168179

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

METODOS HIDROMETALURGICOS PARA DISOLUCION DE GALENA

JORGE P. RUIZ IBAÑEZ

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1978

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978
CLAS M.C. 385
ADQ
FECHA
PROC
$

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE PROF. KURT H. NADLER GUNDESEHIMER

VOCAL PROF. ENRIQUE CURIEL REYNA

SECRETARIO PROF. MARCO A. CHAMORRO DIAZ

PRIMER SUPLENTE PROF. HUMBERTO RODRIGUEZ CALDERA

SEGUNDO SUPLENTE PROF. MERCEDES DE J. SEPULVEDA BUELNA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA Y COMISION DE FOMENTO MINERO (UNIDAD TECAMACHALCO)

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE JORGE P. RUI IBAÑEZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA PROF. MARCO ANTONIO CHAMORRO DIAZ

A MIS PADRES:

CON RESPETO Y CARIÑO

POR EL APOYO RECIBIDO

DURANTE MI CARRERA.

AL PERSONAL DE LOS LABORATORIOS DE
FOMENTO MINERO (U. TECAMACHALCO)

AL INGENIERO:
ROLANDO LASTRA QUINTERO
POR SU VALIOSA COLABORACION

INDICE

I.- RESUMEN.....1
II.- INTRODUCCION.....2
III.- METODOS HIDROMETALURGICOS PARA DISOLUCION DE GALENA.....3
III.1.- RECUPERACION DE PLOMO A PARTIR DE GALENA POR UN PROCESO DE LIXIVIACION-ELECTROLISIS.....3
III.2.- REDUCCION DE LA FASE DE VAPOR DE SULFURO DE PLOMO.....16
III.3.- RECUPERACION ELECTROLITICA DIRECTA DE PLOMO PARTIENDO DE SULFUROS DE PLOMO Y CONCENTRADOS DE GALENA.....32
III.4.- CINETICA DE DISOLUCION NO-OXIDANTE DE GALENA EN SOLUCIONES DE HCl.....49
III.5.- HIDROCLORINACION DE GALENA.....64
IV.- BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA DE LOS METODOS HIDROMETALURGICOS Y EL METODO PIROMETALURGICO.....86
IV.1.- PARA RECUPERACION DE PLOMO A PARTIR DE GALENA POR UN PROCESO DE LIXIVIACION-ELECTROLISIS.....86
IV.2.- PARA REDUCCION DE LA FASE DE VAPOR DE SULFURO DE PLOMO..97
IV.3.- RECUPERACION ELECTROLITICA DIRECTA DE PLOMO PARTIENDO DE SULFUROS DE PLOMO Y CONCENTRADOS DE GALENA.....109
IV.4.- PARA HIDROCLORINACION DE GALENA.....117
IV.5.- PARA EL METODO PIROMETALURGICO.....128
V.- ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS ENERGIAS RELATIVAS ENTRE LOS PROCESOS PIROMETALURGICOS E HIDROMETALURGICOS PARA LA OBTENCION DE PLOMO.....144
VI.- CONCLUSIONES.....145
VII.- BIBLIOGRAFIA.....147

CAPITULO I

RESUMEN

I.- RESUMEN

Dentro del cuerpo de esta tesis se desglosan las bases y procedimientos de algunos de los más importantes e indicativos procesos de obtención de plomo por otros métodos diferentes al pirómetalurgico a saber:

1.-Recuperación de plomo a partir de galena por un proceso de lixiviación electrólisis.

2.- Reducción de la fase de vapor de sulfuro de plomo

3.- Recuperación electrólitica directa de plomo partiendo de sulfuros de plomo y concentrados de galena.

4.- Cinetica de la disolución no oxidante de galena en soluciones de - HCl.

5.- Hidróclorinación de galena.

Asi tambien se hace una comparación energética de los procesos mencionados con el proceso pirómetalurgico.

CAPITULO II

INTRODUCCION

II.- INTRODUCCION.

La contaminación del medio ambiente en la actualidad es un problema muy importante, por lo cual muchos investigadores desde hace tiempo han luchado por evitar ó al menos disminuir la contaminación producida.

En las industrias pirometalúrgicas se desprenden grandes cantidades de CO, CO_2 y SO_2 que contaminan la átmosfera. Es por eso que que las industrias de fusión de plomo han tenido grandes problemas, sobre todo en los Estados Unidos.

Una de las soluciones posibles es tratar los minerales sulfurados de plomo por otros medios diferentes al proceso pirometalúrgico. Esos métodos son los hidrometalúrgicos, que evitan la mencionada polusión.

A continuación se estudian algunos procesos hidrometalúrgicos para la concentración de plomo a partir de sus minerales sulfurados.

CAPITULO III

METODOS HIDROMETALURGICOS PARA LA DISOLUCION DE GALENA

III.1.- Recuperación de Plomo a partir de Galena por un proceso de Lixiviación - Electrólisis.

RESUMEN

Un nuevo método se esta desarrollando en la oficina federal de Minas para recobrar Plomo metálico a partir de Galena sin generación de SO_2. Se obtiene Cloruro de Plomo por Lixiviación de concentrados de Plomo en una temperatura aproximada de 100°C - con solución de $FeCl_3$.

$$PbS + 2FeCl_3 \longrightarrow PbCl_2 + S$$

La electrólisis de el producto $PbCl_2$ en un baño de sales fundidas da como resultados la depositación del plomo fundido en el cátodo (-) y el cloro en el anodo (+). El cloro puede entonces recogerse en una torre de absorción y regenerarse a $FeCl_3$ el cual se recicla. La composición del electrólito óptimo fue un eutectico de $PbCl_2$ - LiCl conteniendo 7.6% en peso de LiCl. El eutectico de $PbCl_2$-NaCl también dio resultado satisfactorios.

La electrólisis con $PbCl_2$ - LiCl a 450°C produjo 99% eficiencia de corriente en una densidad de corriente de 5 amp/in^2 con una energía requerida de solamente 0.24 Kw - h/lb de metal producido. Esto comparado con el 98% de eficiencia de corriente y 0.26 Kw - h/lb de metal producido para el baño de $PbCl_2$-NaCl. Un deposito típico de plomo contiene abajo de 100 ppm de impurezas metalicas. En temperaturas bajas empleadas para electrólisis, no hubo esencialmente vaporización de Pb ó $PbCl_2$.

INTRODUCCION

Las operaciones de fusión de plomo se empiezan a acortar ó terminar en varios estados del Oeste de E.U. por los problemas de polusión que presenta. Como resultado, pequeños mineros han tenido dificultades para vender sus concentrados y algunos estan buscando procesos químicos como una alternativa a la fusión.

Por otro lado en muchos casos no es muy factible transportar minerales ó concentrados de depositos pequeños a las fundiciones remanentes. Aunque si bien esto ha creado un crecimiento necesario para un simple proceso que puede minimizar la contaminación

del ambiente y ser usado para tratar sulfuros concentrados a pequeña escala con un costo de capital razonable.

La Electrólisis de la Galena fue investigada en 1930, The National Smelting Company Ltd., de Walkyn, Wales, manejo una planta-piloto para recobrar Plomo de Galena disuelta en $PbCl_2$ fundido. Más recientemente Starliper y Kenworthy investigaron la cloruración de galena y la electrólisis del $PbCl_2$ producido. Ese estudio fue un proceso nunca terminado. El objeto del presente trabajo es determinar la facilidad de producir plomo metálico a partir de concentrados de galena por lixiviación con $FeCl_3$ siguiendo una electrólisis del $PbCl_2$ producido en un baño de sal fundida. Se hizo énfasis en determinar la composición de un electrólito óptimo. En trabajos futuros se buscará optimizar las condiciones de el $FeCl_3$ para la lixiviación y desarrollar una celda apropiada para escalar las operaciones electrolóticas.

Aparatos y Procedimiento.

La figura 1 muestra la celda electrólítica usada en las pruebas iniciales. La celda consiste de un crisol de acero inoxidable de una pulgada de ancho. los electrodos son de grafito con media pulgada de espesor, 3.5 pulgadas de ancho y se metieron a 5 pulgadas de profundidad en la solución para retener la sal fundida y el plomo metálico producido. Los materiales de recubrimiento usados incluyen grafito, carburo de silicio, alumina recristalizada y vycor. Ninguno de los materiales de recubrimiento fueron atacados por el electrólito, sin embargo solamente el vycor fue completamente impermeable. Estos resultados sugieren que los ladrillos usados a prueba de ácido en las celdas electrolíticas puede ser adecuados para esta aplicación. La celda fue colocada en un horno de Crisol y la temperatura fue controlada a $\pm$ 5°C con un termocuple sumergido en el baño. La duración de cada prueba de electrolísis fue de 2 horas durante el cual el $PbCl_2$ fue añadido a la celda y controlado por un alimentador de vibración que mantiene la composición del baño deseado. El plomo metálico se deposito en el cátodo y goteo al fondo de

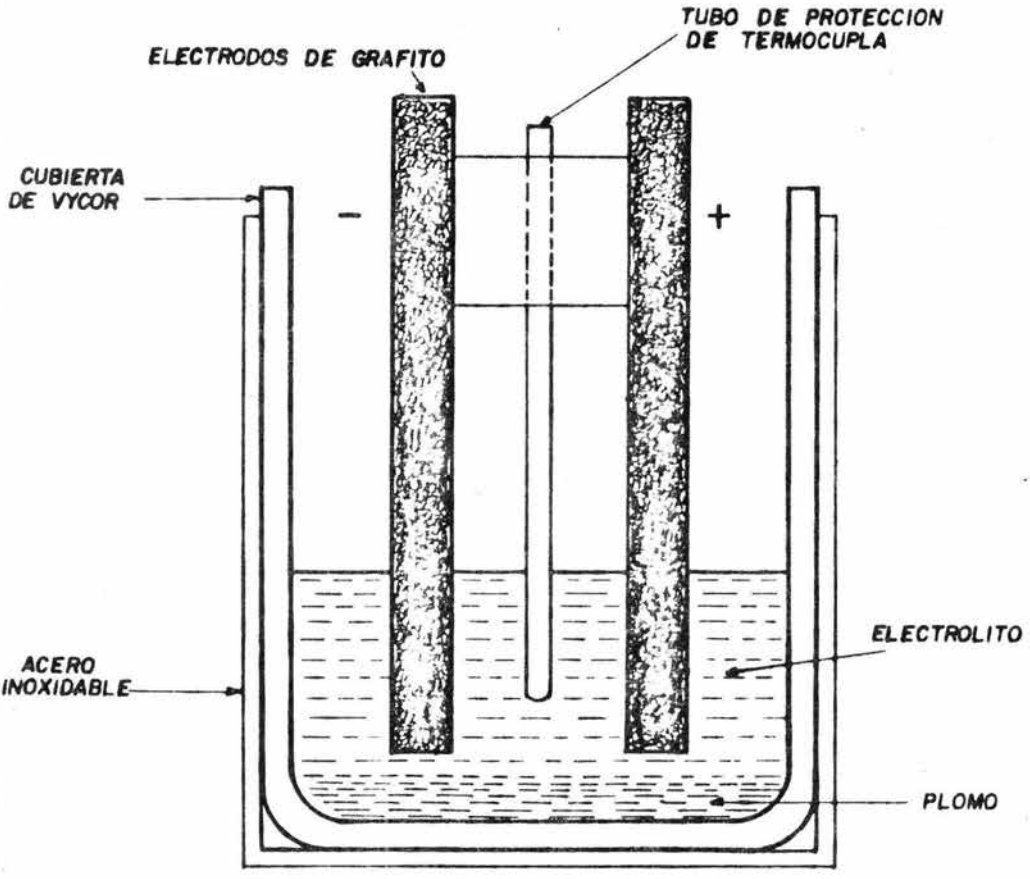


Fig. 1 CELDA DE ELECTROLISIS PARA PLOMO

de la celda. El cloro fue depositado en el anodo. La potencia se abastece con un regulador, un rectificador de salide constante (fuente de d.C.) y un amp - hora con un porcentaje menor - del 1% de error usado como monitor de la corriente.

Después de la electrólisis, el contenido de la celda fue vaciado en un molde de grafito para enfriarlo. Subsecuentemente el - producto fue martillado para separarlo del plomo metálico del - $PbCl_2$, las últimas trazas del $PbCl_2$ en la superficie del plomo fuerón removidas por disolución con agua hirviendo.

EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

Composición del Electrólito.

Un estudio fue hecho de la preparación de plomo metálico a partir de electrólitos consistentes de $PbCl_2$, NaCl - $PbCl_2$, KCl — $PbCl_2$, LiCl - $PbCl_2$ y KCl - LiCl - $PbCl_2$. Todas las composiciones de baño multicompontes fueron eutécticas. El $PbCl_2$ usado -- fue de grado técnico obtenido a partir de $PbCl_2$ comercial. Las pruebas se hicieron a 450°C, 550°C y 650°C con electrólitos binarios y ternarios. Con $PbCl_2$, el cual funde a 501°C, la electrólisis fue llevada a 550°C y 650°C. Durante las pruebas la -- densidad de corriente del ánodo y cátodo se mantuvieron constantes en 5 amp/in^2, y el espacio entre los electrodos fue de una pulgada que corresponde a las condiciones comerciales en la producción de Al, Mg y Na metálicos a partir de sales fundidas.

Los datos de la electrólisis con varios electrólitos se muestran en la tabla 1, se ve que la eficiencia de la corriente fue más alta a temperaturas bajas, sin embargo, el requerimiento de la energía decrese con un incremento en la temperatura en algunos casos porque mejora la conductividad del baño. La electrólisis en el baño de LiCl - $PbCl_2$, resultó ser la que requiere menor cantidad de energía por la excepcional conductividad del - LiCl. La diferencia entre los otros electrólitos, con excepción del $PbCl_2$ fueron muy pequeñas. El Cloruro de plomo cuando fue - usado el mismo como electrólito, resultó relativamente baja la eficiencia de la corriente y altas requisiones de energía para

Tabla I.- Resultados de la Electrólisis de Plomo.

Composición del baño % mol	Punto de Fusión °C	Temperatura del baño °C	Potencia Requerida Volts	Amp	Eficiencia de corriente %	Energía Requerida Kw-hr/lb
100 $PbCl_2$	501	550	2.1	10.5	84	0.29
		650	2.0	10.5	59	0.40
30 NaCl-70$PbCl_2$	411	450	2.2	10.5	98	0.26
		550	2.1	10.5	94	0.26
		650	2.0	10.5	89	0.26
36 LiCl-64$PbCl_2$	400	450	2.0	10.5	99	0.24
		550	1.9	10.5	95	0.24
		650	1.8	10.5	91	0.23
22 KCl-78$PbCl_2$	411	450	2.3	10.5	99	0.28
		550	2.1	10.5	99	0.25
		650	2.0	10.5	95	0.26
17 LiCl-35 KCl-48$PbCl_2$	320	450	2.1	10.5	99	0.25
		550	2.0	10.5	97	0.24
		650	1.9	10.5	92	0.24

la electrodeposición del plomo metálico. Una desventaja adicional es la alta presión de vapor del $PbCl_2$ a las más bajas temperaturas de operación de 550°C. Como resultado el $PbCl_2$ solo no se considera como un electrólito adecuado.

Durante los experimentos se observó que la vaporización del $PbCl_2$ a 450°C no fue notable, pero fue excesiva a 650°C con todos los electrólitos. La perdida del $PbCl_2$ por volatización fue de 5 g/hr a 550°C y de 10 a 15 g/hr a 650°C. Esta desventaja nos indica que hay que mantener la temperatura de operación abajo de los 550°C.

No hubo diferencias muy notorias en el plomo metálico producido por varios electrólitos. El análisis típico del plomo producido y el $PbCl_2$ comercial del cual se obtiene el plomo esta dado en la tabla 2.

