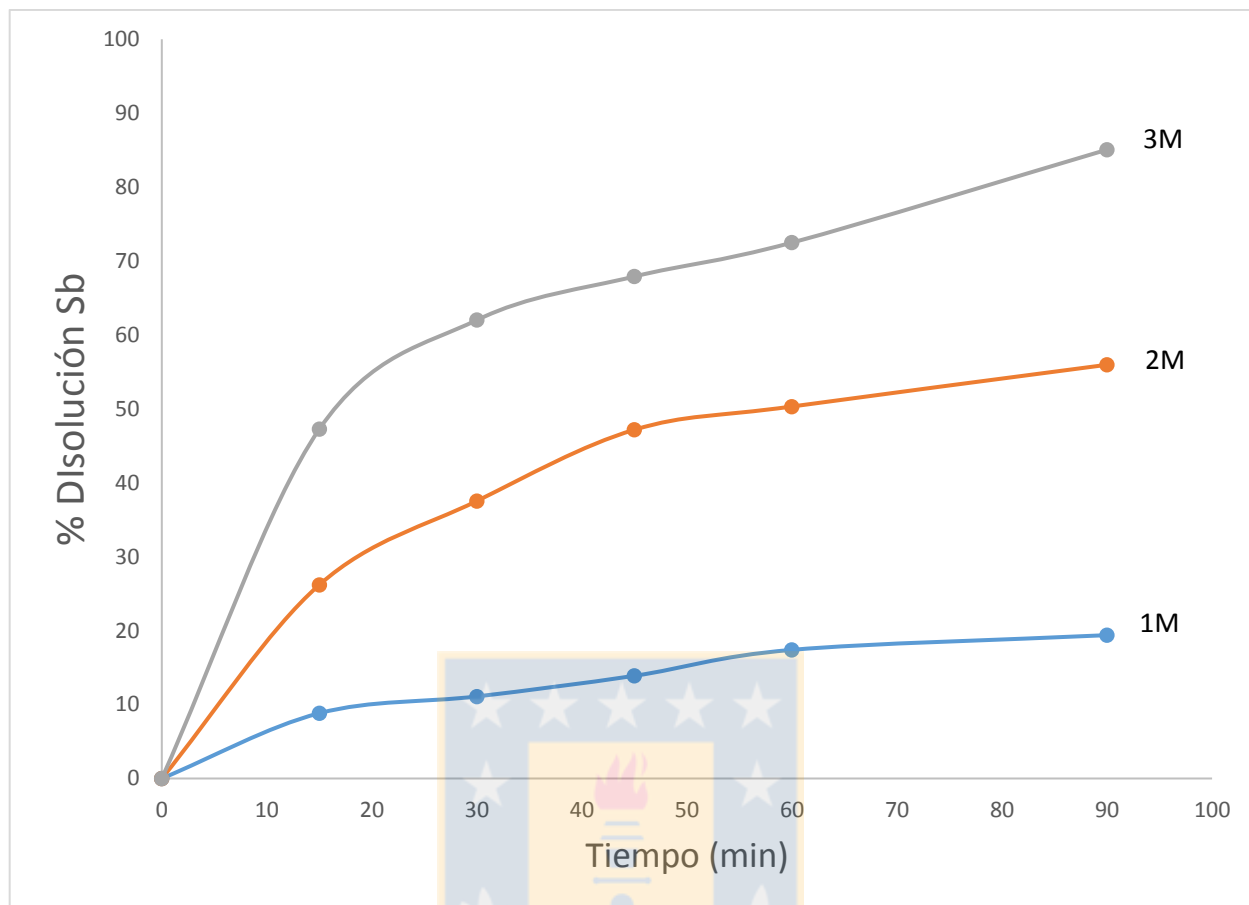


Figura 33. Efecto de [NaCl] en la disolución de Sb para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-N}_2$ desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones: 1.5 M H_2SO_4 , $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm, flujo de N_2 de 1 L/min

Es posible observar en la Figura 33, que la concentración de cloruro tiene un efecto muy importante en la rapidez de lixiviación para este sistema, observándose un efecto de una magnitud similar a la concentración de H_2SO_4 .

4.3.5 Análisis por DRX de los residuos sólidos de lixiviación en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2$

Se realizaron análisis por DRX y SEM para un residuo correspondiente a este sistema, donde se usó antimonita sintética, a 90 minutos, que se muestran en las figuras 34 y 35, respectivamente.

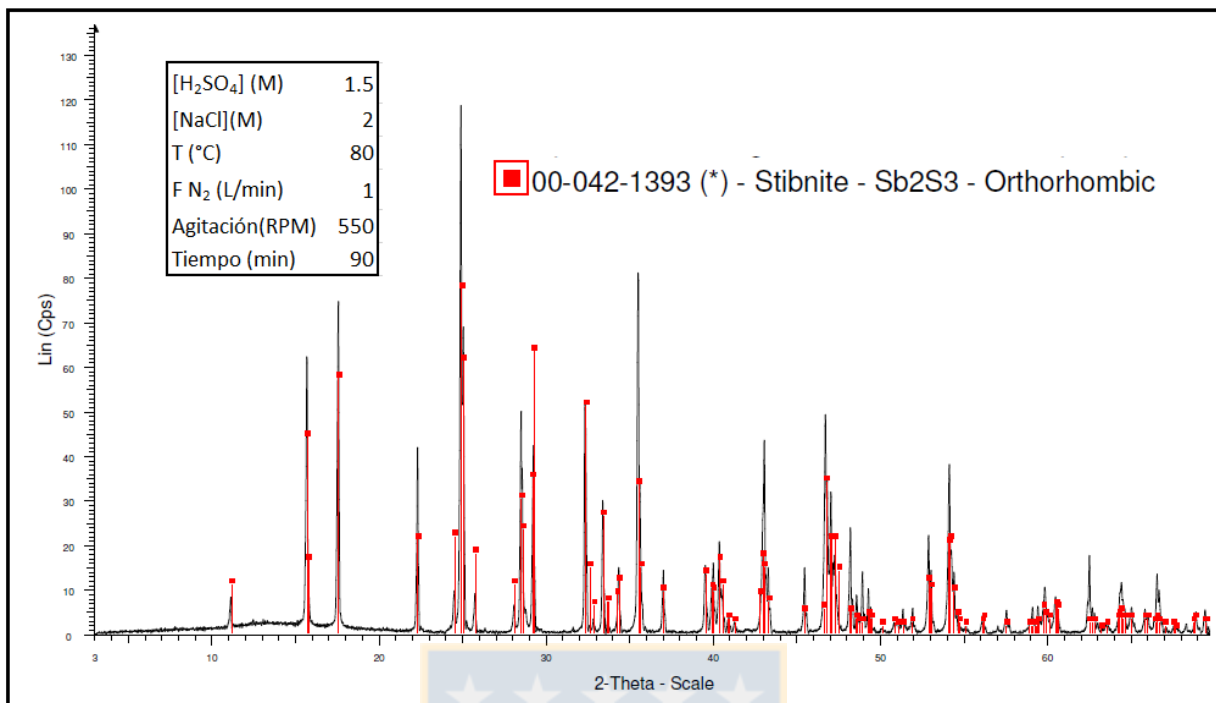


Figura 34. Difractograma del residuo de lixiviación de antimonita sintética a los 90 minutos para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$. Condiciones: 1.5M H_2SO_4 - 2M NaCl - 1L/min N_2

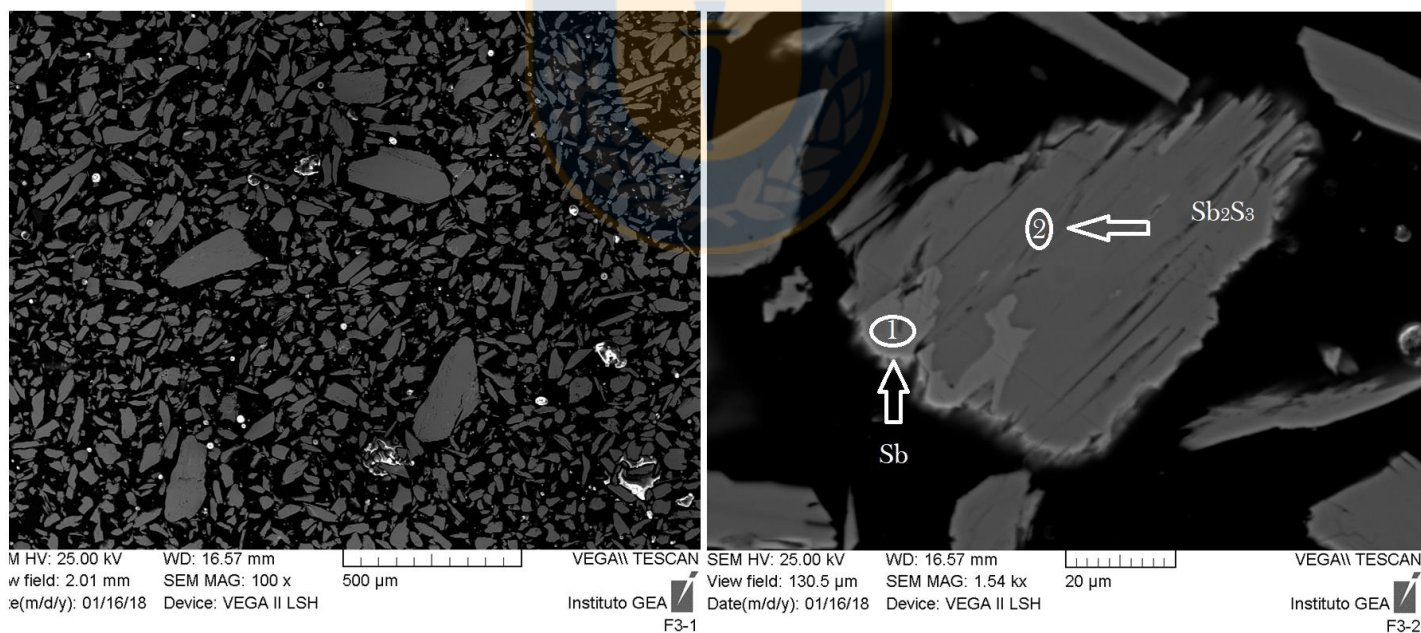
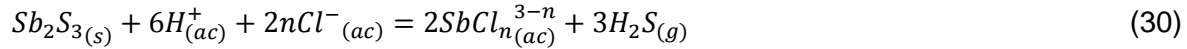


Figura 35. Imagen SEM y especies identificada mediante EDS para el residuo sólido de lixiviación (partículas en corte transversal) a los 90 minutos para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$. Condiciones 1g de antimonita sintética, 1.5M H_2SO_4 , 2M de NaCl , 80°C, N_2 1L/min.

La Figura 34 muestra que a los 90 minutos la única especie detectada mediante DRX es la antimonita, ahora bien, el análisis SEM-EDS (Figura 35) detectó también antimonio metálico. Debido

a que no existían condiciones lo suficientemente reductoras para hacer posible la formación de esta especie, su presencia sólo se puede explicar como un defecto de fabricación de la antimonita sintética. La reacción que se propone para este sistema es la 30.



4.3.6 Modelo cinético para la disolución de antimonita en sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl^- -N_2$

En este sistema también se realizaron pruebas para el efecto de la concentración de H_2SO_4 y el efecto del $NaCl$ utilizando partículas con un rango de tamaños por lo que se debió ajustar el modelo cinético mediante análisis numérico trabajando en función de la fracción convertida como se indicó para el sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl^- -O_2$.

El modelo obtenido para este sistema se presenta a continuación:

$$-\ln(1 - X) = k_0(H_2SO_4)^a(NaCl)^b(r_0)^c e^{-Ea/RT} t \quad (57)$$

$$k_0 = 77261859.0566$$

$$a = 1.8866$$

$$b = 2.3061$$

$$c = -0.9498$$

$$Ea = 63703.5725 \text{ J/mol}$$

$$R = 8.314472 \text{ J/mol} * K$$

Para evaluar la exactitud del modelo se construyó un gráfico de conversión global experimental X_{GE} versus conversión global predicha X_{GP} el cuál se muestra a continuación en la Figura 36 considerando tanto las pruebas de monotamaño así como las hechas con un sistema multipartícula. La exactitud considerando el modelo aplicado sólo a las pruebas hechas a un monotamaño se muestra a continuación en la Figura 37.

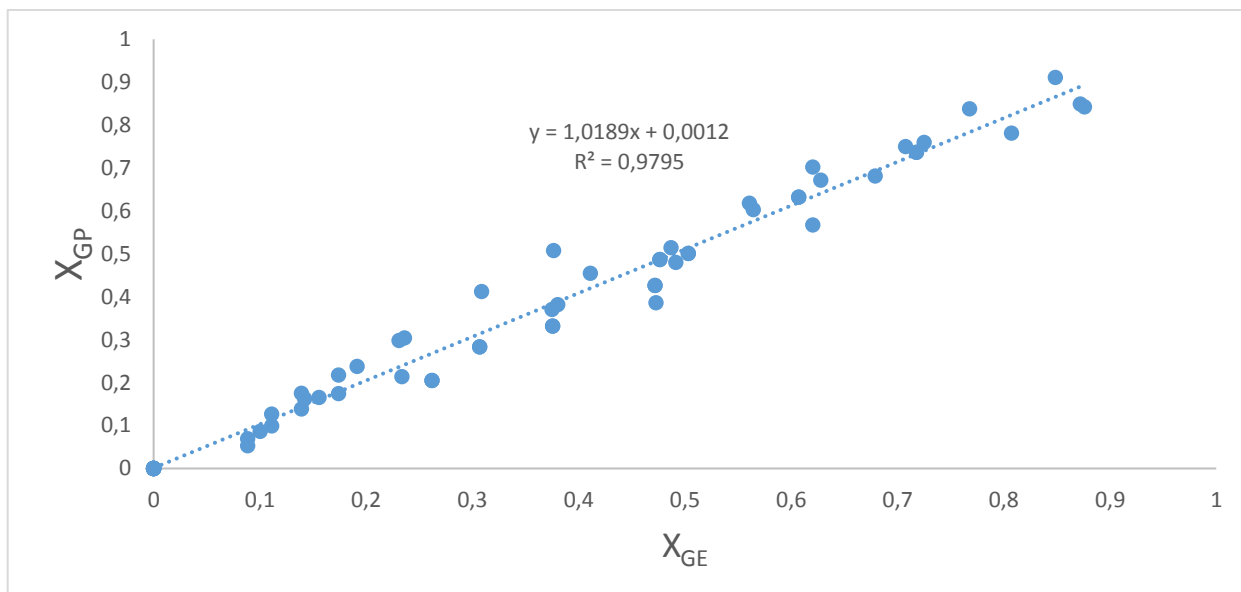


Figura 36. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-N_2$.

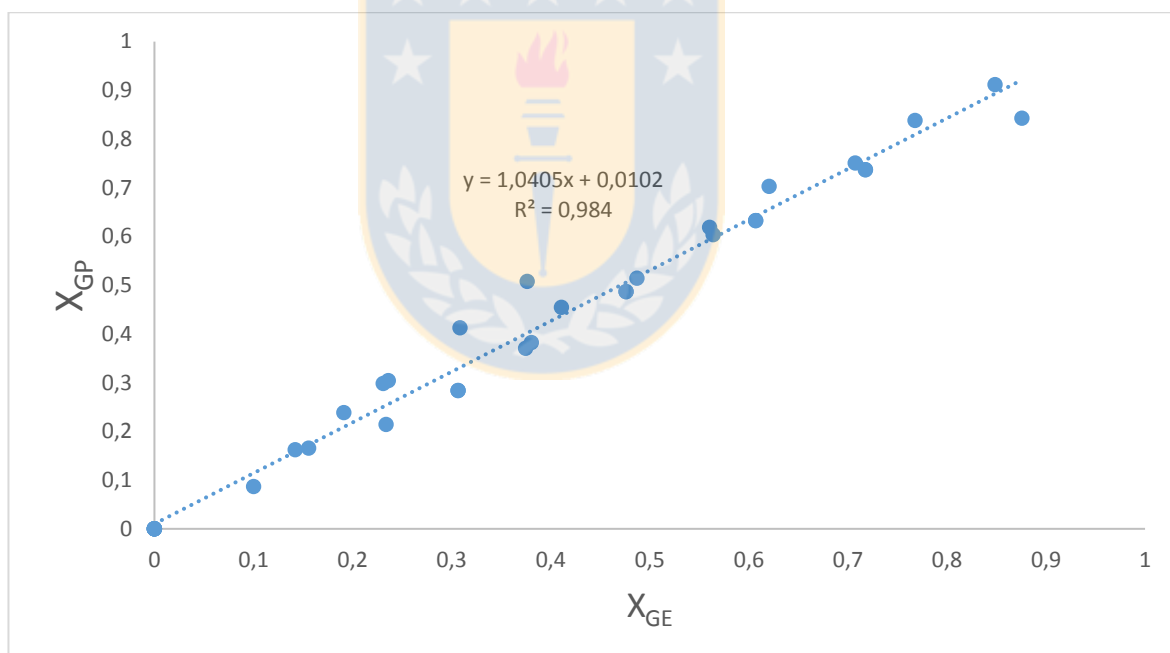


Figura 37. Conversión global experimental versus conversión global predicha por el modelo para monotamaño en sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-N_2$.

Se puede apreciar una buena exactitud del modelo propuesto, la Figura 36. Ahora la Figura 37 muestra que la exactitud del modelo fue mejor para las pruebas realizadas con partículas monotamaño al igual que para el sistema anterior.