Densidad de Corriente

Como la densidad de corriente es en extremo una variable importante en determinar el capital de inversión, se hizo un estudio para determinar su efecto sobre la eficiencia de corriente y la energía requerida. Para estos experimentos fueron usados los siguientes electrólitos LiCl - $PbCl_2$, NaCl - $PbCl_2$, y KCl - $PbCl_2$. La densidad de corriente varió entre 5 y 25 amp/in^2, dando los resultados que se muestran en la figura 2.

Los datos indican que la energía requerida varia directamente con la densidad de corriente, y que la energía requerida más bajas es para el electrólito de LiCl - $PbCl_2$. La eficiencia de la corriente decrese muy poco como la densidad de corriente se incrementa. Pero 25 amp/in^2 la eficiencia de la corriente promedia 98% para los 3 electrolitos.

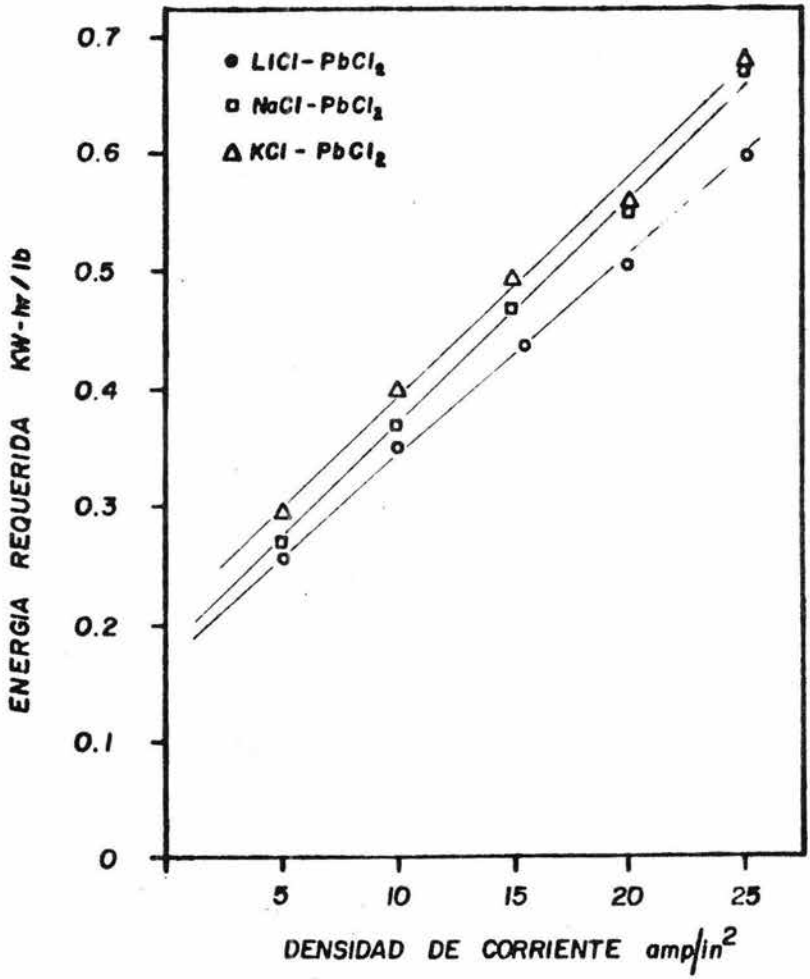


Figura - 2 EFECTO DE LA CORRIENTE SOBRE EL REQUERIMIENTO DE ENERGIA.

Tabla 2.- Análisis de $PbCl_2$ comercial y un producto típico de Plomo metalico, % en peso.

Impurezas	$PbCl_2$	Producto de Plomo Metalico
Al	<0.010	<0.010
Ag	<0.001	<0.001
Bi	<0.010	<0.010
Cu	0.001	0.001
Fe	0.002	0.002
Ni	<0.002	<0.002
Sb	<0.010	<0.010
Si	<0.010	<0.010
Sn	<0.010	<0.010
Zn	0.004	<0.004

Preparación del $PbCl_2$ de los Concentrados de Galena

El objetivo de esta parte de la investigación fue para determinar que pureza del plomo metálico podia ser razonablemente esperada de la electrólisis dèl $PbCl_2$. Preparado por lixiviación de concentrados de plomo con $FeCl_3$ de acuerdo con la siguiente reacción. (1)

$$PbS_{(s)} + 2FeCl_{3(aq)} \longrightarrow PbCl_{2(s)} + 2FeCl_{2(aq)} + S_{(s)}$$

La prueba fue hecha para optímizar los parámetros de lixiviación. Los concentrados de plomo se obtuvieron de St. Joseph -- Lead Co. y de Bunker Hill Co. Estos concentrados representan los 2 tipos de materiales más comunes que hay en los E.U. El diagrama de flujo incluyendo la lixiviación de concentrados de Galena con $FeCl_3$ para producir $PbCl_2$ y la preparación de plomo metálico a partir de $PbCl_2$ por fusión-electrólisis se representan en la figura 3. En el proceso del laboratorio, la solución de lixiviación se preparo disolviendo 1,020 gramos de $FeCl_3 . 6H_2O$ en un litro de agua. 400 y 500 gramos de concentrados de galena de granulometria fina se añadieron a la solución de $FeCl_3$, la mez-

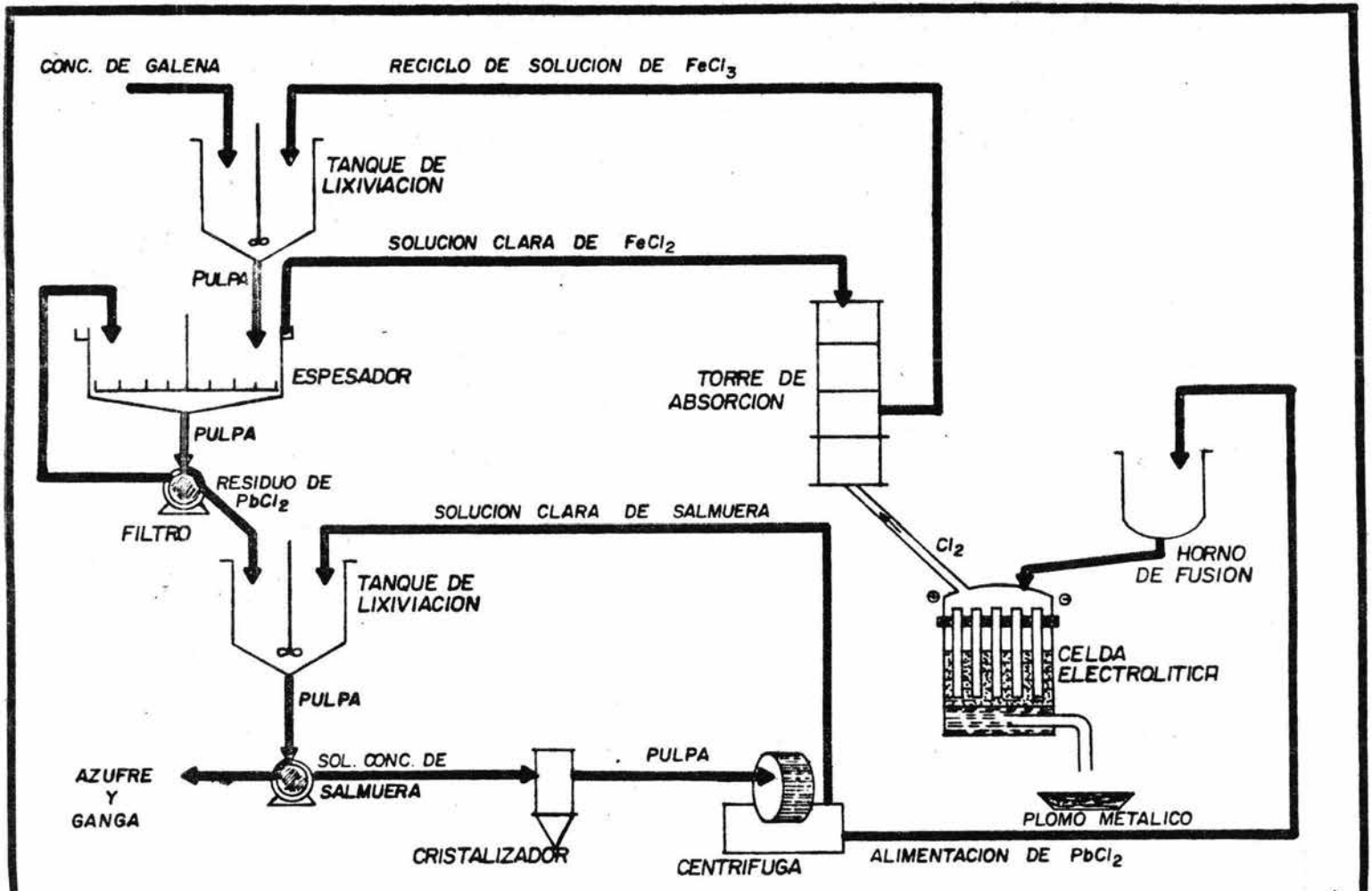


Fig. 3 DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA PREPARACION DE PLOMO METALICO DE CONCENTRADO DE GALENA.

cla fue calentada a ebullición con agitación constante durante una hora. Durante este tiempo la reacción (I) se completo. Subsecuentemente la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y fue filtrada. El filtrado en su mayor parte contenia $FeCl_2$ que fue convertida a $FeCl_3$ burbujeando lentamente Cl_2 gaseoso a través de la solución. Y la solución regenerada estuvo lista para volver a usarse. A nivel industrial el cloro de la electrólisis debera usarse para este propósito. Los residuos de la lixiviación que son $PbCl_2$, azufre elemental y ganga fueron mezclados con 2 litros de Salmuera al 25%, para disolver el $PbCl_2$.

La Salmuera fue usada porque la solubilidad del $PbCl_2$ es 3 veces más alta en Salmuera al 25% que en agua a 100°C. El $PbCl_2$ contenido en la pulpa fue calentado a ebullición, agitandolo 15 minutos y filtrando en caliente . Este procedimiento fue repetido 2 veces para completar la disolución del $PbCl_2$. Los subproductos como son la Ag y el azufre que pertenecen en el residuo requieren de un proceso adicional para su recuperación..El $PbCl_2$ contenido en la solución fue enfriado abajo de 10°C y el $PbCl_2$ cristalizado fue separado por filtración.

Después de sacar el $PbCl_2$, fue quebrado, mezclado y muestreado para análisis. Los análisis de los concentrados de Galena y de Plomo metálico electropositado se dan en la tabla 3. El $PbCl_2$ producido por la lixiviación con $FeCl_3$ se muestra que es bastante puro. La mayor impureza del $PbCl_2$ es Na, que se presenta como NaCl y probablemente podrá ser reducido con un lavado adecuado del $PbCl_2$. Esto podría no ser necesario porque el NaCl es un constituyente de uno de los electrólitos que funcionan satisfactoriamente

Electrólisis del $PbCl_2$ producido.

Para los experimentos de electrólisis de $PbCl_2$ producido por lixiviación con $FeCl_3$. Fue empleado un eutéctico del LiCl - $PbCl_2$ como electrólito. La electrólisis se llevo a cabo a 450°C usando una densidad de corriente de 15 amp/in^2. Los datos de opera-

Tabla 3

Análisis de concentrados de Galena y los productos de $PbCl_2$ y Plomo metalico Obtenidos

Impurezas	Concentrados St. Joseph	$PbCl_2$	Plomo Metalico	Impurezas	Concentrados Bunker Hill	$PbCl_2$	Plomo Metalico
Al	1.000	<0.005	< 0.005	Al	0.100	<0.005	< 0.005
Ag	0.002	<0.001	< 0.001	Ag	0.120	< 0.001	< 0.001
Bi	<0.010	<0.010	< 0.010	Bi	0.010	<0.010	<0.010
Ca	0.400	<0.005	< 0.005	Ca	0.010	<0.005	<0.005
Co	0.030	<0.004	<0.004	Co	0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.810	<0.001	<0.001	Cu	0.830	<0.001	<0.001
Fe	2.100	0.006	0.002	Fe	4.900	0.005	0.003
Mg	0.400	0.002	< 0.001	Mg	0.050	<0.001	<0.001
Mn	0.010	<0.002	< 0.002	Mn	0.010	<0.002	<0.002
Na	< 0.010	1.000	< 0.010	Na	<0.010	0.500	< 0.010
Ni	0.030	<0.002	< 0.002	Ni	0.001	<0.002	<0.002
S	11.800	0.050	0.007	S	13.000	0.020	0.005
Sb	<0.010	<0.010	< 0.010	Sb	0.300	<0.010	< 0.010
Si	0.200	<0.010	< 0.010	Si	0.300	<0.010	<0.010
Sn	0.010	<0.010	< 0.010	Sn	0.010	<0.010	<0.010
Zn	1.300	0.007	< 0.004	Zn	5.500	0.005	< 0.004

ción obtenidos son similares a los establecidos en los experimentos previos. La electrólisis se continuo por 2 horas con el $PbCl_2$ producido de los concentrados de St. Joseph and Parker -- Hill. La eficiencia de la corriente promedió 99%. Los análisis del plomo metálico producido se dan en la tabla 3 y muestran -- que el metal producidoes muy puro.

Discusión

Los resultados de la investigación muestran que la energía requerida para producir plomo bajo las condiciones de los experimentos (<0.7 Kw-hr/lb) es mucho más baja que la requerida para producir otros metales semejantes como Aluminio ó Magnesio (de 8 a 9 Kw-hr/lb.). La alta densidad del plomo ayuda más todavia para esta diferencia, pero la alta conductividad de el electrólito y la excelente eficiencia de la corriente son factores contribuyentes del proceso. Se estableció que el vidrio vycor era el mejor material para contener el electrólito fundido. Pero el vidrio vycor no puede ser práctico a operaciones de gran escala pero ladrillos de alto silicio resistentes a prueba de ácido -- pueden ser usados en aplicaciones comerciales y deberan ser satisfactorios.

La evaluación de varios electrólitos mostraron que la energía - más baja requerida para la electrólisis fue con el LiCl-- $PbCl_2$ conteniendo 7.6% LiCl., indudablemente por la conductividad superior de el LiCl. De los otros electrólitos, NaCl-$PbCl_2$, KCl-- $PbCl_2$ y LiCl - KCl - $PbCl_2$, todos funcionan satisfactoriamente y podran ser aceptables. El baño de NaCl - $PbCl_2$ tiene de ventaja del costo más bajo y una poca mejor conductividad que el KCl-$PbCl_2$. El ternario LiCl - KCl - $PbCl_2$ tiene una buena conductividad y la más baja temperatura de fusión de todos los electrólitos, lo cual es una posible ventaja. El cloruro de plomo por si mismo, no es satisfactorio como electrólito porque la electrólisis con este da como resultado una baja eficiencia en la - corriente y una alta energía requerida.

Conclusiones.

Las pruebas de laboratorio muestran que es factible producir -- plomo metálico de concentrados de Galena por lixiviación con,-- $FeCl_3$ para producir $PbCl_2$ siguiendo una electrólisis de el $PbCl_2$ producido en un baño de sales fundidas. El azufre es recuperado en su forma elemental, y el cloro de la celda electrolítica es usada para regenerar el $FeCl_3$ y reciclarse. Después de estos resultados en circuito cerrado, la polusión debera minimizarse.

La energía requerida para producir plomo metálico en la celda - es baja (≤ 0.7 Kw-hr/lb) a densidad de corriente tan altas como - de 25 amp/in^2. La celda electrólitica tiene una alta velocidad, de producción por unidad de volumen. El procedimiento y el equipo requerido para el proceso son de tipo convencional y parece- que pueden ser adecuados para pequeñas operaciones comerciales.