El error se calculó según la siguiente ecuación:

$$ER = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(X_{GP} - X_{GE})^2}{X_{GP}^2} \quad (56)$$

Así se obtuvo un error cuadrático medio considerando todos los experimentos de 0.0246 lo que corrobora la exactitud del modelo.

4.4 Cinética de disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$

4.4.1 Efecto de la temperatura en la disolución de antimonita en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$

En este sistema se evaluó el efecto de la temperatura a 60, 70 y 90°C, los resultados se muestran en la siguiente figura.

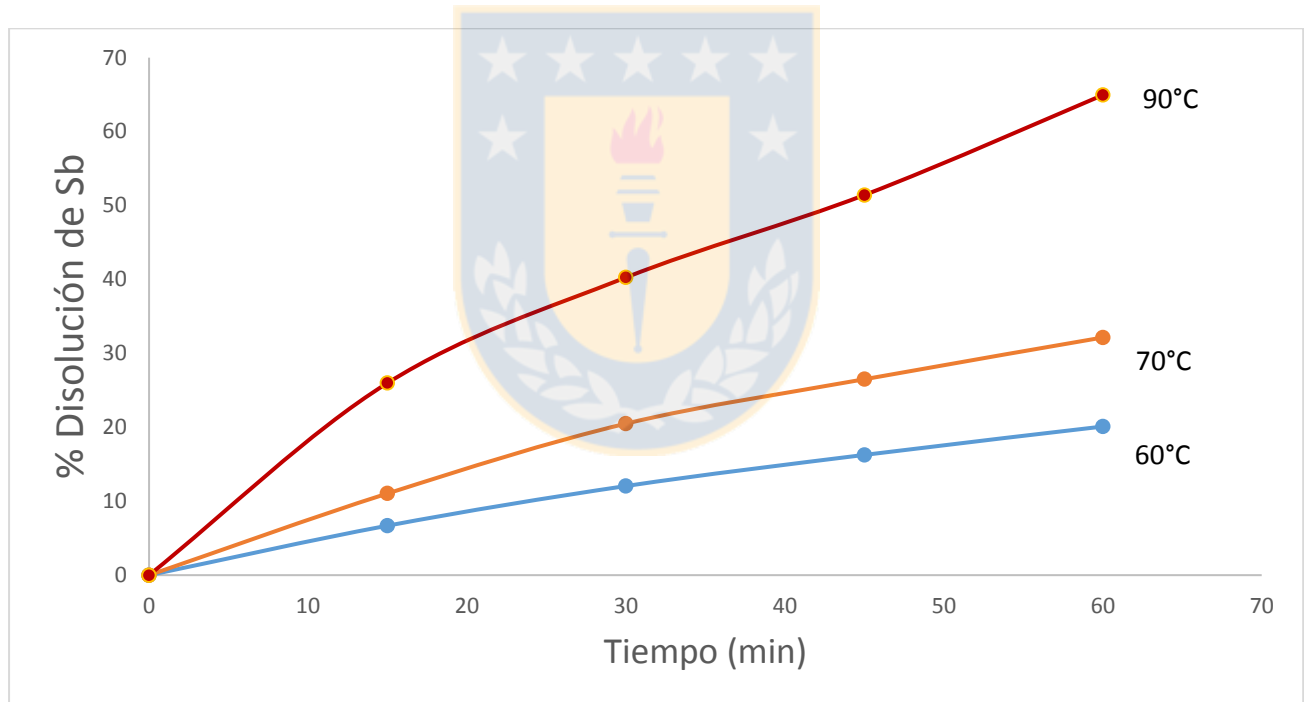


Figura 38. Efecto de la temperatura en la disolución de Sb para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ desde 2g de antimonita mineral tamaño 74/53 μm en 1L de solución. Condiciones: 1.5 M H_2SO_4 , 1M NaCl, 0.1M Fe^{3+} , agitación de 550 rpm, flujo de O_2 de 1 L/min

El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales de la Figura 38 es el pseudohomgéneo de primer orden el que se presenta a continuación junto con el gráfico de Arrhenius correspondiente

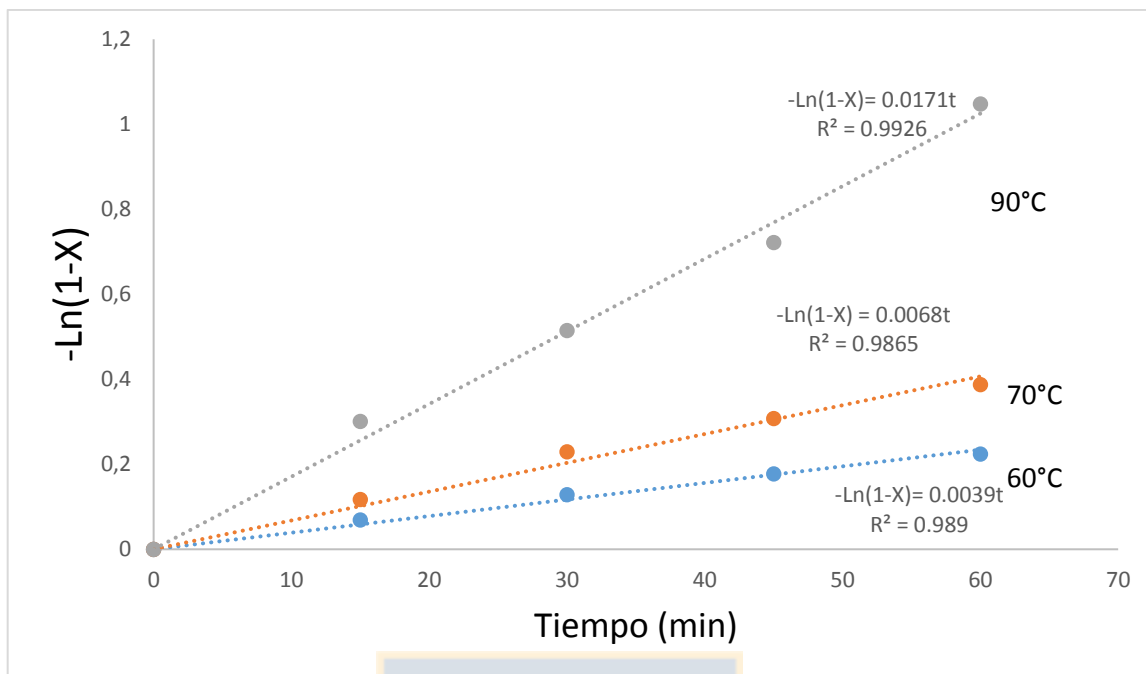


Figura 39. Modelo pseudohomogéneo de primer orden a diferentes temperaturas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$

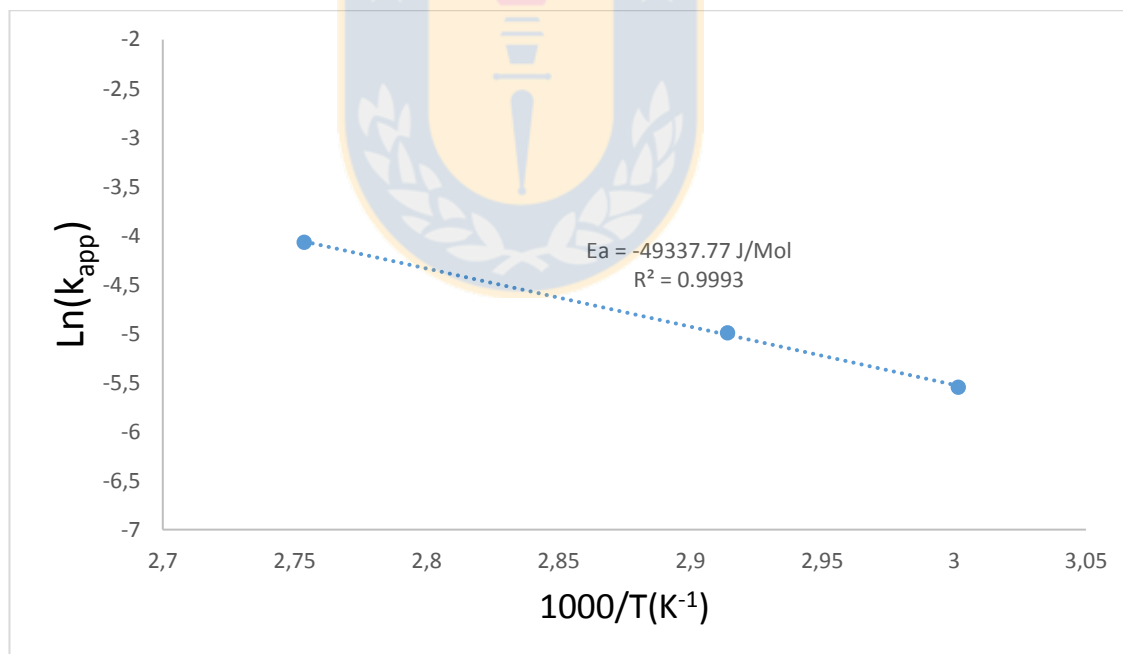


Figura 40. Gráfico de Arrhenius para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$.

Para este sistema se obtuvo una energía de activación de 49337.77 J/mol, la menor de los sistemas estudiados en el presente informe, además este valor es típico de un control por reacción química

4.4.2 Efecto del tamaño de partícula en la cinética de disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$

El efecto del tamaño de partícula se evaluó usando tres mono-tamaños, 105/74, 74/53 y 53/37 μm . Los resultados obtenidos se observan a continuación.

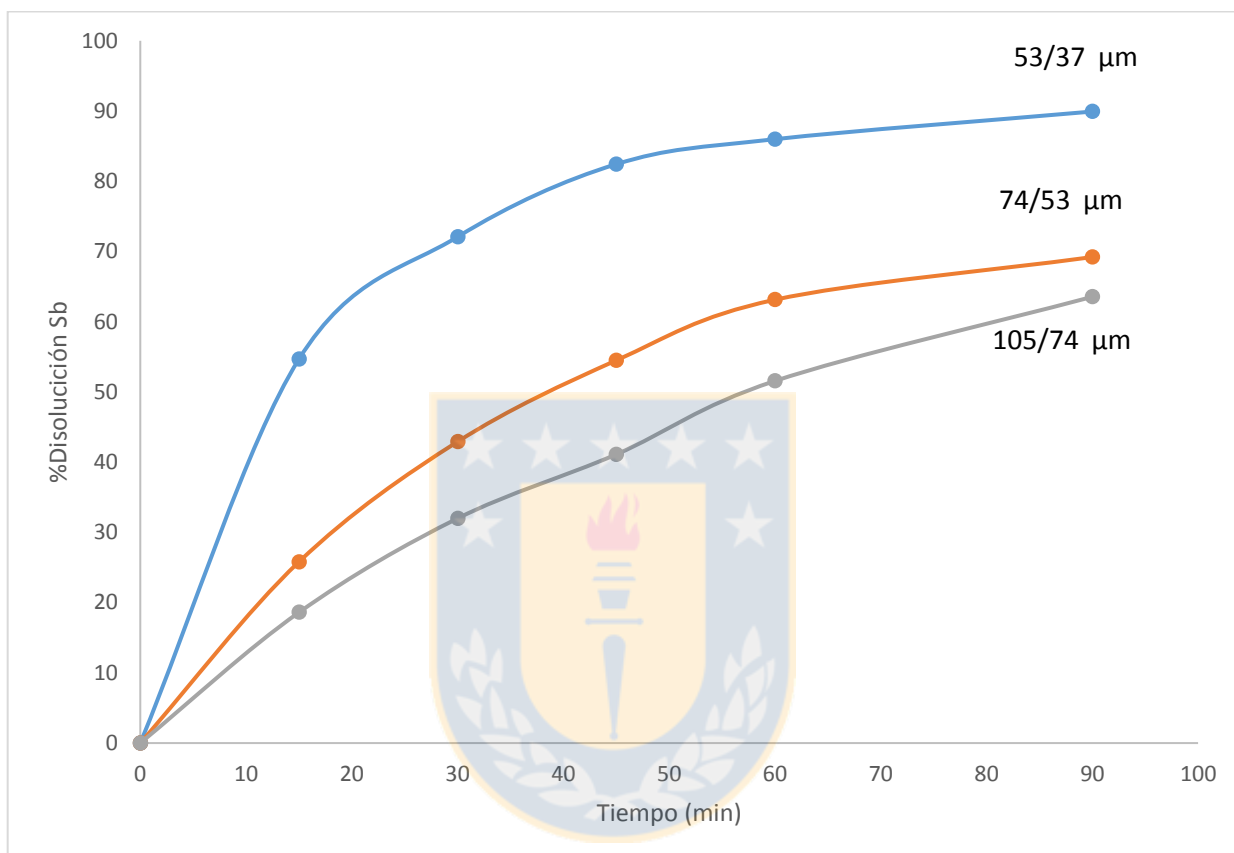


Figura 41. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ desde 2g de mineral de antimonita en 1L de solución. Condiciones: 1.5M H_2SO_4 , 1M NaCl, 0.1M Fe^{3+} , T=80°C, agitación de 550 rpm y flujo O_2 1L/min

En la Figura 41 se puede observar que el tamaño de partícula tuvo un efecto mucho más significativo que para los otros dos sistemas estudiados anteriormente, ya que el experimento hecho con 53/37 μm muestra una velocidad de reacción muy superior en comparación con los experimentos que se hicieron a 74/53 y 105/74 μm , además los dos últimos no tuvieron una diferencia significativa en su conversión. Los modelos que mejor se ajustaron se presenta a continuación en las figuras 42 y 43.

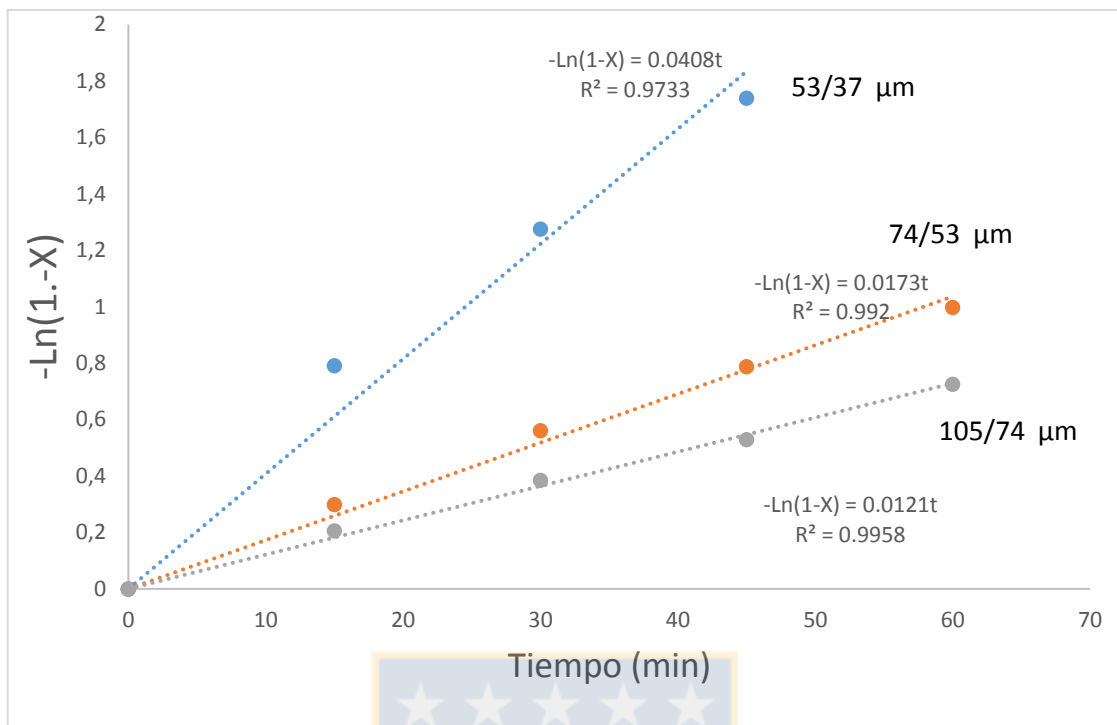


Figura 42. Modelo pseudohomogéneo de primer orden a diferentes tamaños de partículas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$.