Trabajos futuros se requeriran para optimizar las condiciones - de la lixiviación de concentrados de galena con $FeCl_3$, para determinar los efectos de impurezas aumentadas en un sistema cerrado, diseñar una celda para mejorar las condiciones de la -- electrólisis y determinar la vida de la celda y del electrólito.

III.2.- REDUCCION DE LA FASE DE VAPOR DE SULFURO DE PLOMO

SUMARIO

Un proceso de fusión que parece que presenta mínimos problemas se está desarrollando en el ramo de minas del centro de investigación metalúrgica Rolla.10 y 100 gramos de muestra de PbS pulido se concentran - cuando se vaporizan de 1000 a 1000°C en un horno con atmosfera de gas inerte durante un período de 2 horas.El vapor de PbS es transportado - por una corriente de gas inerte a la zona de reducción del horno donde es reducido a la misma temperatura con exceso de H_2 a Pb metálico.Un - Pb del 99.9% de pureza fue producido.El H_2S producido puede ser descomuesto en S elemental y en vapor de agua por una modificación del proceso Claus.Aproximadamente un 90% del Cu y un 70% de la Ag y el Zn permanecen en el residuo y son potencialmente recobrables.Más de 98% del - Pb en los concentrados fue extraido.

INTRODUCCION

Las funciones del Pb en los E.U. han permanecido esencialmente sin - cambio por muchos años debido al incremento de la contaminación ambiental.Esto ha servido como aciente para la investigación de varios procesos nuevos.Debido a normas más estrictas en la polusión específicamente con respecto a la emisión del SO_2.El futuro de la industria de fusión del Pb y en general de la industria no ferrosa es puesto en peligro.Para eliminar la amenaza anterior la investigación ha seguido dos lineas principales y persigue reducir ó eliminar la contaminación por SO_2 en tratamiento de minerales sulfurados.El primer esfuerzo es emprendido en la solución del problema dentro del operación que existe en el proceso de fución del Pb.El esfuerzo es disminuir la cantidad - de SO_2 involucrado en la sinterización en alto horno,y operaciones de purificación que tengan gases aceptables a través del uso de mejores sistemas de colección.En muchos casos la colección del SO_2 es conver-

tida en H_2SO_4, y a veces es un atractivo subproducto que puede venir como obligatorio en el futuro.

El segundo acercamiento es el desarrollo de una nueva tecnológia para producir Pb con un mínimo de polusión. La más reciente investigación en esta dirección se preocupa por la eliminación del SO_2, convirtiendolo a S elemental. El S es más facil de manejar y almacenar, y puede embarcarse más económicamente que el H_2SO_4. Puede convertirse en H_2SO_4 en caso necesario. La reducción directa de vapor del PbS con un gas reductor cae en la segunda categoria.

Varias pruebas se han hecho recientemente para reemplazar los métodos tradicionales en el proceso de fusión del Pb, con una eficiente reducción directa en el proceso todos estos métodos dependen de algunos parametros en la reacción en el estado sólido de PbS y PbO, que es: $PbS + 2PbO \longrightarrow 3Pb + SO_2$.

Esto no elimina la formación del SO_2, pero lo distribuye en la etapa de sinterización. Uno de esos procesos se empieza a practicar comercialmente en Outokumpu oy, Helsinki, Finlandia. Una de sus principales desventajas es devida a la naturaleza corrosiva del PbO el cual es incompatible con casi todos los refractafios de los hornos modernos.

La posibilidad de volatilización de ciertos metales sulfurados ha sido considerada por varios investigadores. Hsiao y Schlechten midieron la presión de vapor de varios metales sulfurados para medir la cántidad de peso que pierden cuando son calentados a bajo vacio. Con estos trabajos dividieron los metales sulfurados en dos grupos. Aquellos que pierden peso por evaporación de moleculas de metales sulfurados y aquellos que se vaporizan por disociación en S y metal. Los sulfuros no volatiles tanto PbS y ZnS caen dentro del primer grupo. Isbell y Wenton y Lon y Najarian patentaron métodos para tratar minerales de Zn de tipo sulfurado en los cuales las impurezas de Pb y Cd son removidas por volatilización. Kellog noto que substancias con presiones de vapor del orden 60 mm de Hg pueden volatilizarse rapidamente en una corriente de gas. La reducción de metales sulfurados con H_2.

se han reportado. Sin embargo en muchos casos la termodinámica fue — bastante desfavorable. Cech y Tieman probaron para vencer esta adversidad de la termodinámica de reducir con H_2 sulfuros de Cu, Ni Co y Fe colocando agentes para H_2S semejantes a CaO en contacto intimo — con las particulas de metales sulfurados. Este método desplaza el equilibrio de la reacción hacia la derecha como se indica:

$$MeS + H_2 \longrightarrow Me + H_2S$$

MeS y Me representan el metal sulfurado y metal respectivamente. — Lee obtuvo la conseción para patentar la reducción de FeS con H_2. El H_2S formado se absorve en una solución acuosa de KI y se electroliza para regenerar el H_2, el S elemental es precipitado. La reducción directa de solidos de PbS y ZnS con H_2 se ha llevado a escala laboratorio con pequenas muestras (0.5g). Trabajos más recientes de otros autores indican que la reducción en el estado sólido depende del tiempo y de las leyes de la carga la cual interfiere el contacto intimo del metal sulfuredo y el H_2. La reducción tambien es caida por la presencia de materiales de ganga.

Con el conocimiento de que el PbS se puede reducir con H_2 y que el PbS tiene una apreciable presión de vapor a temperaturas prácticas (86 mm de Hg ó 0.113 atm. a 1100°C). los autores buscaron el desarrollo de un proceso en el cual el PbS es vaporizado de concentrados de Pb metálico y H_2S. La formación del SO_2 se evita y el H S puede convertirse por medios establecidos en S elemental. Por lo tanto algunos problemas principales encontrados en anteriores métodos de reducción directa se evitan, por ejemplo la formación de PbO y falta de contacto intimo entre Pbs y el H_2.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Un concentrado de Pb comercial proviniendo de Missouri Lead Belt fue la materia prima en este estudio. Despues de secar la materia prima a 110°C el análisis químico se muestra en la tabla 1. Cargas de 100 g ó 10 g son puestas en navecillas ceramicas en la zona de calor de un horno de tubo, que eleve su temperatura por medio de una resistencia

La temperatura se eleva gradualmente hasta 1000 ó 1100 °C en un flujo de He ó N_2. El horno de tubo, la navecilla de las muestras, los tubos de entrada y salida de gases y el tubo de protección de la termocupla fueron hechos de vidrio vycor. Un diametro de 19 mm del horno de tubo fue usado para muestras de 10 g. En el punto medio del tubo hay una constricción de mm que divide el tubo en zona de vaporización y reducción. Un diametro grande de tubo fue usado para 100 g de muestra. Se usaron anillos ceramicos para la constricción del tubo grande

Tabla 1.- Análisis químico parcial de concentrados de PbS reco, en %

Pb	76.400
S	14.700
PbS[1]	88.200
Ag	0.006
Al_2O_3	0.360
CaO	0.700
Cu	0.500
Fe	1.800
SiO_2	0.770
Zn	0.840

[1] calculado sobre la base de de 76.4 % de Pb.

La figura 1 muestra el arreglo del horno usado. Cuando la temperatura alcanzo 600°C se introdujo el H_2 por la parte opuesta del tubo de donde se encontraba la carga. A 700°C el PbS empieza a vaporizar. El vapor fue llevado por una corriente de gas al otro extremo del tubo donde este es reducido con H_2 a Pb metalico. Los gases usados fueron secados con conc. de H_2SO_4 y sulfato de calcio que pasan a traves de flujometros calibrados. Ademas el H_2 fue purificado previo al secado - mediante su paso por un catalizador de paladio.

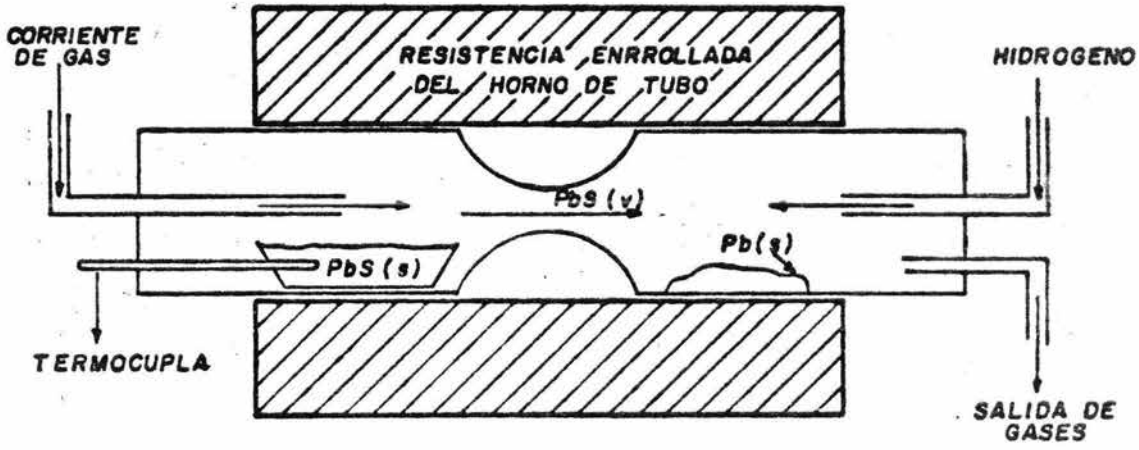


Fig. 1: DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL APARATO EXPERIMENTAL

Vaporización:

Cantidades no apreciables de PbS se vaporizan antes de 700°C, pero - se pierde un 4% en peso cuando se calienta a esta temperatura, ese - 4% es principalmente máteria organica, la deshidratación y reacciones de descomposición son semejantes a FeS_2 Fe + S. Los concentrados - procesados producen un máximo de 8%.2% de perdida de peso, que junto con el PbS vaporizado y el 4% de la materia volatil dan un 92% aproximadamente. Las pruebas preliminares establecieron los parametros basicos de 2 horas de permanencia y 1000°C cuando se usa una corriente de gas He. El mínimo flujo utilizado para vaporizar PbS en un período de 2 horas se establecio en 280 cc. a STP /min (fig. 2) ó un volumen total de 33.6 litros de He. La vaporización se considero completa cuando se perdio el 92% en peso con una temp. del horno de 1000°C. Cuando se uso N_2 como gas de acarreo, las otras condiciones fueron iguales, el flujo mínimo se establecio en 420 c.c. en STP/min ó 1.5 veces más que He. Esta diferencia es discutida más tarde. El % de PbS vaporizado contra el flujo de He y N_2 se muestran en la figura 2.

REDUCCION

Durante los experimentos de reducción el flujo de gas fue mantenido a las condiciones mínimas requeridas para la reducción completa del PbS vaporizado en un tiempo de 2 horas a 1000°C. A cierta cántidad de H_2 necesaria para llevar a cabo la reducción del PbS vaporizado. El - flujo de H_2 comenzo en 50 c.c. STP/min y se elevo en incrementos regulares. En ausencia de gas reductor, el vapor de PbS condenza en la - parte fria del tubo como mallas de cristales dendríticos. Cuando la - reducción ocurre, el Pb metalico aparece como globulos y cae, aunque - pueden formarse dendritas de Pb. El material enfriado se recobra de la zona de reducción y es examinado con un microscopio óptico para - ver si hay evidencias de PbS. Las muestras fueron análizadas para determinar su contenido de PbS y Pb y fijar asi el punto de reducción final en forma más precisa. La cántidad mínima de Hidrógeno para lle-

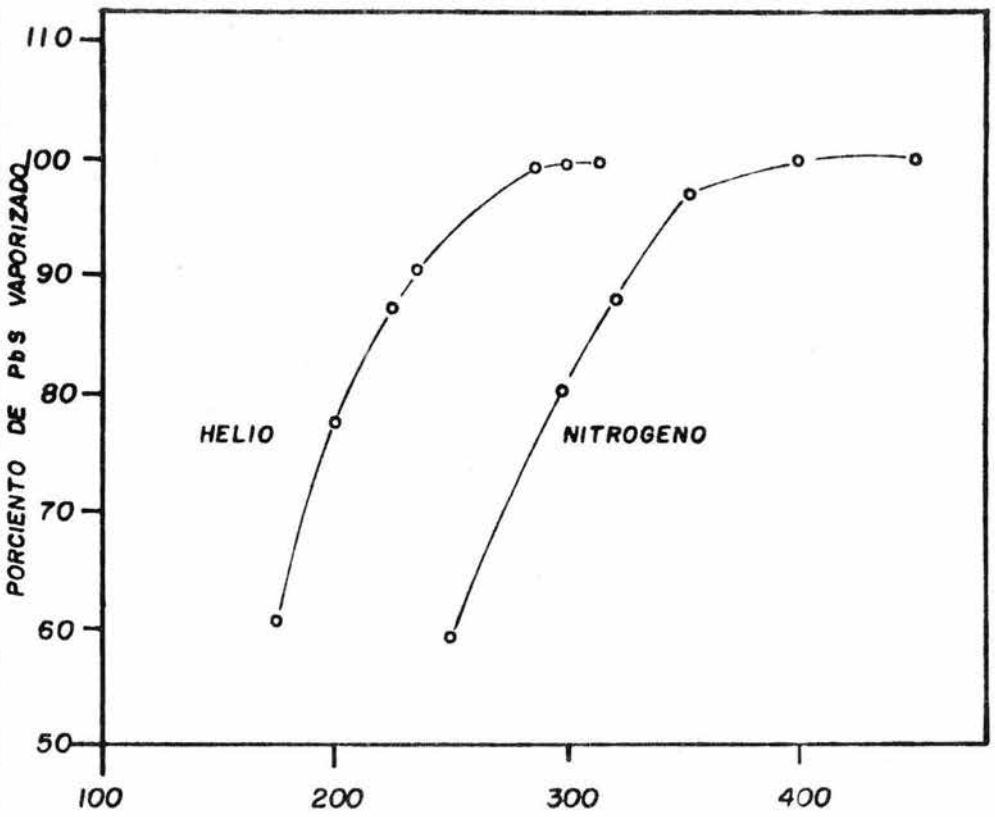


Fig. 2.- CAMBIO EN LA VELOCIDAD DE PbS CON INCREMENTO EN LA CORRIENTE DEL FLUJO DE GAS

llar a cabo la reducción completa (99%) fue determinado en los c.n. a STP/min ,lo cual es aproximadamente 15 veces más la cántidad estequiometrica.

RESIDUOS Y PLOMO METALICO

Para este fin se hicieron pruebas con 10 g de muestra,se introdujeron a la camara del horno,la navecilla contenia de 0.70 a 0.80 g de residuos friables que fueron removidos y analizados por Pb y posibles subproductos.El análisis químico parcial del residuo típico se muestra en la tabla 2 y nos indica que el 99% del PbS presente en la muestra original fue vaporizado.

Tabla 2.- Análisis parcial del residuo en %

	Pb	Cu	Ag	Zn	Fe
Residuo	7.0	5.5	0.05	7.1	20.1

Los análisis del residuo de un microscopio óptico indican que en las ultimas 10 fases estan presentes separados ó en combinación PbS (galena), ZnS, CaS, FeS, $CuFeS_2$ (calcopirita), $CaSiO_3$, Al_2O_3 (feldespatos) (fe,Zn) (marmatita); $(Ni,Co)_3S_4$ (siegenita) y SiO_2 (cuarzo). En adición un examen espectrográfico revelo la presencia de elementos como Sn, Ag, Ti, Mg, y Mn.