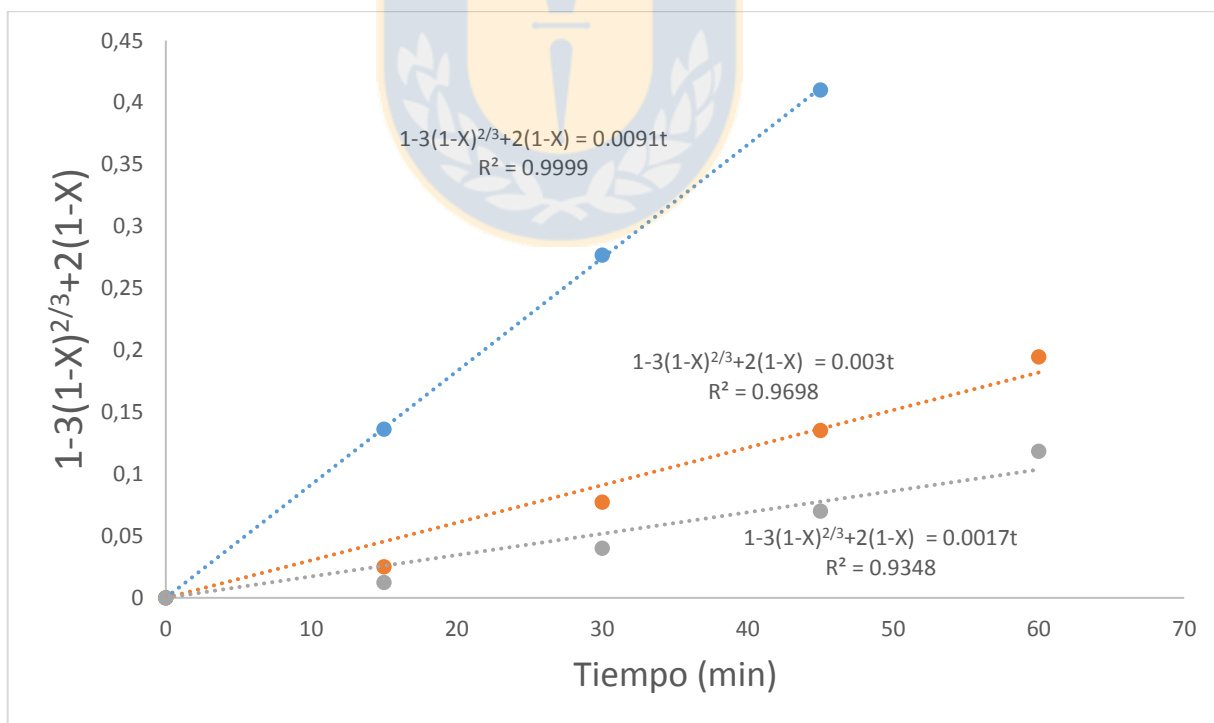


Figura 43. Modelo de control por difusión a través de capa de producto poroso a diferentes tamaños de partículas para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$.

En base a las figuras 42 y 43 se obtiene que el modelo que mejor se ajusta a los experimentos con tamaños 74/53 y 105/74 μm fue el pseudohomogéneo de primer orden, mientras que para 105/74 μm fue el modelo de control por difusión a través de capa de producto sólido poroso.

4.4.3 Efecto de la concentración de Fe^{3+} en la disolución de Sb

En un inicio, el estudio de la adición de este oxidante se justifica ya que el ion férrico tiene un potencial de reducción suficiente para oxidar la antimonita junto con haberse investigado en medio con ácido clorhídrico, Los resultados obtenidos se observan en la Figura 44.

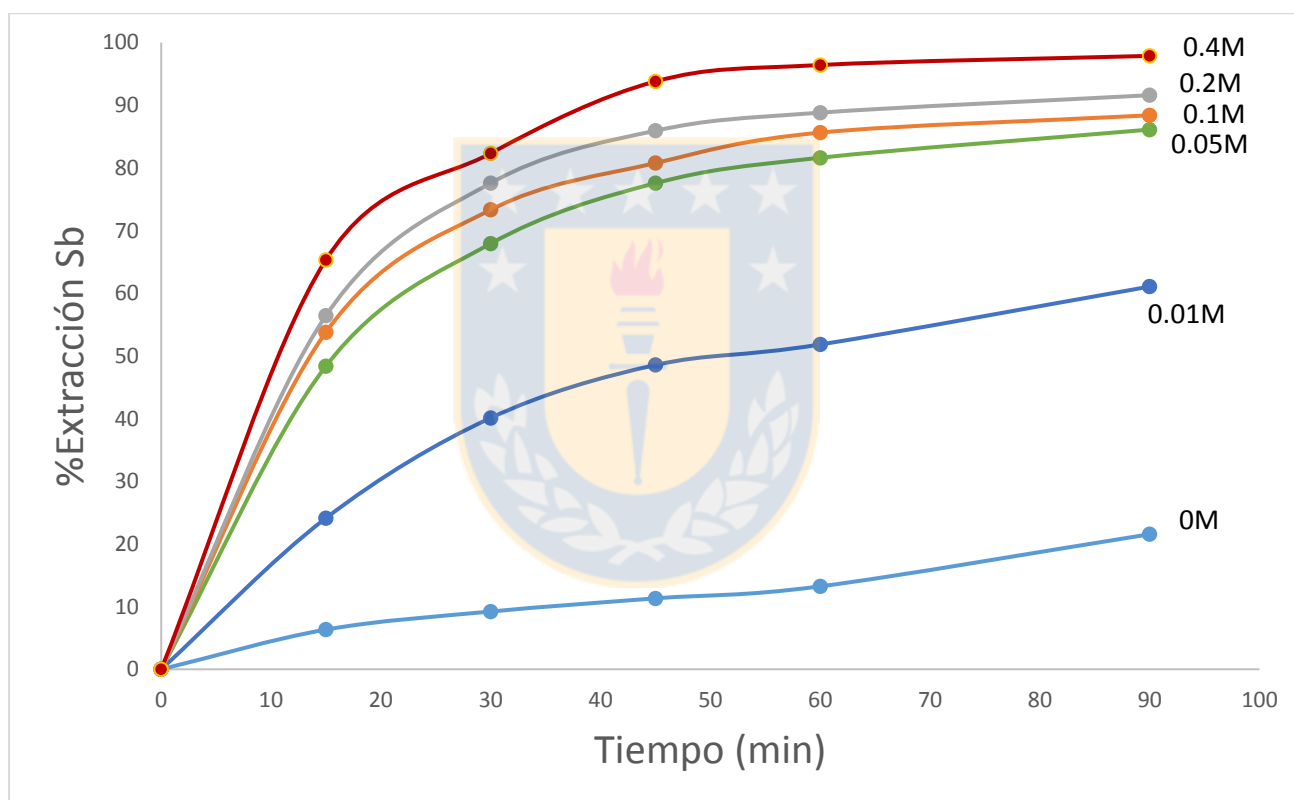
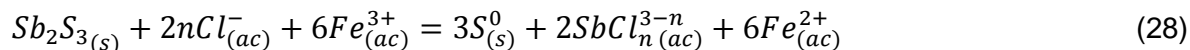


Figura 44. Efecto de la concentración de Fe^{3+} en disolución de Sb desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones 1.5 M H_2SO_4 , 1M NaCl $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm, O_2 1 L/min.

En la Figura 44, se puede apreciar un muy significativo efecto del ion Fe^{3+} , con una concentración de 0.05M mejora en aproximadamente 65 puntos porcentuales la conversión a los 90 min en comparación con el sistema que sólo tiene oxígeno como agente oxidante.

También se hace notar que sobre 0.05M la cinética mejora muy tenuemente al duplicar la concentración de férrico, mientras que al usar una concentración de 0.01M hubo una gran diferencia

a los otros casos estudiados. Esto puede deberse a que una concentración de 0.01 M de férrico corresponde solo a 56.6% de la cantidad estequiométrica necesaria según la reacción (28).



4.4.4 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la cinética de disolución de Sb para sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-O_2-Fe^{3+}$

El estudio de esta variable se realizó en tres niveles, 0.75, 1.5 y 3M y los resultados se muestran a continuación.