El tubo con los globulos de plomo congelado en las paredes fueron retirados del horno y mantenidos verticalmente para remover el metal. El tubo se calento por un tiempo suavemente existiendo un flujo de He ,y el Pb fundido se colecto por goteo por la abertura.Una átmosfera de gas inerte fue necesaria para prevenir la oxidación del Pb y posibles danos al tubo ceramico por subsecuentes reacciones del PbO con el SiO_2.A pesar de las dificultades involucradas en remover las pequeñas cantidades del plomo depositadas al final del tubo despues de la reducción,cerca del 98% del metal fue cuanteado.El producto obtenido es notablemente libre de impurezas como se muestra en la tabla 3

Tabla 3.- análisis químico de los productos de Pb en %

cantidad de muestra gramos	temp °C	Pb	As		Sb	Si	Zn
10	1000	99.9	<0.001	<0.0[illegible]	0.001	0.001	0.00
100	1100	99.9	0.00[illegible]	0.00[illegible]	<0.00[illegible]	<0.001	0.002

Habiendo establecido los parametros iniciales de operación con lo[illegible] de carga en 1000°C, la atención fue dirigida hacia incrementar tanto la temperatura como el tamaño de la muestra. Los datos de la tabla 4 indican que un incremento en la temperatura a 1100°C debera resultar aproximadamente un incremento de 4/4 en la presión de vapor del PbS y consecuentemente solo 1/4 cuando mucho de la corriente de gas requerido para completar la vaporización. Sin embargo la figura 3 muestra que la presión de vapor del ZnS llega a ser más significativa con la elevación de la temperatura. De donde es deseable operar en un plano que evite la contaminación del producto final de Pb con Zn. La fig 3 tambien indica que la pequeña cantidad de PbO en los concentrados debera ser vaporizada a medida que se eleve la temperatura, esto no presenta problema excepto como una amenaza del refractario de Si, desde el PbO debera reducirse rápidamente a plomo metálico. Varios experimentos fueron conducidos a 1100°C con 100 g de muestra usando N_2 como gas de acarreo. El porcentaje de vaporización fue sustancialmente incrementado y el flujo de gas requerido para completar la vaporización fue considerablemente más bajo del esperado. Un análisis químico parcial del Pb producido a alta temperatura es mostrado en la tabla 3

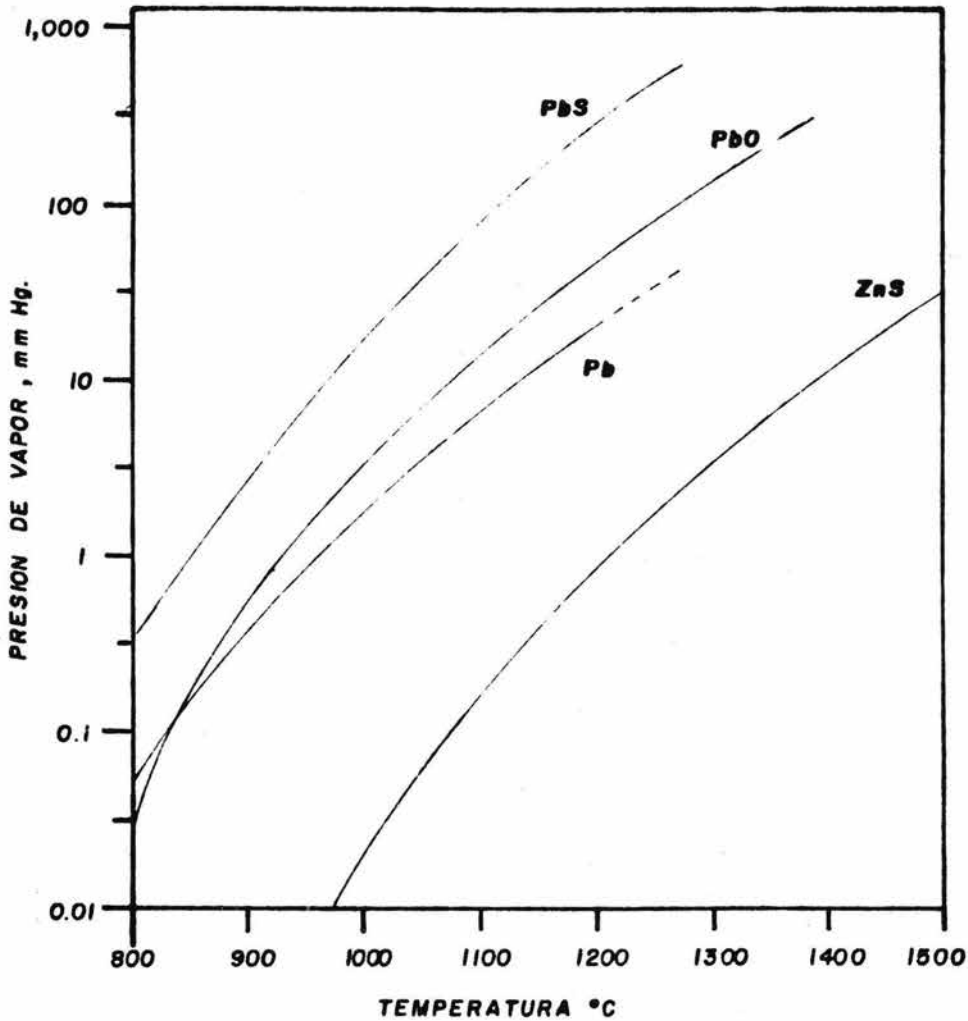


Fig. 3 PRESIONES DE VAPOR DE PbS, PbO, Pb, ZnS

Tabla 4.- calculo teorico del flujo de gas requerido para completar la vaporización de concentrados de plomo.

temp. °C	presión de vap. PbS mm de Hg	ncg/nPbS	cg/8.82 g PbS litros	$10^3 ft^3$ cg/ton Pb
900	2.80	271	224	939
950	7.98	94	78	327
1000	19.99	37	31	130
1050	43.02	17	14	59
1100	85.88	8	7	29

DISCUSION

VAPORIZACION

Como se muestra en la tabla 1,la materia prima usada contenia 76.4% de Pb ó el equivalente de 88.2% de PbS.La cántidad teorica de flujo - de gas requerido para vaporizar todo el PbS que se encuentra en los - 10 g de muestra a diferentes temperaturas,puede ser calculado de acuerdo a la siguiente formula;asumiendo una presión total de una átmosfera.

$$\frac{760}{P_{PbS}} - 1 = \frac{ncg}{nPbS}$$

donde P_{PbS} es igual a la presión de vapor del PbSa una temperatura -- dada,ncg y nPbS son el número de moles del gas y el PbS respectivamente.Esos valores se muestran en la tabla 4.La cántidad de flujo de gas requerido por ton. de Pb tambien se da.La presión de vapor del PbS se tomo de los trabajos de Gidley.

Como se reporto en la sección de vaporización,apróximadamente se requieren de 34 litros de He para vaporizae todo el PbS(8.82g) en los - 10 g de muestra a 1000°C.Este valor empirico de 34 litros de He esta más o menos de acuerdo con el calculado teoricamente que es de 31 litros,que se reporto en la tabla 4 como el necesario para completar la vaporización a 1100°C.

Se puede demostrar usando la teoria cinetica de los gases que el % de

vaporización es una función inversa del tamaño de las moleculas del flujo de gas.El mayor volumen requerido para completear la vaporización de gas de moleculas mayores es directamente proporcional al incremento en la fuerza de retardo, F_{PbS}, Cg ejercidas por el gas sobre las móleculas vaporizadas de PbS. F_{PbS}, cg es igual al momentum perdido , cuando hay una colisión recta entre las móleculas de PbS vaporizadas y las móleculas ó átomos del gas acarreador; esto es:

$$F_{PbS}, cg = Z_{PbS}, cg \; M_{PbS} \; Vi(PbS) - Vf(PbS)$$

Donde M_{PbS} = al peso molecular del PbS en gramos.

Vi(PbS) y Vf(PbS) = vel.inicial y final de las móleculas de PbS antes y despues de la colisión con las móleculas del gas de acarreo respectivamente.

Z_{PbS}, cg =número total de colisiones en 1 seg. entre las móleculas de PbS y todos los átomos ó móleculas del gas acarreador en 1 c.c. y esta dado por:

$$Z_{PbS}, cg = 1/4 \; NPbS \; Ncg \; (\sqrt{}PbS + \sqrt{}cg)^2 \left\{8\pi RT\left(\frac{MPbS + Mcg}{MPbS \; Mcg}\right)\right\}^{1/2}$$

donde $\sqrt{}PbS$ y $\sqrt{}cg$ es el diametro de las móleculas de PbS y del gas de acarreo en cm (distancia más aproximada); R = constante de los gases 8.31×10^7 ergs/g-mole ^oK ; T = temp. en ^oK ; NPbS y Ncg = número de moleculas de PbS y del gas de acarreo respectivamente.Esas cántidades pueden ser calculadas usando la primera ley de los gases ideales.

Vi = vel. inicial del PbS y gas acarreador antes de la colisión y es calculado como sigue:

$$Vi = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Vf = vel. final del PbS y gas acarreador despues de la colisión y es calculado usando la ley de la conservación de la energía.

Tabla 5.

Incremento en la fuerza de retardo ejercida sobre especies vaporizadas con incremento en el tamaño de las moleculas del gas acarreador.

	P.M. ε	Vi cm/seg	Vf cm/seg	N moleculas/ cm^3	∇, cm	$\mathcal{Z}_{PbS,Cg}$ colisiones/ seg	$F_{PbS,Cg}$ dinas
PbS	239.254	3.641×10^{4}	---	15.133×10^{16}	4.20×10^{-8}	---	--
He	4.003	-2.816×10^{5}	2.593×10^{4}	5.591×10^{18}	2.18×10^{-8}	7.072×10^{26}	17.730×10^{32}
N_2	28.013	-1.063×10^{5}	0.651×10^{4}	5.591×10^{18}	3.15×10^{-8}	3.718×10^{26}	26.606×10^{32}

$1/2\ MPbS\ Vi^2(PbS) + 1/2\ Mcg\ Vi^2(cg) = 1/2\ MPbS\ Vf^2(PbS) + 1/2\ Mcg\ Vf^2(cg)$
y la conservación del momentum:

$MPbS\ Vi\ (PbS) + Mcg\ Vi\ (cg) = MPbS\ Vf\ (PbS) + Mcg\ Vf\ (cg)$

y resolviendo las 2 ecuaciones simultaneamente, los valores encontrados de las ecuaciones con respecto a He y N_2 a 1273°K se dan en la tabla 5.

De la tabla 5 es evidente que hay 1.5 veces más energía perdida en la colisión entre PbS y las moleculas de N_2 que entre PbS y He. Este efecto hace bajar la presión de vapor del PbS y se requiere mayor cántidad de N_2 para completar la vaporización.

El gran volumen de gases requeridos constituyen el principal costo involucrado en el proceso. Sin embargo tanto H_2 como N_2 son relativamente economicos, su costo es alrededor de $ 0.25 a $ 0.30 por 1000 (S PC) los cuales parecen tolerables.

La comparación de los resultados de la tabla 3 indican que hay ligeramente más Zn acompañando al Pb cuando se opera a 1100°C que a los 1000°C, tambien hay algo más de Ar pero disminuye el S. El análisis de el S reportado en la tabla 3 se piensa que esta relacionado al tamaño de la muestra y que hornadas mayores podrian afectar el contenido actual de S. El incremento de la velocidad de vaporización y de la reducción del volumen del gas de acarreo requerido debera probablemente influir en la disminución de la pureza del Pb producido a mayores temperaturas. La temperatura óptima de operación podria elegirse de a acuerdo al balance entre la velocidad de vaporización y la cántidad del gas acarreador requerido (alta temperatura) frente a la pureza del Pb deseado (baja temperatura).

CALOR REQUERIDO PARA EL PROCESO

La tabla 6 nos muestra la cántidad teorica de calor que se requiere para los propositos del proceso asumiendo que el conc. es PbS puro. La cántidad de H_2 y N_2 requeridos por tonelada de Pb se basan en los datos obtenidos de las pruebas hechas con 10g de muestra a 1000°C pa

ra 2 hOras de permanencia.Los flujos de N_2 e H_2 fueron de 100 y 420 c.c. STP/min respectivamente.

Tabla 6 .- Calor requerido para el proceso a 1000°C

	Kcal/g-mol	Kcal x 10^3/ton Pb
$\int_{298}^{273}$ Cpdt (PbS)	13	59
H_v $PbS_s \longrightarrow PbS_v$	56	244
$\int_{298}^{1273}$ Cpdt (H_2)	7	444
H_{1273} ($PbS_v + H_2 \longrightarrow Pb_1 + H_2S$)	15	66
$\int_{298}^{1273}$ Cpdt (N_2)	7	1944
total	-	2757

Los datos de la tabla 6 nos indican que la cantidad de calor neceria para el proceso es de 2757 000 Kcal/ton de Pb ó aproximadamente 11 x 10^6 BTU/ton Pb. Pero aproximadamente el 87% de este es consumido en calentar el H_2 y el N_2.Mucho de este calor es potencialmente recobrable en cambiadores de calor.El subir la temperatura de operación a 1100°C no debera afectar grandemente los calculos termodinamicos pero una mayor reducción (75%) en el N_2 requerido (debido al incremento en la presión de vapor del PbS a altas temperaturas) podria bajar sustancialmente el calor total requerido.

TRATAMIENTO DE LOS GASES USADOS Y EL RESIDUO.

No se ha probado todavia como recobrar el S y no se ha investigado la posibilidad de reciclar alguna fracción de los gases.Los métodos de tratamiento de gases usados afectan la cántidad de calor que deberia recobrarse.

Como punto de partida la modificación del proceso Claus podria ser - usado para recobrar el S elemental despues de la licuefacción ó un - tamizado molecular que separe los componentes remanentes de la mezcla de gases N_2 - H_2 .

Los métodos que se empiezan a investigar para recuperar los valores metalurgicos de los residuos, separación mécanica por ejemplo flotación es una posibilidad. El Pb y el Zn remanentes podran removerse y separarse por medio de vacio parcial. Esto se ha llevado a cabo a escala laboratorio. La vaporización del PbS y el ZnS de 10 g de los concentrados a 1000°C a bajo vacio (25 um) se completo de 5 a 10 minutos. El ZnS y el PbS se depositaron separadamente en la parte fria - del tubo del lado de la bomba. El PbS se reciclo y el ZnS fue tratado por medios convencionales. De la remosión del Pb y Zn, el residuo podria ser retratado para recuperarse Cu y Ag.

CONCLUSIONES

Aunque esta fue una investigación preliminar de laboratorio de un - proceso completamente nuevo, los resultsdos son muy animosos. Sé produjo un Pb con un 99.9% de pureza en una sola etapa de reducción directa de vapor de PbS con H_2. Hay subproductos con valores potenciales - como son Cu, Ag y Zn que estan disponibles en el residuo. El S fue recogido como H_2S el cual puede ser rapidamente descompuesto en S elemental y vapor de agua por una modificación del proceso Claus.

III.3.-RECUPERACION ELECTROLITICA DIRECTA DE PLOMO PARTIENDO DE SULFUROS DE PLOMO Y CONCENTRADOS DE GALENA.

RESUMEN

La disolución anodica de sulfuros de Pb y concentrados de galena han sido estudiados en electrolitos de cloruro acuoso. Experimentos con sulfuros de Pb como anodo fueron hechos con electrolitos de HCl, HCl-NaCl y HCl-NaCl-$PbCl_2$ y la influencia de la densidad de corriente. La composición del baño y la temperatura fueron estudiadas. La eficiencia de la corriente fue máxima en la más baja densidad de corriente. La eficiencia para la disolución de Pb fue establecida abajo de el 35% en electrolitos puros de HCl. La adición de NaCl en grandes cantidades (arriba de 250 g/l) al electrolito de HCl tiene resultados en consideración en el aumento en la eficiencia de la corriente (61%). La adición de $PbCl_2$ al elctrolito HCl-NaCl baja la eficiencia de la corriente al 37%. Bajo las condiciones óptimas de la composición del electrolito (0.3 M HCl + 250 g/l NaCl). La densidad de corriente anodica (0.17 amp/dm^2) y temperatura de 60°C, la eficiencia de la corriente anodica se encontro que es de 61.5%.

La disolución anodica de los concentrados de la galena han sido estudiadas en electrolitos de HCl-NaCl. Bajo las condiciones óptimas correspondientes a una composición electrolita de 0.3M de HCl + 250g/l de NaCl y una densidad de corriente anodica de 0.4-0.5 amp/dm^2 la eficiencia de la corriente anodica se aproximo a la de los valores teoricos.

INTRODUCCION.

La explotación comercial del proceso "anodo-sulfuro" por la international Nickel company de Canada estímulo a un número de trabajadores a investigar la posibilidad de producir directamente metales de sus sulfuros. El proceso involucra muy poca cantidad de etapas cuando se

comparó a los tratamientos convencionales.Es tambien posible recobrar S en su forma elemental.Igualmente algunos metales preciosos pueden ser recobrados de los lodos anodicos.

Trabajos extensivos han sido reportados sobre la recuperación electrolitica directa de metales de sus sulfuros.Particularmente para Cu. Esos han sido adecuadamente reportados en 2 recientes revistas.

Pruebas para recobrar Pb y S electróliticamente datan de 1935,cuando PbS disuelto en cloruro de plomo fundido fue electrolizado en cerca de 600°C en el proceso Halkin.No obstante que la electrolisis de PbS en sales fundidas recibió la atención de otros investigadores,esta sufre de la desventaja de las altas temperaturas de operación.Por otro lado un proceso empleando PbS como un anodo soluble en medio acuoso debera ser completamente atractivo.En conexión a esto es apropiada la mención del trabajo llevado por un equipo de investigadores japoneses donde tenian cada PbS compactado,con o sin grafito como aglomerante.O usando el polvo directamente como anodo soluble electrolitico.Ito,Yanagese y Higashi extrajeron Pb por electrólisis directa de concentrados de Pb en un baño de perclorato en 40°C.En otra aproximación Sawamoto,Oki y Ono usaron una mezcla de concentrados de PbS y grafito como anodo,el metal se disolvio electroquímicamente dentro de la solución acida de HBF_4 y subsecuentemente se electrodeposito sobre la placa del cátodo de Pb.Las condiciones electróliticas óptimas fueron: temperatura 50°C;electrólito solución al 3% de HBF_4;grafito contenido en el anodo 40% en peso y la densidad de corriente anodica de 0.1-0.5 amp/dm^2.

Oki,Kuneida y Yoshinko reportaron sus observaciones sobre la disolución anodica de Cu y Pb de polvo de CuS y PbS circundante a un anodo de grafito.El electrólito usado fue de solución al 3% deHBF_4 y los valores dela densidad de corriente fueron de 1.3 amp/dm^2 y de 0.3 amp/dm^2 para Cu y Pb respectivamente.

Sin embargo la información útil sobre la disolución anodica de PbS es insuficiente y el uso de electrólitos de HCl y HCl-NaCl no ha re-

cibido la atención de trabajos anteriores .Este hecho promovio la -- present investigación la cual fue llevada a lo largo de las siguientes lineas:

1- La solubilidad de anodos de PbS en elctrolisis acuosa en electrólitos de HCl,HCl-NaCl;HCl-NaCl-$PbCl_2$ de las composiciones del baño, la densidad de corriente y la temperatura.

2.- La solubilidad de anodos de concentrados de galena en electrólisis acuosa en electrólitos de HCl-NaCl y como influyen por la composición del baño,la densidad de corriente y la temperatura.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

MATERIALES

PbS,análisis: Pb 85.9% y S 13.7%,concentrados de galena de Hindustan Zinc LTd (analizando Pb 78.90%;S 13.6;Zn 2.5b;trazas de Fe,materia - extraña 3.8),HCl;NaCl,$PbCl_2$,cátodos de placas de Pb y una placa de - grafito como base.

METODO

El PbS es un material altamente volatil.Es por eso que es completa - mente dificultoso fundirlo ,y más fundirlo en la forma de anodos.No obstante anodos de Ni_3S_2,Cu_2S y cobre fundidos han sido utilizados - afortunadamente en investigaciones anteriores.Otra técnica tuvo que ser adoptada como recurso para el PbS involucrado.En el presente trabajo los sulfuros pulverizados fueron compactados dentro de un molde cílindrico(1.6 cm de diametro y 1 cm de altura),el cual sirvio como anodo soluble.Compactos identicos de caracteristicas físicas uniformes fueron obtenidos manteniendo las condiciones de prensado constantes para todos los pelets.Se encontro que los pelets eran mecanica-- mente bastante fuertes para resistir las condiciones electróliticas. Todos los estudios experimentales fueron hechos en una celda rectangular (3.5 cm x 3.5 cm x 6 cm).Una plancha de grafito fue colocada en el fondo,encima de la cual 4 pelets de PbS ó concentrados de galena fueron mantenidos para cada electrólisis.Una conexión fue toma-

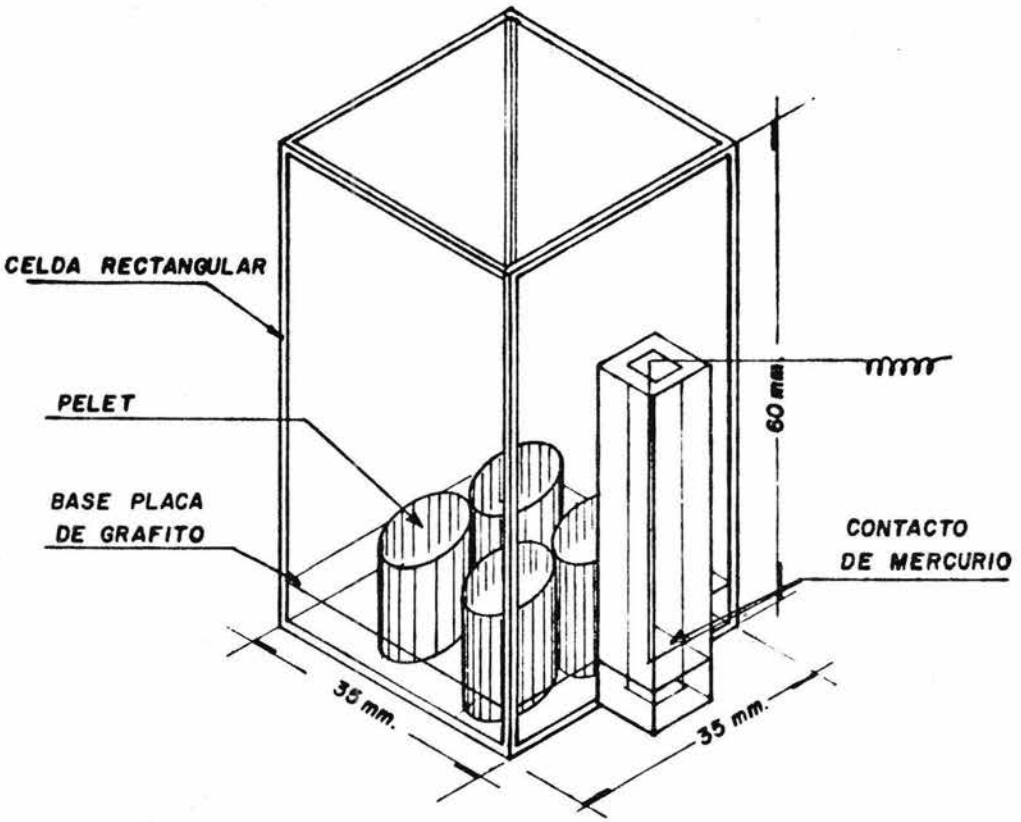


Fig. 1 DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LA CELDA ELECTROLITICA

da de la plancha de grafito a lo largo de una columna de Hg, eso da - seguridad para un buen contacto electrico (ver fig. 1). Una placa de Pb sirviendo como cátodo fue suspendida diagonalmente a travez de la celda. La celda electrólitica fue llenada con 1000 ml de agua. Un ca-- lentador de Niquel-Cromo fue sumergido en el baño de agua para lle-- var la temperatura requerida. La temperatura en el baño fue mantenida constante dentro de $\pm$ 1 ^{o}C por un arreglo de control termostático. El baño del agua en turno fue colocado encima deun agitador-calentador magnético con el objeto de agiter el agua en el baño continuamente para asegurar la temperatura uniforme a treavez de ella y tener si - es necesario una parrilla como calentador auxiliar.

La cantidad de Pb antes de la electrólisis y despues de la electróli sis fue determinada por titulación volumetrica con E.D.T.A. y un balance de materia fue establecido para calcular el peso del Pb disuelto del anodo. Esto representa el peso del Pb disuelto en el electróli to tanto electroquímicamente como químicamente. Ya que los experimentos fueron hechos para solo un amp-hora. La cantidad de S elemental - recuperable fue muy pequeña y no se probo llevar a cabo un balance - de materia de S e investigar su recuperación electrólitica.

El método de preparación de pelets de concentrados de galena y las - tecnicas experimentales fueron esencialmente las mismas a las emplea das para pelets de PbS. Sin embargo en todos los experimentos con pelets de concentrados de galena se noto que sobre electrólisis prolon gadas, una parte del lodo se desalojaba de la superficie de los pele- ts y se asento sobre la base de la plancha de grafito. Se hicieron -- pruebas para producir pelets más fuertes, por el aumento de la compac tación y el uso de grafito como aglomerante, pero no fueron afortuna- das. Sin embargo los depositos en esos experimentos se adherian bien al cátodo y por lo tanto hubo poca posibilidad de que el depósito - cayera y se mezclara con los lodos desplazados de la placa de grafi- to.

RESULTADOS Y DISCUSION

ANODOS DE PbS

a.-Electrólitos de HCl: En electrólitos de HCl la influencia de la concentración de HCl fue estudiada por la variación de la composición de 0.1 M a 0.5 M de Hcl, en una aparente densidad de corriente anodica de 0.35 amp/cm^2 y la temperatura electrólitica de 60 $\pm$ 1 °C. Los resultados estan indicados en la figura 2. Se observa que la concentración 0.3 molar de HCl da una máxima eficiencia de corriente anodica de 26.5%. Influencia similar se tambien con respecto a las eficiencias de corriente cátodica.

Por fijación de la concentración de HCl del baño en 0.32 M la influencia de densidad de corriente sobre la disolución de PbS fue estudiada y los resultados estan indicados en la figura 3. La densidad de corriente fue variada de 017 a 071 amp/dm^2 y se observo que la eficiencia para la disolución de Pb es máxima (35.6%) a baja densidad de corriente y disminuye constantemente con la elevación en la densidad de corriente. El valor mayor de 0.17 amp/dm^2 obtenido en esas investigaciones, coincidio bien con el dato de 0.1-0.5 amp/dm^2 reportado por Sawamoto. Oki y Ono, y 0.4 amp/dm^2 reportado por Oki, Kuneida y Yoshinko.

Por fijación de la concentración de HCl en 0.3 M y la densidad de corriente anodica en 0.35 amp/dm^2, fueron llevados experimentos para estudiar la influencia de la temperatura. La eficiencia de la corriente anodica fue establecida a ser 15.12%, 22.9%, 26.8%, en 30, 45 y 60°C respectivamente. DE este modo se ve que la eficiencia de la corriente se incrementa como la temperatura aumenta. Esto puede atribuirse a la alta solubilidad del Pb en el electrólito en temperaturas elevadas.

b.- Electrólitos de HCl-NaCl: La eficiencia de la corriente para la disolución y depositación del Pb como se observó en el electrólito de HCl fue baja. Por eso la adición de NaCl fue hecha al HCl para mejorar la solubilidad del Pb en el electrólito. La solubilidad del ---

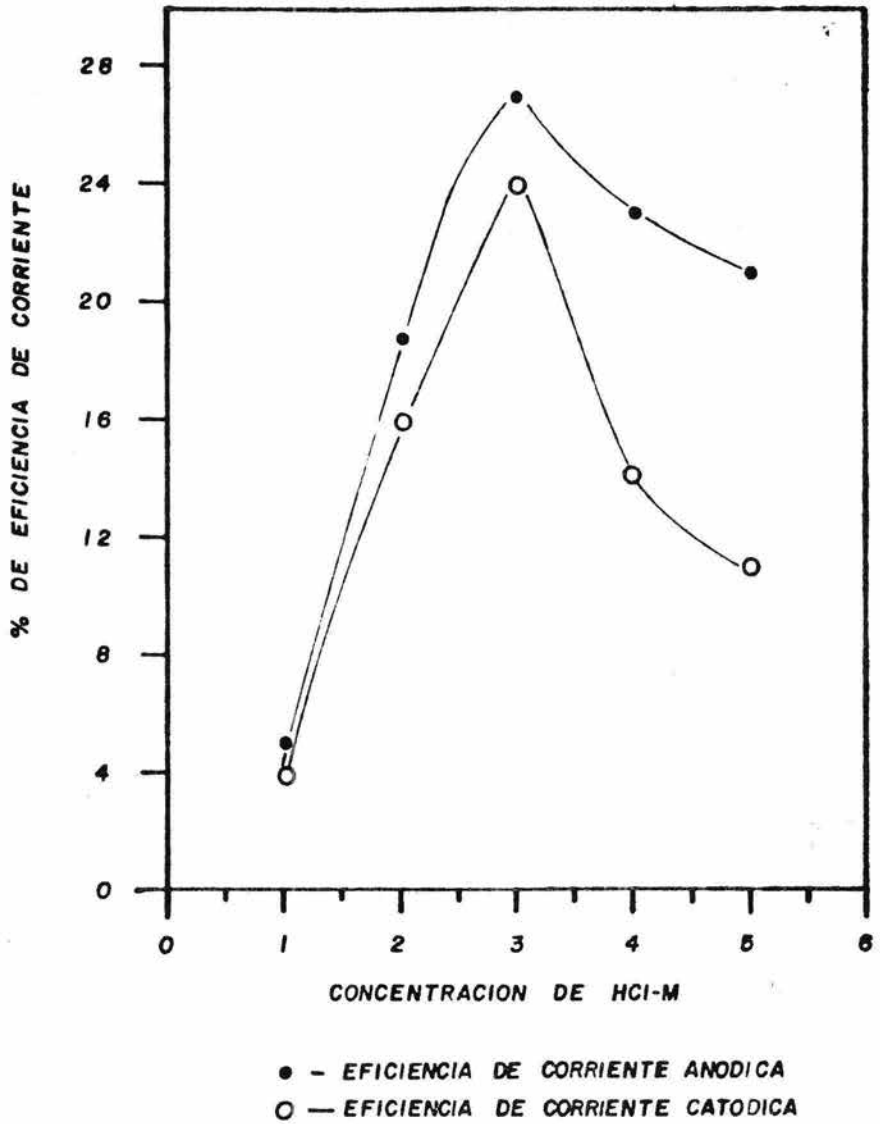


Fig. 2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HCl SOBRE LA DISOLUCION ANODICA DE PbS.