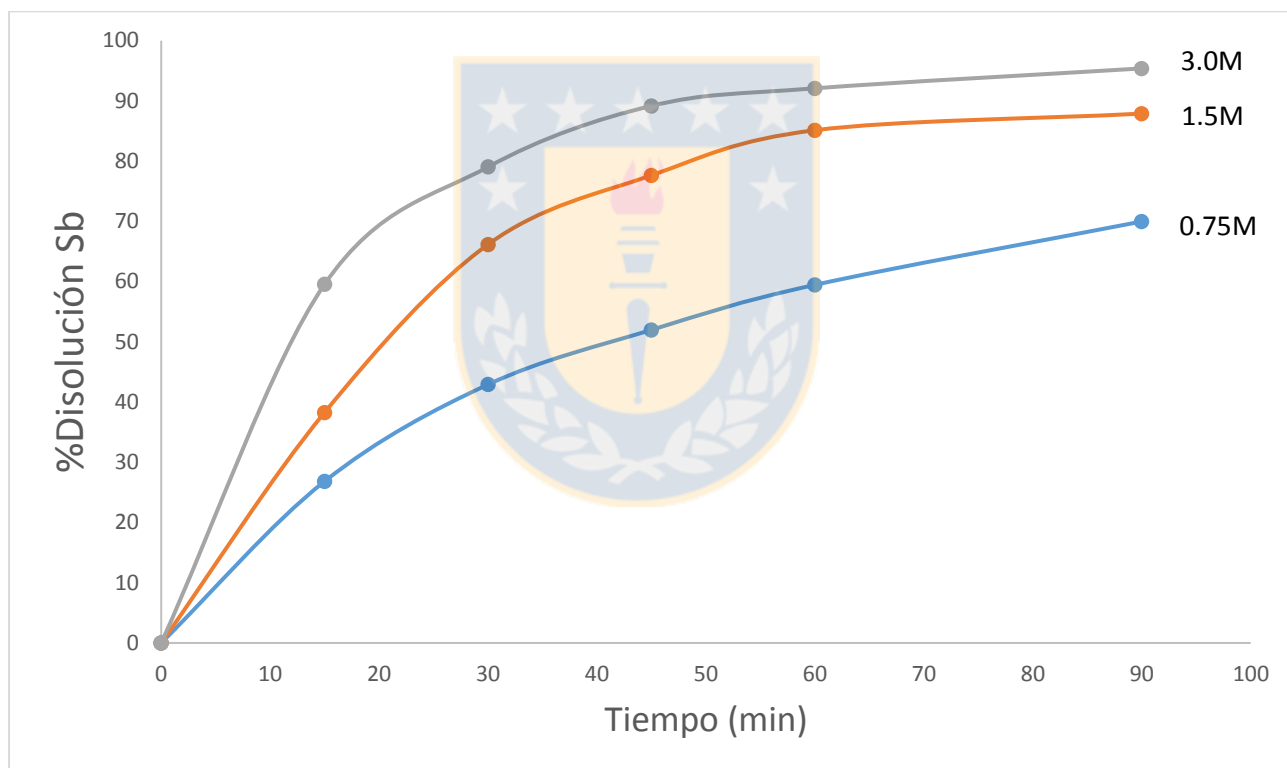


Figura 45. Efecto de $[H_2SO_4]$ en disolución de Sb para sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-O_2-Fe^{3+}$ desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones: 1M NaCl, 0.1M Fe^{3+} , $T=80^\circ C$, agitación de 550 rpm y flujo O_2 1L/min

Se puede apreciar en la Figura 45 que la concentración de H_2SO_4 tuvo un claro efecto favorable en la disolución de antimonio, pero este efecto no es tan significativo como para los otros sistemas.

4.4.5 Efecto de la concentración de NaCl en la cinética de disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$

El estudio del efecto de esta variable se realizó a concentraciones de NaCl de 1 y 2M, así como también un experimento con ausencia de NaCl. Los resultados se muestran a continuación.

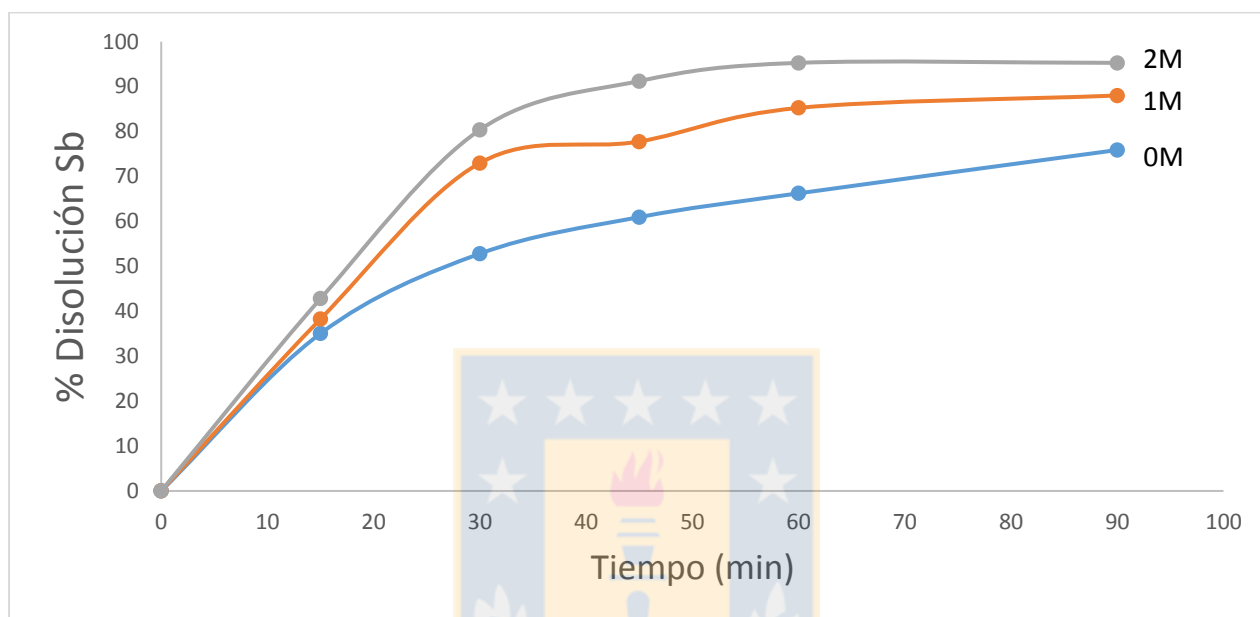


Figura 46. Efecto de [NaCl] en la disolución de Sb para sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ desde 1g de antimonita sintética en 1L de solución. Condiciones: 1.5M H_2SO_4 , 0.1M Fe^{3+} , $T=80^\circ\text{C}$, agitación de 550 rpm y flujo O_2 1L/min.

En la Figura 46 se puede apreciar que la presencia de NaCl al comienzo tiene un leve efecto en la disolución de la antimonita, pero a los 30 minutos esa diferencia se acrecienta para los experimentos que contenían NaCl, esto puede deberse a que la presencia del ion cloruro tiene un efecto sobre la morfología de la capa azufre elemental que podría formarse sobre las partículas, haciéndola más porosa.

4.4.6 Análisis de los residuos sólidos de lixiviación en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$

Para poder identificar productos de reacción sólidos que se formaron durante la lixiviación de antimonita pura se realizaron dos experimentos en régimen batch, a tiempos de 15 y 90 minutos en las mismas condiciones de 0.1M de Fe^{3+} , 1.5M de H_2SO_4 , 1M NaCl, 80°C , 550 rpm y 1 L/min de oxígeno. Los resultados se pueden ver en el difractograma de las figuras 47 y 48 respectivamente.

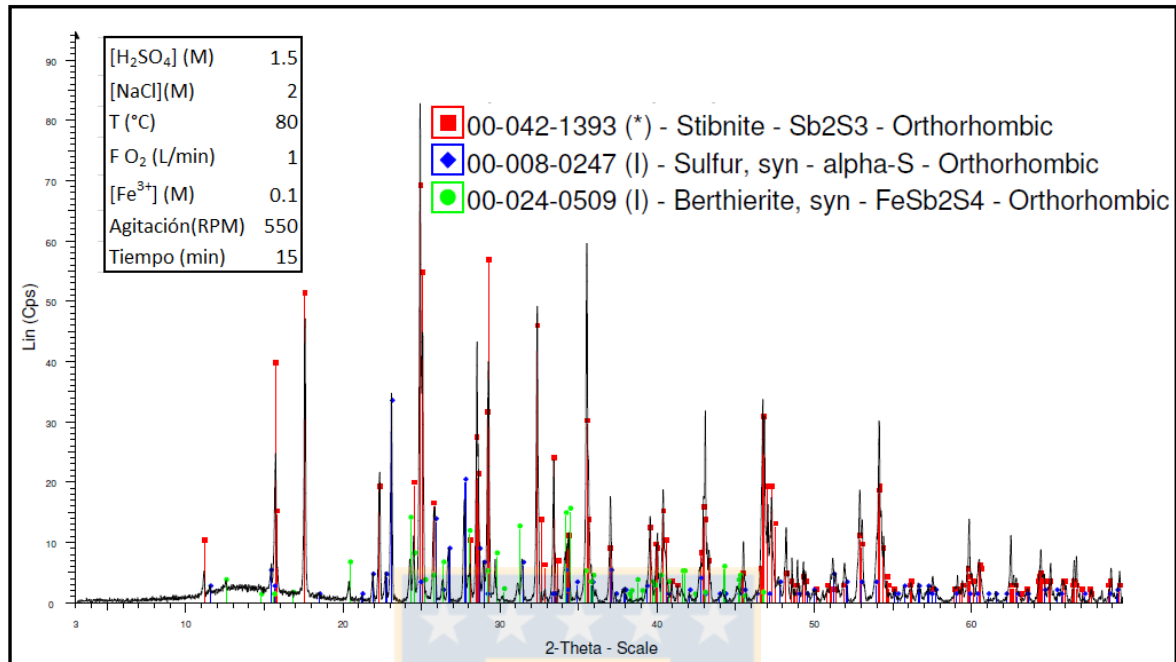


Figura 47. Difractograma del residuo de lixiviación sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ a los 15 minutos.