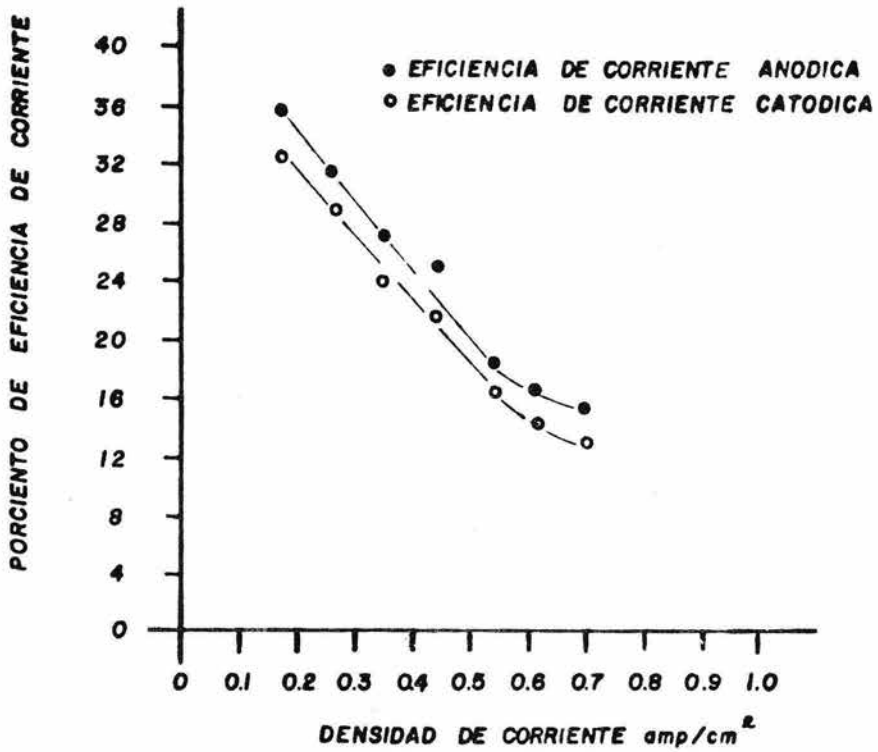


Fig. 3 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA DISOLUCION ANODICA DE PbS

$PbCl_2$ es incrementada por la adición de grandes cantidades de cloruros al HCl, porque es capaz de combinarse con los iones de Cl^- adicionales formando complejos anionicos.

COMPLEJOS ANIONICOS

La disolución anodica de PbS fue estudiada en electrólitos de HCl---- NaCl, en los cuales la concentración de HCl fue fijada en 0.3 M y la adición de NaCl fue variada de 0 a 250 g/l . La densidad de corriente anodica fue mantenida en 0.35 amp/dm^2. Los resultsdos se dan en la tabla 1. Se noto que la eficiencia de la corriente anodica para la disolución de Pb se incrementa como la cantidad de NaCl aumenta en el -- electrólito dando un máximo valor de 56.16% en 250 g/l de NaCl. Sin embargo, mayor adición de NaCl no fue posible despues de 250 g/l que es el valor más cercano al limite de saturación para NaCl en solución 0.3 M de HCl. El incremento en la eficiencia por adiciones de NaCl, puede ser atribuido no solamente a la formación de complejos - sino tambien a la naturaleza corrosiva de los iones adicionales de - Cl^- en el electrólito. Los agentes clorurantes que son bien conocidos preeven la oxidación del anodo.

Tabla 1.-Influencia de la concentración de NaCl en la disolución anodica de PbS.

Concentración del HCl en el baño ..... 0.3 M
aparente densidad de corriente anodica .... 0.35 amp/dm^2
temperatura ..... 60 ± 1°C
corriente total pasada ..... 1 amp-hora

cantidad de NaCl en el baño g/l	eficiencia de la corriente anodica %	eficiencia de la corriente cátodica %
-	26.80	24.35
50	29.54	26.85
100	35.94	27.35
150	46.50	36.44
200	50.17	29.25
250	56.16	48.11

El comportamiento de los anodos de PbS en electrólitos de HCl 0.3 M + 250 g/l de NaCl, como una función de variación en la densidad de corriente es indicado en la tabla 2. Se observo que la máxima eficiencia de corriente anodica de 61.5% es observada en la más baja densidad de corriente de 0.17 amp/dm^2 y la más alta temperature de 60°C.

c.- Electrólitos de HCl-NaCl-$PbCl_2$.- Algunos experimentos fueron hechos en electrólitos de HCl-$PbCl_2$ para estudiar la influencia de la adición de $PbCl_2$. La concentración del Hcl en el baño fue fijada en 0.1 M y la adición de $PbCl_2$ fue hecha de 0 a 4 g/l. En esos experimentos la eficiencia de la corriente se encontro que era generalmente baja, y no afecta signifativamente la adición del $PbCl_2$ al baño. Sin embargo algunos experimentos fueron hechos tambien para estudiar la influencia de la adición de $PbCl_2$ en el electeólito HCl-NaCl. La concentración de $PbCl_2$ fue variada de 0 a 10 g/l en un eletrólito conteniendo HCl 0.3 M y 250 g/l de NaCl y esos experimentos fueron conducidos en una densidad de corriente anodica de 0.35 amp/dm^2. Los resultados son representados en la tabla 3 . Fue notado como la cantidad de $PbCl_2$ en el baño fue incrementada, tanto la eficiencia de la corriente del anodo y cátodo disminuye. Se noto tambien que en altas concentraciones de $PbCl_2$ en el baño, los valores de eficiencia de corriente del anodo y cátodo tienden a converger. Esto puede atribuirse a la saturación del electrólito en iones Pb^{++} anterior a la electrólisis como un resultado de la adición de $PbCl_2$. El depósito de Pb sobre el cátodo obtenido en todos los experimentos descritos arriva fue polvurulento, dendritico y de baja adherencia al cátodo.

ANODOS DE CONCENTRADOS DE GALENA.

Los resultados de los experimentos con pelets de PbS fueron de este modo animosos que en el siguente período, los concentrados de galena fueron usados para el estudio sobre una disolución anodica de Pb y Zn en electrólitos de Hcl-NaCl.

Tabla 2-. Influencia de la densidad de corriente sobre la disolución anodica de PbS.

Concentración de HCl en el baño..... 0.3M
concentración de NaCl en el baño..... 250 g/l
temperatura..... 60± 1°C
corriente total pasada ..... 1 amp-hora

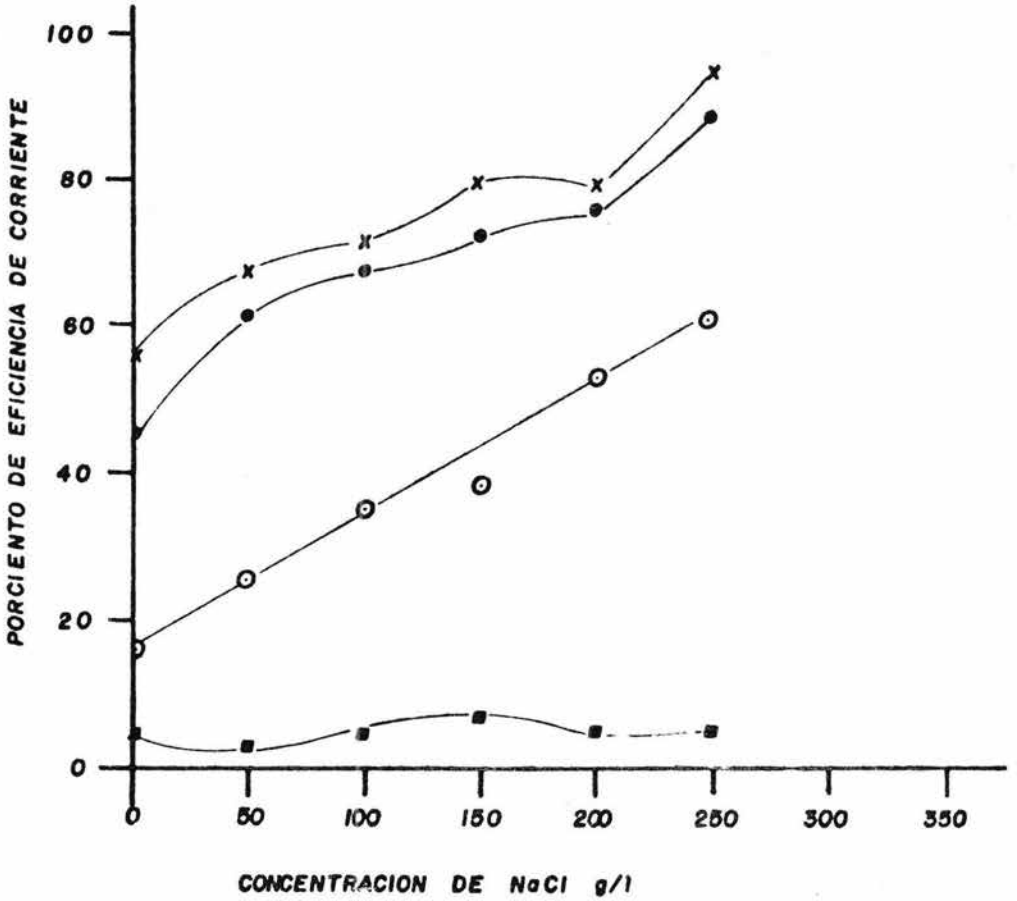
densidad de corriente anodica aparente amp/dm^2	eficiencia de corriente anodica %	eficiencia de corriente cátodica %
0.17	61.51	54.3[illegible]
0.26	58.39	52.5[illegible]
0.35	56.16	48.11
0.44	51.83	44.2[illegible]
0.53	48.83	43.62
0.62	45.95	41.55
0.71	45.50	40.33

Para estudiar la influencia de la concentración del NaCl, la concentración del HCl en el baño fue mantenida en 0.3 M, la densidad de corriente anodica en 0.35 amp/dm^2 y la adición de NaCl fue variada de 0 a 250 g/l. Los resultados estan indicados en la figura 4. Se noto que la eficiencia de la corriente para disolución y deposición de Pb se elevo constantemente con la adición de NaCl en el baño, alcanzando los máximos valores de 89.1% y 62.9% respsctivamente en las mayores concentraciones de NaCl en el electrólito (250 g/l).

Tabla 3.- Influencia de la adición de $PbCl_2$ sobre la disolución anodica de PbS.

concentración de HCl en el baño..... 0.3 M
concentración de NaCl en el baño..... 250 g/l
aparente densidad de corriente anodica. 0.35 amp/dm^2
temperatura ..... 60 ± 1 °C
corriente total pasada..... 1 amp-hora.

[illegible]dad de $PbCl_2$ en el baño g/l	eficiencia de corriente anodica %	eficiencia de corriente cátodica %
-	56.16	48.11
2	54.68	49.76
4	53.40	48.50
6	52.14	47.67
8	46.05	43.92
10	37.01	36.33



x CORRIENTE TOTAL UTILIZADA PARA LA DISOLUCION DE Pb + Zn.

● PORCIENTO DE CORRIENTE UTILIZADA PARA LA DISOLUCION DE Pb

⊙ EFICIENCIA DE CORRIENTE CATODICA

■ CORRIENTE EN PORCIENTO UTILIZADA PARA LA DIDISOLUCION DE Zn

Fig. 4 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE NaCl SOBRE LA DISOLUCION ANODICA DE CONCENTRADO DE GALENA.

La densidad de corriente anodica fue variada de 0.26 a 0.71 amp/dm^2 en HCl 0.3 M + 250 g/l de NaCl a 60 ± 1°C y los resultados estan indicados en la figura 5. Es de notarse que la máxima eficiencia de corriente se obtuvo en un valor óptimo de aproximadamente 0.5 amp/dm^2 y no al valor más bajo de la densidad de corriente (0.17 amp/dm^2) como en el caso con pelets de PbS. La eficiencia de la corriente anodica en esas densidades de corriente son más o menos el 100% y la eficiencia cátodica esta entre 72 y 73 %.

Los experimentos fueron hechos tambien en 30, 45 y 60°C y se noto que no hay apreciable cambio en los valores de la eficiencia de la corriente con la variación en la temperatura. Es significante que el efecto de la variación de la densidad de corriente y temperatura no es del mismo modo pronunciada como en el caso de los pelets de PbS y la eficiencia de corriente anodica del orden del 85-90 % fueron observadas aun en altos valores de densidades de corriente y temperaturas bajas. De este modo la disolución anodica de concentrados de galena pueden ser llevados a cabo en altas densidades de corriente y en condiciones de temperatura ambiente.

En general las eficiencias de corriente con anodos de concentrados de galena se observo que fueron mayores que las obtenidas con anodos de PbS bajo identicas condiciones. Fueron hechos experimentos para encontrar la disolución química de la galena y pelets de concentrados de galena en el electrólito. La cantidad de Pb disuelta de los pelets en el electrólito de HCl 0.3 M + 250 g/l de NaCl a 60 ± 1 °C en 10 horas son de 0.249 y 1.005 g respectivamente, es decir la cantidad de Pb disuelta químicamente de los pelets de galena es aproximadamente de 4 veces a la cantidad disuelta correspondiente de pelets de PbS bajo identicas condiciones. Esto de alguna forma ayuda a la ottención de altas eficiencias de corriente observadas con pelets de concentrados de galena.

Fue notorio tambien en estos experimentos, que una parte de los lodos anodicos se disolvia de los pelets durante la electrólisis y se depo

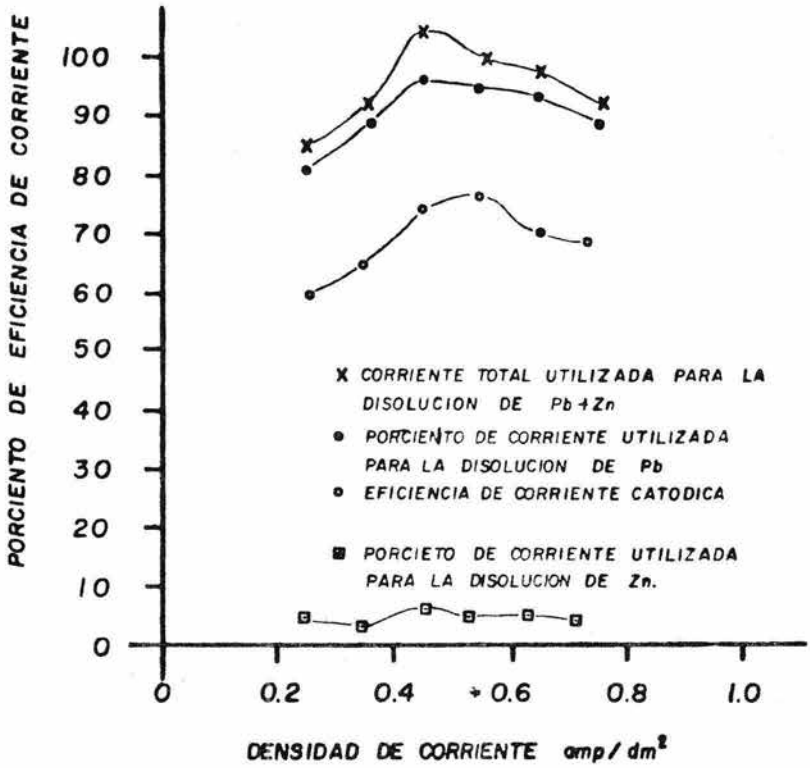


Fig. 5 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA DISOLUCION ANODICA DE CONCENTRADOS DE GALENA.

sitaba sobre la base de grafito, exponiendo asi superficies frescas para la electrólisis. Esto debera atribuirse a las diferentes caracteristicas físicas de los pelets de la galena. Esto tambien puede ser factor decisivo responsable de altas eficiencias de corriente exhibidas para los pelets de galena. La corriente utilizada para la disolución de Zn varia de 2.5 a 4.5 % sin mostrar alguna variación definitiva con los parametros estudiados. La cantidad de Zn disuelto en tan pequeña como el 2% de la cantidad correspondiente de Pb. Lo cual comfirma la observación anterior de Sawamoto, Oki y Ono en un baño de HBF_4 de 3%.

Los depositos cátodicos de Pb obtenidos en estos experimentos son de naturaleza esponjosa y muy buena adherencia al cátodo.

ELECTROQUIMICA DEL PROCESO.