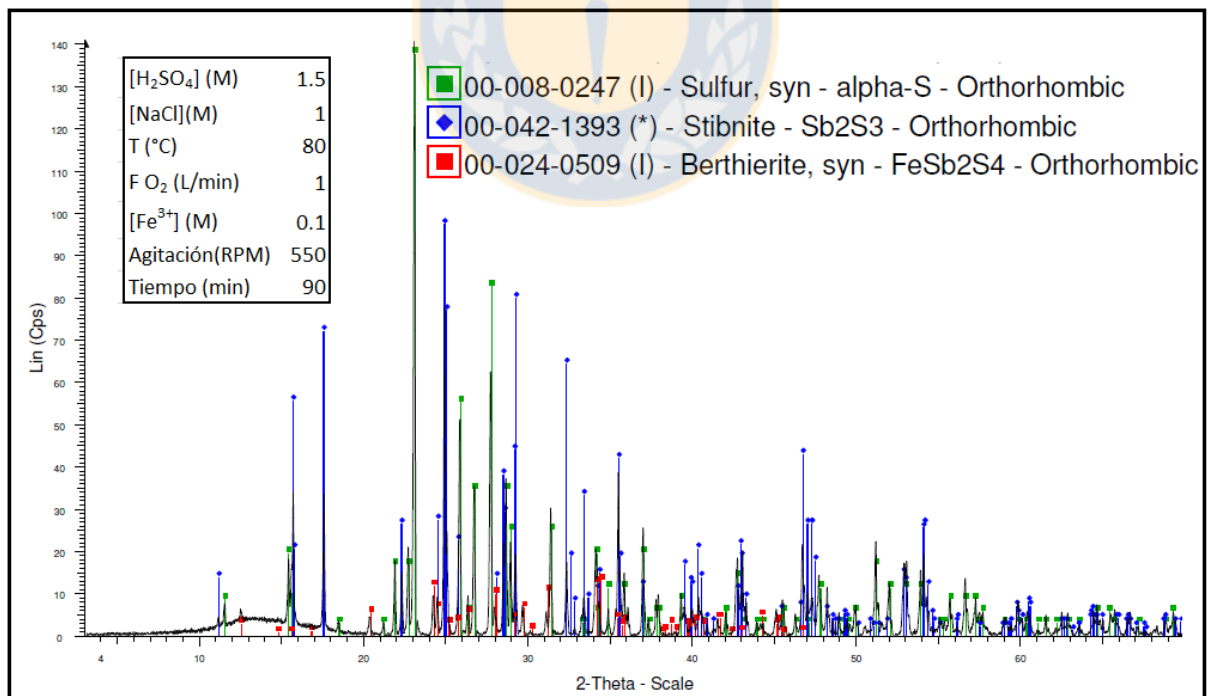
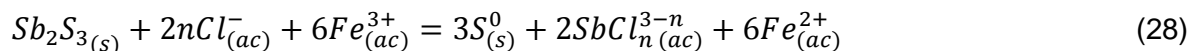


Figura 48. Difractograma del residuo de lixiviación sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ a los 90 minutos.

Se puede apreciar que a los 15 minutos (Figura 47) se detectó claramente antimonita y azufre elemental. Para los 90 minutos (Figura 48) se detectó claramente los mismos compuestos, pero con un fuerte descenso en la intensidad de las líneas de antimonita y una fuerte alza en los del azufre elemental. La principal reacción que se plantea para este sistema es (28). En ambos difractogramas aparece berthierite, pero se duda de la existencia de esta especie ya que es la única señal que está desplazada a la izquierda respecto la base de datos, por lo que podría tratarse de una especie no encontrada en dicha base de datos del software utilizado.



Una imagen SEM de las partículas reaccionadas se ve en la Figura 49. Realizada a 1.5M de H_2SO_4 , 1M NaCl, $80^\circ C$ y 2g de mineral de antimonita con tamaño de partícula inicial 74/53 μm y en la Figura 50 se muestra un análisis EDS para un borde de partícula reaccionada, y la Figura 51 muestra el análisis EDS en un punto central de la partícula reaccionada.

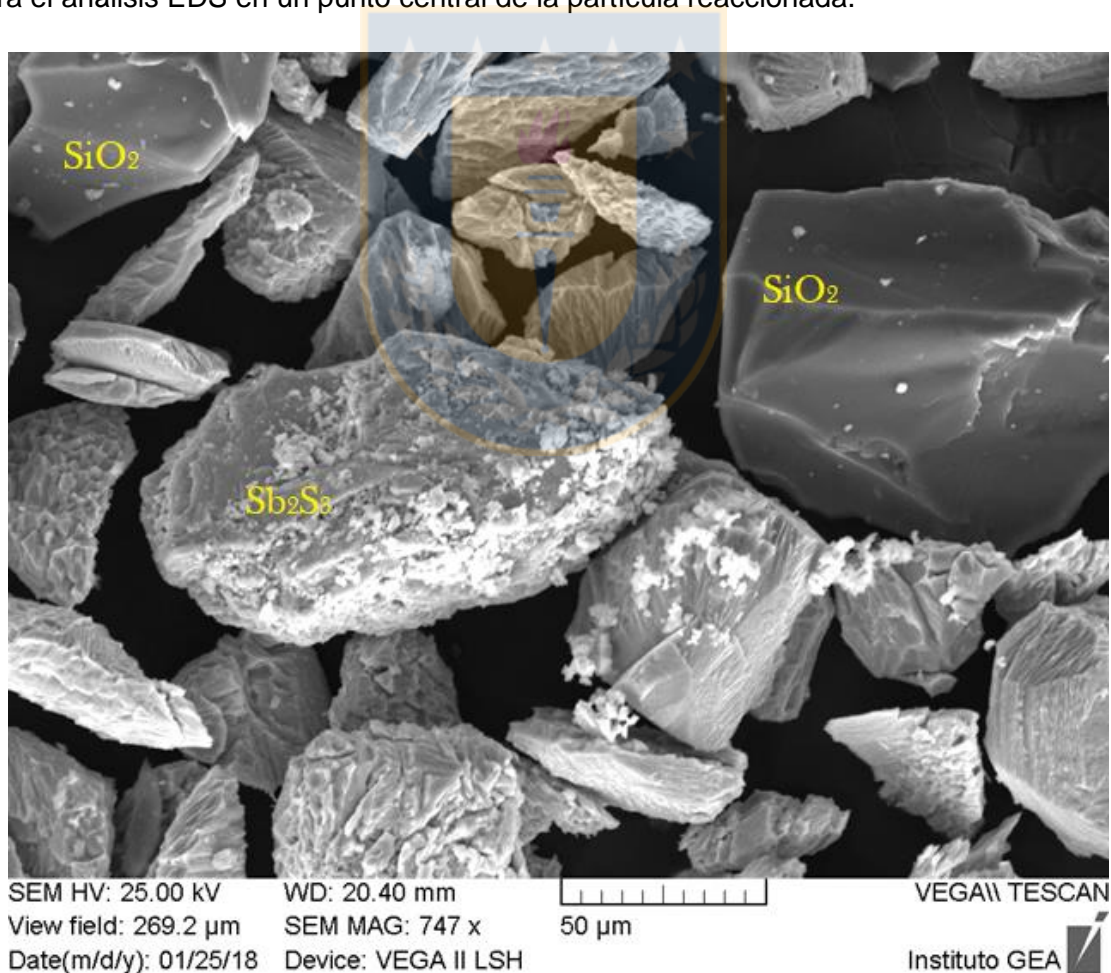


Figura 49. Imagen SEM para mineral de antimonita reaccionado a 90 min en el sistema $Sb_2S_3-H_2SO_4-Cl-O_2-Fe^{3+}$. Condiciones 1.5M de H_2SO_4 , 1M de NaCl, $80^\circ C$, 2g de mineral de antimonita.

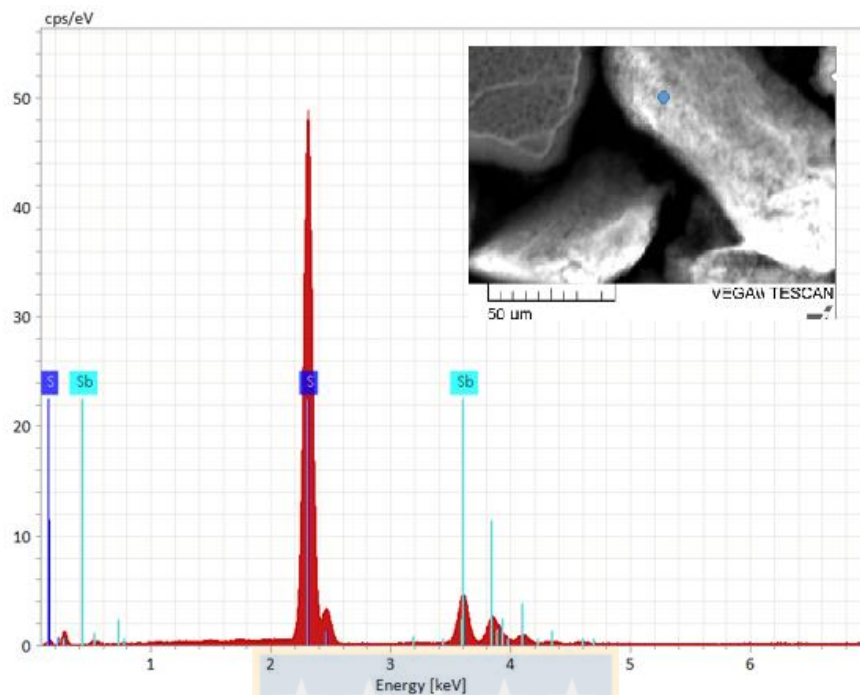


Figura 50. Gráfico de EDS para borde de partícula mineral de antimonita reaccionado a 90 min en el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$. Condiciones 1.5M de H_2SO_4 , 1M de NaCl , 80°C , 2g de mineral de antimonita.