La disolución anodica del PbS toma lugar predominantemente por la reacción:

$$PbS \longrightarrow Pb^{++} + S + 2e$$

Con el progreso de la electrólisis, la superficie del anodo queda rico en S y la polarización se establece. Esto puede dar la elevación a la descarga del ión hidróxilo, cayendo a la formación del oxigeno, de a cuerdo a la reacción:

$$2OH^- \longrightarrow H_2O + O + 2e$$

El oxigeno desplazado en el anodo oxida al PbS y acarrea más Pb dentro de la solución.

$$PbS + O \longrightarrow PbO + S$$

Ademas en la presencia de iones Cl^- en la solución, podemos tambien tener la descarga de iones Cl^- en el anodo, llevando a la formación de Cl_2

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$$

Este cloro puede ademas oxidar al PbS en el anodo, y lleva más Pb dentro de la solución:

$$PbS + Cl_2 \longrightarrow PbCl_2 + S$$

La depositación del Pb sobre el cátodo toma lugar por la reducción - de iones Pb^{++} de acuerdo a la reacción:

$$Pb^{++} + 2e \longrightarrow Pb$$

Ya que solo una parte de la corriente esta siendo utilizada para la depositación de Pb. La reacción de formación de hidróge:o consumira - el resto de la corriente:

$$2H^{+} + 2e \longrightarrow H_2$$

CONCLUSIONES

DISOLUCION ANODICA DE PbS

1- Las eficiencias de corriente para la disolución de Pb son bajas - en electrólitos puros de HCl.

2.- Con la adición de NaCl en el electrólito la eficiencia de corriente se incrementa.

3.-Las eficiencias de corriente son máximas en bajas densidades de - corriente y en altas temperaturas.

4.- Con la adición de $PbCl_2$ al electrólito de HCl + NaCl la eficiencia de la corriente decrese.

5.- Las condiciones óptimas son:

Electrólito.- HCl 0.3 M + 250 g/l de NaCl.

densidad de corriente anodica .- 0.17 amp/dm^2

temperatura.- 60°C

eficiencia de corriente anodica .- 61.5%

eficiencia de corriente cátodica .- 54.3%

DISOLUCION ANODICA DE CONCENTRADOS DE GALENA

1.- En general las eficiencias de corriente son altas que aquellas obtenidas con anodos de PbS bajo condiciones similares.

2.- Las eficiencias de corriente son máximas en altas concentraciones de NaCl en el baño.

3.- Un valor óptimo de la densidad de cooriente da un máximo de eficiencia de corriente

4.- La eficiencia de la corriente no es afectada mucho por la varia de la temperatura.

5.- Las condiciones óptimas son:

Electrólito: HCl 0.3 M + 250 g/l de NaCl

Densidad de corriente anodica: de 0.44 a 0.53 amp/dm^2

temperatura: de 30 a 60°C

Eficiencia de corriente cátodica: 72/73 %

Eficiencia de corriente anodica: aproximadamente 100 %.

III.4 CINETICA DE LA DISOLUCION NO OXIDANTE DE GALENA EN SOLUCIONES DE ACIDO CLORHIDRICO

SINOPSIS

Se ha demostrado que la galena (PbS) se puede disolver en soluciones no oxidantes con altas concentraciones de HCl a una velocidad la cual es controlada por difusión, la velocidad es una función no lineal de la concentración de cloro y se incrementa con el aumento de ácido. Pero solo aniveles de concentraciones ionicas de hidrógeno altas; y exiben una energía de activación de 12.3 Kcal/mol.

Un proceso de disolución de galena se ha desarrollado en términos de este modelo. El control en la etapa de disolución es el transporte de masa de el comolejo de cloruro de plomo y el alejamiento del H_2S de la interfase solución- sólido. Hubo buenos acuerdos entre la teoria y los resultados que se obtuvieron cuando el módelo se aplico a la reacción de disolución de galena en solución de HCl.

Este módelo es completamente general, y puede ser usado para predecir la cantidad de difusión que limita el proceso de disolución de otros metales sulfurados.

Hasta ahora, los procesos hidrómetalurgicos de minerales sulfurados se han desarrollado Primariamente con reacciones de Lixiviación oxidantes. Poca atención ha sido presentada a la posible aplicación de un proceso que involucra la disolución no oxidante y como resultado los mecanicos de esas reacciones no se han entendido bien, varios metales sulfurados se disolvieron en soluciones no oxidantes en soluciones concentradas de HCl. La cinetica de procesos de disolución semejantes son tipicamente limitados por el transporte de masa.

Tarabaev y Milyutina hicieron estudios preliminares de la disolución de Pb, Zn, Fe y Cu sulfurados en cloro conteniendo soluciones ácidas y encontraron que el incremento de las concentraciones de iones cloro e hidrógeno aumentan el porcentaje de disolución.

Vail'ev y Kovenya midieron el porcentaje de disolución en HCl - ($\leq$ 10 M HCl) de 62 a 343°K de cuatro esfarelitas (ZnS) con variación en el contenido de Fe (0-14% de Fe).
Parcialemente o totalmente la disolución fue limitado por la difusión en todo el Fe contenido en las esferelitas.
Además el porcentaje de disolución se incremento, y la energía de activación de disollución disminuyo con el incremento de contenido de Fe en las muestras de esfarelita.
Arai hizo una amplia investigación de la cinetica de ambas disoluciones oxidantes y no oxidantes en ZnS en soluciones de HCl.
Encontro que la velocidad de disolución no oxidante es limitada por el proceso de difusión entre 298 y 333°K. La velocidad de - disolución disminuye linealmente con el incremento del PH en el rango de 1 a 3. Los iones cloruro (10^{-1} a 1 M Cl^-) aumenta la - velocidad de disolución especialmente a altas temperaturas.
En una reciente publicación Ingraham, Parsons y Gabri reportaron que el transporte de masa limita la velocidad de disolución de Pirrotita monoclinica (Fe_7S_8) en soluciones de HCl (3-10 M) en un rango de temperaturas de 303 a 363°K la velocidad de disolución exibe una dependencia de 2ª orden sobre la concentración de HCl y la energía de activación de disolución es 7Kcal/mol..
Simkovich y Wagner midieron la velocidad de disolución de un cristal de PbS en solución aproximada de HCl 5M, en una tentativa para determinar la influencia de las impurezas del cristal en las velocidades de disolución, sin embargo esas medidas fueron irreproducibles y solamente se sugirio que las impurezas - tienen un pequeño efecto en la velocidad de disolución.
La cinetica de la disolución de PbS en soluciones de PbS en soluciones de HCl no se han estudiado con detalles, ni tampoco - hay una teoria general desarrollada para describir el mecanismo del control de la difusión en la disolución de metales sulfurados en soluciones de HCl. En el trabajo descrito aqui, la cántidad de disolución de el PbS en soluciones de HCl en la su

perficie de un disco rotatorio de galena natural fueron medidas las reacciones que ocurren, las cuales son:

$$PbS \rightleftharpoons Pb^{+2} + S^{-2} \quad \ldots\ldots\ldots 1(a)$$

$$S^{-2} + 2H^{+} \rightleftharpoons H_2S \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 1(b)$$

$$Pb^{+2} + iCl^{-} \rightleftharpoons PbCl^{2-i} \ (i=1,2) \quad \ldots 1(c)$$

Los resultados fueron racionalizados en terminos de la cántidad de difusión limitante de los complejos de $PbCl_2$ y H_2S apartando se la superficie del electrodo. Se obtuvieron excelentes acuerdos entre las cántidades predichas y las velocidades experimentales de disolución por la aplicación de las ecuaciones de transferencia de masa en los electrodos de un disco rotatorio.

El modelo es complemento general y puede extenderse simplemente a la disolución por difusión controlada de otros metales sulfurados en soluciones de HCl.

Experimentación

Todos los reactivos son de grado técnico y se uso agua tridestilada en todos los experimentos. Las concentraciones deseadas de iones cloro e hidrogeno se obtuvieron de la mezcla de soluciones de LiCl, HCl y $HClO_4$ en las proporciones requeridas. La concentración de los iones cloro de las soluciones reactantes fueron determinadas por titulación potenciometrica con una solución estandar de $AgNO_3$. Las concentraciones de iones hidrógeno de las soluciones fueron determinadas por titulación potenciometrica con solución estandar de NaOH. La galena natural usada en este studio cinetico fue una muestra de un material minado en Kansas, E. U. la galena estaba compuesta de 85.6% de Pb y 13.0%, de S en peso, el análisis espectrografico indica cántidades abajo del 1% de Ba, abajo de 0.1% de Al y abajo de 0.01% de Ca, Cu Fe, Mg, Sb, Bi, y Sr. Una muestra cilindrica de galena fue barrenada de una compactación de material natural, se utilizo un barreno con céntro de diamante enfriado con agua y fue introducido dentro de un cilindro PTFE embebida con epoxy y la probeta fue fijada a una flecha de un pulidor el cual rotaba a varias

velocidades, de 120 a 2400 r.p.m. El disco de galena fue pulido con lija fina de carborundo antes de cada experimento de disolución. El área expuesta fue cerca de 0.2 cm^2. El disco de perio-rotar en una solución contenida en un recipiente cilindrico con chaquetas con agua.

En una abertura a través del centro de la tapa se acomodo el disco rotatorio. La tapa también contenia entradas para N_2, una salida de extracción para H_2S y una salida para la muestra.

En un experimento típico el disco se róto en 150 ml de una solución de HCl y la cantidad de plomo disuelta fue controlada como una función del tiempo por absorción atomica espectrofotometrica.

RESULTADOS

En el curso de cada experimento de disolución un cambio intagible ocurrio en la concentración de los iones cloro e hidrógeno. La máxima cantidad de plomo disuelta fue abajo de 10^{-6} moles en cada experimento. La cantidad de plomo disuelta de el disco rotatorio de galena en cada experimento fue una función lineal del tiempo. La inclinación de cada linea trazada fue por eso una medida de la cantidad de disolución bajo las condiciones del experimento.

LA VELOCIDAD DE DISOLUCION COMO UNA FUNCION DE LA VELOCIDAD DE ROTACION DEL DISCO

Durante cada prueba la cantida de disolución fue medida en un minimo de dos velocidades de rotación del disco. En particular, la cantidad de disolución en HCl 6M a 298°K fue medida a la velocidad de rotación del disco entre 120 y 2400 r.p.m. La figura I representa un trazo de la cantidad de disolución contra la raiz cuadrada de la velocidad de rotación del disco. La relación lineal observada esta de acuerdo, con los fenomenos de los procesos limitados por difusión.

LA VELOCIDAD DE DISOLUCION COMO UNA FUNCION DE LA CONCENTRACION DE LOS IONES CLORO

En una serie de pruebas la cantidad de disolución de galena fue

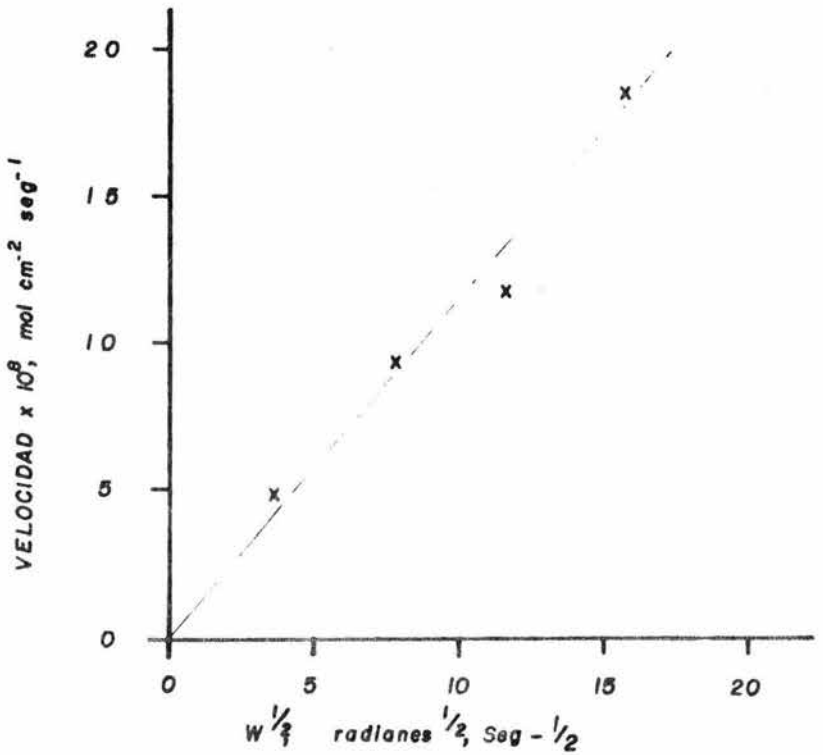


Fig. 1 VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL DISCO ROTATORIO DE GALENA EN HCl 6M EN 298°K COMO UNA FUNCION - DE LA RAPIDEZ DEL DISCO ROTATORIO.

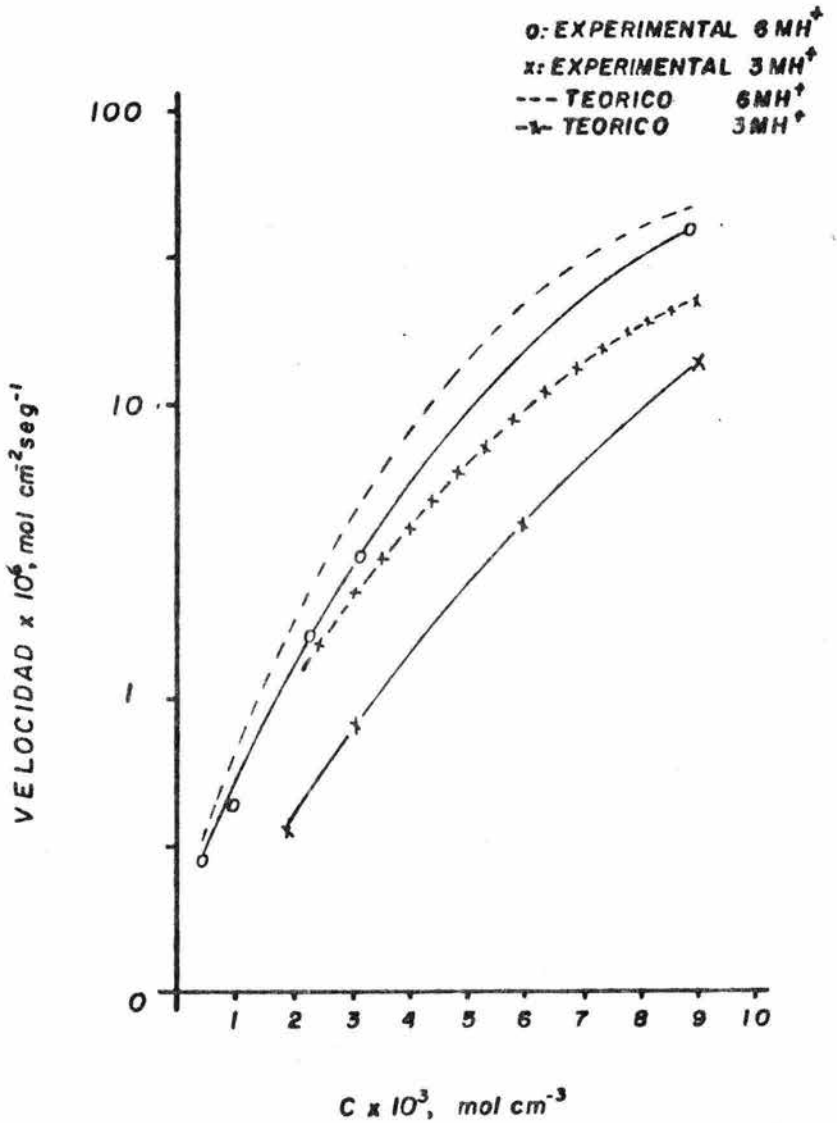


FIG. 2 - VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL DISCO ROTATORIO DE GALENA COMO UNA FUNCION DE LA CONCENTRACION DE CLORO EN SOLUCIONES $6MH^+$ Y $3MH^+$ EN 298°K Y 600 R.P.M.

medida en 298°K en 6M H^+ de varias concentraciones de iones cloro en el rango de 0.5 - 9M de Cl^- en todas las concentraciones de iones cloro excepto 9M de Cl^- la concentración ionica (μ) fue de 6. para 9M de Cl^- μ fue 9.