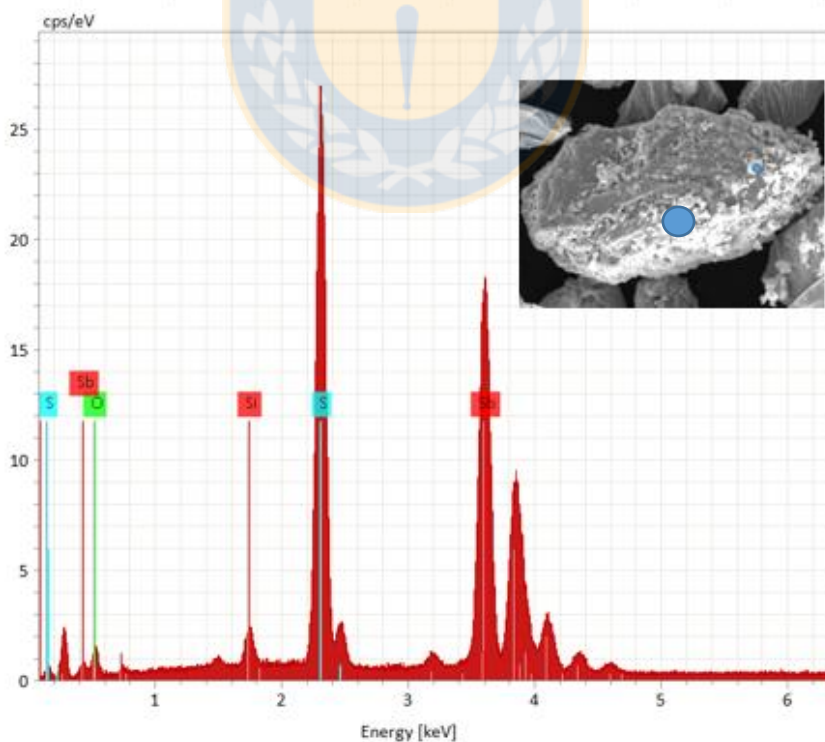


Figura 51. Gráfico de EDS para centro de partícula mineral de antimonita reaccionado a 90 min en el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$. Condiciones 1.5M de H_2SO_4 , 1M de NaCl , 80°C , 2g de mineral de antimonita.

En la Figura 49 se aprecia un residuo de lixiviación que consiste en una mezcla de antimonita reaccionada con cantidades menores de cuarzo. Y en la Figura 50 indica que los principales componentes del borde de la partícula reaccionada corresponden a azufre y antimonio, mientras que el análisis de la zona central de la partícula reaccionada (Figura 51) muestra una mayor intensidad de las señales de antimonio.



6. Conclusiones

1. La transferencia de masa no fue limitante en la velocidad de reacción para los niveles de agitación estudiados, pero el fenómeno de flotación hizo necesario una agitación intensa para mantener las partículas sumergidas en la solución.
2. La presencia de Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cu_2S y CuS resultaron ser favorables en la disolución de la antimonita en el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2$ siendo el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ de mejor rendimiento.
3. El análisis cinético en este estudio mostró que la ecuación $-\ln(1-X) = kt$ representó bien los datos experimentales de los sistemas estudiados: $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$ y para tamaños sobre los $74 \mu\text{m}$ en sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-Fe}^{3+}\text{-O}_2$.
4. Para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$, se obtuvo una energía de activación de 64642.96 J/mol y la variable más significativa fue la concentración de H_2SO_4 , seguido de la concentración de NaCl y el tamaño de partícula.
5. Los productos de reacción detectados en el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$, fueron H_2S y azufre elemental muy cercano al límite de detección del análisis por DRX.
6. Para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-O}_2$, el valor de la energía de activación y la dependencia de la constante cinética linealmente con respecto $1/r_0$ sugiere un control por reacción química.
7. Para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$, se obtuvo una energía de activación de 63703.57 J/mol y la variable más significativa fue la concentración de NaCl , seguido de la concentración de H_2SO_4 y el tamaño de partícula.
8. Para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-N}_2$, el valor de la energía de activación y la dependencia de la constante cinética linealmente con respecto $1/r_0$ sugiere también un control por reacción química.
9. Para el sistema $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl}^-\text{-Fe}^{3+}\text{-O}_2$, se obtuvo una energía de activación aparente de 499447.77 J/mol , lo que sugiere un control por reacción química. El reactivo más significativo fue la concentración de H_2SO_4 , seguido de la concentración de NaCl y finalmente la concentración de Fe^{3+} .

7. Bibliografía

- Anderson C., 2012. "The metallurgy of antimony". *Chemie der Erde* 72 (2012) S4, 3–8.
- Ballester A, Sancho Martínez J., Verdeja L., 2000. "Metalurgia extractiva". Vol 1 Fundamentos.
- Chen C.-Y., and Lawson F., 1991. "The kinetics of leaching chalcosite in acid oxygenated sulphate-Chloride solutions". *Hydrometallurgy*, 27 (1991) 249-268.
- Ko I.-Y., Kim D.-J. and Oh J.-H., 1981. "Leaching Kinetics of Stibnite in Ferric Chloride Solution."
- Çopur M., Yartasi A., Özmetin C. and Kocakerim M., 2001. "Solubility of Stibnite Ore in HCl Solutions Saturated With Cl₂ Gas". *Chem. Biochem. Eng. Q.* 15 (1) 25–28 (2001).
- Çopur M., Colak S, and Yapici S., 1995. "Solubility of Stibnite Ore in HCl Solutions". *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995,34, 3995-4002.
- Levenspiel O., 1999. "Chemical Reaction Engineering". Third Edition.
- Mellor, J. W. 1935. *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. XIV, Fe (Part III)-Co. Longmans, Green and Co., London, 242-287.
- Padilla R., Letelier H. and Ruiz M.C., 2013. "Kinetics of copper dissolution in the purification of molybdenite concentrates by sulfidation and leaching". *Hydrometallurgy* 137 (2013) 78–83.
- Tian Q., Wanga H., Xina Y., Li D. and Guo X., 2016. "Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution". *Hydrometallurgy* 159 (2016) 126–131.
- www.webmineral.com/data/Stibnite.shtml#.W6unkmhKjIU
- Xiao Z.-L., Yang H.-L., Zhou Y., Cao Z., Zeng J.-L. and Zhou J., 2012. "Calculation of concentration distribution of Sb(III) in Sb(III)-HCl-H₂O system". *Journal of Changsha University of Science and Technology (Natural Science)* Vol. 9No. 3 Sept. 2012.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
 Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Cinética de lixiviación de antimonita en medio H₂SO₄-NaCl a presión atmosférica	
Nombre Memorista: Oscar Cristian Caro Bahamondes	
Modalidad	Profesor(es) Patrocinante(s)
Concepto	
Calificación	
Fecha	Prof. Rafael Padilla D. Prof. María Ruiz P.
	Ingeniero Supervisor:
Prof. ^a Eugenia Araneda H.	Institución:
Comisión (Nombre y Firma)	
Prof.	
Resumen	
<p>La antimonita o estibinita (Sb₂S₃) es el principal recurso de antimonio explotado en la actualidad, pero es una impureza perjudicial en concentrados de cobre y molibdeno, causando problemas en la calidad del producto final, además el antimonio es un elemento ambientalmente perjudicial.</p> <p>Dentro de las alternativas para obtener antimonio metálico están los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, estos últimos permiten tratar concentrados complejos. Dentro de los sistemas hidrometalúrgicos más usados están el medio sulfuro básico (NaOH con Na₂S) y medio ácido (HCl a menudo con FeCl₃), siendo el medio sulfuro básico el medio más ampliamente usado.</p> <p>El trabajo de esta memoria de título está enfocado en la hidrometalurgia, específicamente en la lixiviación de antimonita en medio ácido sulfúrico y cloruro de sodio en condiciones oxidantes (presencia de oxígeno y ion férrico) y no oxidantes a presión atmosférica. Se estudió el efecto de variables como la concentración de reactivos, la temperatura, el tamaño de partículas para encontrar un modelo cinético empírico que representa adecuadamente la cinética de disolución.</p> <p>Los resultados experimentales para los sistemas Sb₂S₃-H₂SO₄-Cl-O₂, Sb₂S₃-H₂SO₄-Cl-N₂ indican que el modelo cinético que ajustó mejor los datos experimentales fue el modelo pseudohomogéneo de primer orden, y tanto la energía de activación como la dependencia lineal de la constante cinética con respecto 1/r₀ indican un control por reacción química.</p>	