En concentraciones 6M de $HClO_4$ a 298°K, es decir con la solución de ácido libre de cloro, la cántidad de disolución fue demasiado baja para poder ser medida con el aparato que se uso.

La cántidad de disolución fue controlada por difusión a cada concentración de iones cloro. Los resultados se trazaron en la figura 2 como el logaritmo de la velocidad de disolución contra la concentración de los iones cloro. Una serie similar de resultados fue obtenida de las pruebas corridas en 3 M H^+ en este caso todas las soluciones fueron de una concentración ionica μ = 3 excepto la solución 6M de Cl^-, para la cual μ = 6 y la solución de 9M de Cl^-, para la cual μ = 9.

En el rango de 1-2M de Cl^- la velocidad de disolución fue solamente parcialmente limitada por difusión, pero arriba de 2M de Cl^- fue enteramente controlada por difusión, los resultados para soluciones 3M H^+ de concentraciones de iones cloro de 2M de Cl^- son también trazados en la figura 2.

En cada concentración del ión Hidrógeno la cantidad de disolución es rapidamente incrementada, como una función no lineal de la concentración de cloro.

La Velocidad de Disolución como una Función de la Concentración de los Iones Hidrógeno.

En otra parte de las pruebas la velocidad de disolución fue medida a 298°K en una solución 6M de Cl^- de varias concentraciones de ion hidrógeno. Para todas las soluciones la concentración ionica fue mantenida en 6, excepto en la solución 9M H^+, para la cual μ = 9. En las concentraciones de iones hidrogeno de 0.1 a 1.0 M la velocidad de disolución fue independiente de la velocidad de rotación del disco y, esto, no fue limitado por difusión. Entre las concentraciones de cerca de 1.0 y 2.0 M H^+ la

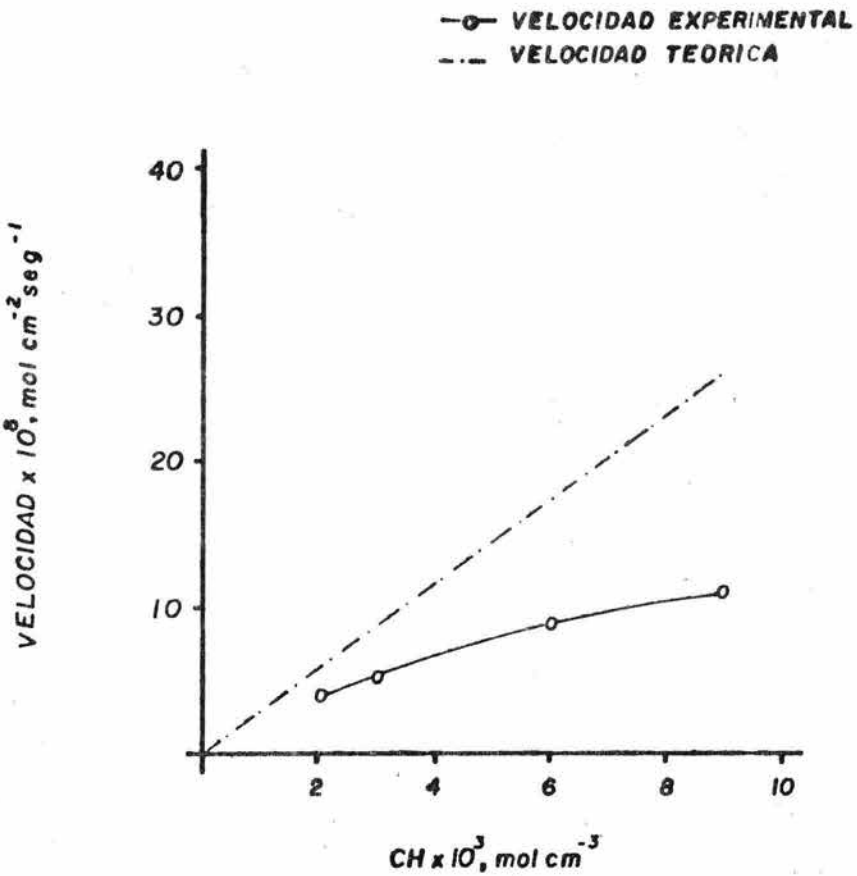


FIG. 3. VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL DISCO ROTATORIO DE GALENA COMO UNA FUNCION DE LA CONCENTRACION DE H^+ EN SOLUCIONES 6M Cl^- EN 298° K EN 600 R.P.M.

velocidad de disolución fue parcialmente controlada por difusión.En concentraciones arriba de 2 M H^+ la difusión fue el fenomeno limitante.La figura 3 muestra una gráfica de la velocidad de disolución contra la concentración del ión Hidrógeno en concentraciones del ión Hidrógeno tan grandes como 2M.La figura 3 muestra que la velocidad de disolución se incrementa rapidamente con la concentración del ión Hidrógeno entre concentraciones de 2M y #m,pero baja en concentraciones mayores de 6M.En soluciones con concentraciones mayores de 6M de Cl^- + 6M de H^+ un gas (presumiblemente H_2S) fue desplegado directamente de la superficie de la galena.

LA VELOCIDAD DE DISOLUCION COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA

La velocidad de disolución de la galena fue medida en soluciones --- 2M H^+ + 6M Cl^- (μ= 6) y tambien en soluciones de 6M H^+ + 6M Cl^- (μ= 6) en varias temperaturas en rangos de 298 a 338°K.En cada una el proceso de disolución fue controlado por difusión.La figura 4 contiene la gráfica de Arrhenius de los datos de velocidad.La gráfica de Arrhenius para los datos de velocidad en soluciones de 2M H^+ + 6M Cl^- es lineal sobre el rango integro de temperatura,y exhibe una energía de activación de 12.3 Kcal/mol.La gráfica de los datos de velocidad para soluciones 6M H^+ + 6M Cl^- es curva y exhibe una pequeña pendiente a altas temperaturas,no obstante una linea recta trazada entre los puntos de 298 y 316.5 °K,produce la misma energía de activación como la obtenida para soluciones de 2M H^+ + 6M Cl^-.

DISCUSION

Esta sección provee una interpretación de los datos cineticos para la disolución de galena bajo condiciones de difución controlada.Los datos de la velocidad de disolución no controlada por difusión debera discutirse en publicaciones posteriores.

Si el complejo de $PbCl_2$ soluble, H_2S soluble,iones de Hidrógeno y --- iones Cl^- son tomados como especie de difusión,entonces de acuerdo a Jaenicke bajo condiciones constantes la velocidad de difusión sera dada por:

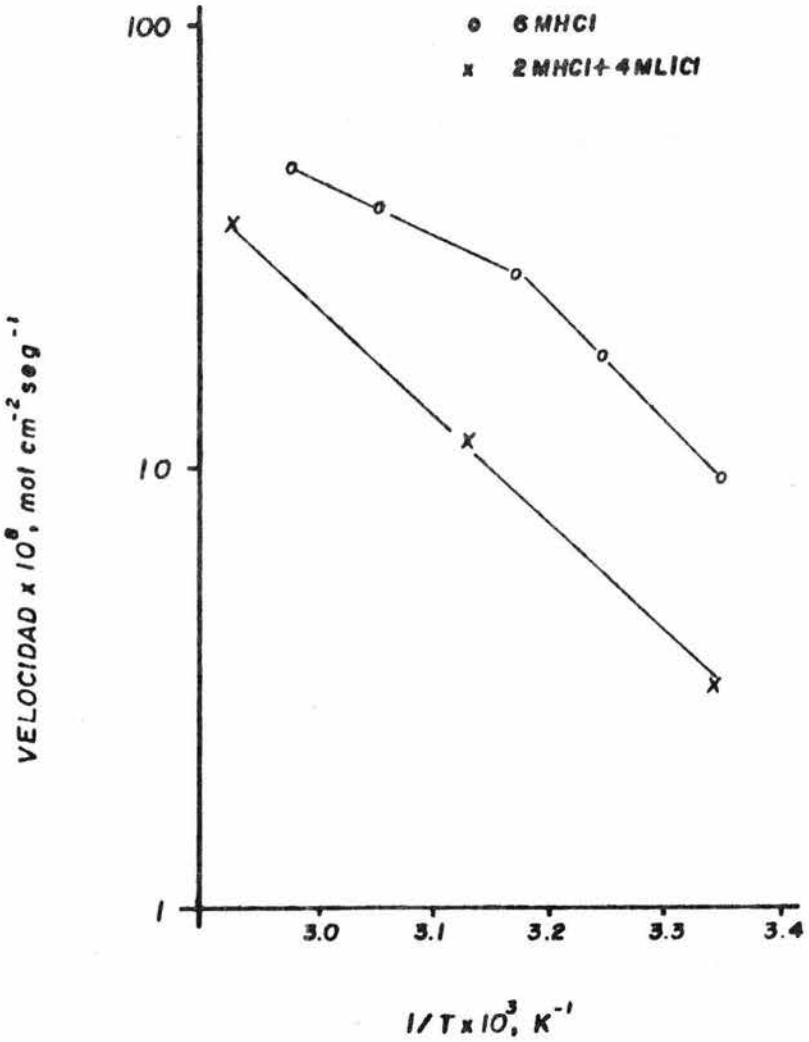


FIG.4 VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL DISCO ROTATORIO DE GALENA COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA EN 600 R.P.M.

$$\text{Velocidad} = \frac{dC'Pb}{dt} = \sum_{i=1}^{n} di\,(Ci - C'i) =$$

$$= dH_2S\,(C_{H_2S} - C'_{H_2S}) = \frac{1}{2}\,dH(C'H - CH) \qquad 2(a)$$

$$\sum_{i=1}^{n} idi\,(Ci - C'i) = dO\,(C' - C) \qquad 2(b)$$

donde CPb es la concentración de Pb^{+2}, Ci es la concentración del complejo de cloruro de plomo, $PbCl_i^{2-i}$, C_{H_2S} es la concentración del H_2S, C es la concentración del cloro y C_H es la concentración del H^+.

Donde d corresponde al coeficiente de difusión de la especie en cuestión multiplicada por una constante derivada de la solución de la ecuación del transporte de masa de la rotación del disco como sigue:

$$d = 0.62\,\gamma^{-1/6}\,W^{1/2}\,D^{2/3}$$

Donde D es el coeficiente de difusión en cm/seg, γ es la viscosidad cinetica g cm^2/seg y W es la velocidad de rotación del disco en radianes/seg. Las concentraciones con subfijo primo son referidas para la especie en el volumen de la solución, y las concentraciones sin subfijo primo indican la especie en la superficie de el disco. Las concentraciones son medidas en mol/cm^3 y la velocidad en mol/cm^2seg si la velocidad de disolución de el PbS es limitada por difusión el producto de solubilidad LPbS de el PbS debera ser satisfecho cerca de la superficie de la galena. Si la suposición es razonable de que $C_{H_2S} \gg C'_{H_2S}$ y $Ci \gg C'i$ para toda i y el coeficiente de difusión del complejo de cloruro de plomo son iguales, es decir di es independientes de i. Suponiendo que di = d, la siguiente ecuación puede ser derivada de la ecuación 2, con el requerimiento de que:

$$CPb \cdot Cs = LPbS$$

$$\frac{(C'H - CH)^2}{C'H} = L_{PbS} \cdot K_{H_2S} \frac{d_{H_2S}d}{(dH/2)^2} (\beta_1 C + \beta_2 C^2 + \beta_3 C^3 + \beta_4 C^4 + \beta_5 C^5) \quad (3)$$

donde

$$K_{H_2S} = 10^{20.5} = \frac{C_{H_2S}}{C_S C_H^2} \quad L_{PbS} = 10^{-28.4} \quad y \; \beta i = Ci / Pb \cdot C^i$$

(C_S = concentración de azufre S^{-2}) (4)

$$\beta_1 = 10^{1.2}, \beta_2 = 10^{1.7}, \beta_3 = 10^{2.0}, \beta_4 = 10^{1.3}, \beta_5 = 10^{0.6}$$

Los valores del producto de solubilidad del PbS y las constantes deformación de varias especies se tomaron de las constantes de estabilidad.

Desgraciadamente las constantes de formación del complejo de cloruro de plomo no se han medido bajo las condiciones de altas concentraciones de iones cloro e hidrógeno, ó ambas, para usarse en este trabajo. Bajo las condiciones de altas concentraciones ionicas usadas aqui, es probable también que las constantes de los complejos deberan incrementarse con el aumento de la concentración ionica; los valores escogidos para las constantes de los complejos de cloruro de plomo fueron medidas a 298°K para soluciones de LiCl + $LiClO_4$ de concentración ionica 4.

El valor de la derecha de la ecuación 3 tiene un valor aproximado de 10^{-2}, igual en 9MCl^-., esto implica C'H≃CH y C'c≃Cc, lo cual entonces implica que la difusión de los complejos de cloruro de plomo y el H_2S apartandose de la superficie del electrodo determina la velocidad de disolución. De las ecuaciones 2 y 3 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dC'Pb}{dt} = (L_{PbS} K_{H_2S}{}^d d_{H_2S})^{1/2} (\beta_1 C + \beta_2 C^2 + \beta_3 C^3 + \beta_4 C^4 + \beta_5 C^5)^{1/2} C_H \quad ...(4)$$

La ecuación 4 predice que la velocidad de disolución de el PbS, sera función no lineal polinomial de la concentración de cloro. Esta predicción es consistente con los resultados mostrados en la figura 2, en contraste, la dependencia lineal de la concentración del ion hidrógeno predicha por la ecuación 4 no es consistente con los resultados hallados experimentalmente en altas

concentraciones de ión hidrógeno. De la ecuación 2(a), sin embargo, es muy facil mostrar que en una solución de MCl^-, con concentraciones ionicas de hidrógeno mayores que 3M, la concentración de el H_2S en la superficie de el electrodo excede la solubilidad del H_2S en agua bajo 1 atm., de presión de H_2S. Esto explica la nivelación de la velocidad de disolución como una función de la concentración del ión hidrógeno en concentraciones en exceso de 3M, y la observación de la evolución del gas en la superficie del electrodo en altas concentraciones ionicas de hidrógeno.

De la sustitución de los valores anteriores para LPbS, KH_2S, β_1 y $D = DH_2S = 1x10^{-6}$ cm^2/seg en la ecuación 4, nos proporciona la velocidad de disolución limitada por difusión de la galena en soluciones de HCl.

La figura 2 y 3 muestran la comparación entre los valores predichos y experimentales de la velocidad de disoluciones en soluciones $3MH^+$ y $6MH^+$ de varias concentraciones de cloro. Es evidente de la figura 2 y 3 que las medidas de la velocidad de disoluciones sontodas sujetas a un factor cerca de 3 por la ecuación 4, y en muchos casos la velocidad de disolución cae dentro de un factor de 1.5 de las velocidades de disolución predichas. Los valores de la velocidad de disolución predichos dependen criticamente de el valor de el producto de KH_2S LPbS. Los valores de literatura para KH_2S y LPbS varian de $10^{\pm1}$ de los valores usados en este trabajo. Además unas cuantas determinaciones de el producto de solubilidad de la galena natural fueron hechas y una ligera diferencia en pureza puede ejercer una influencia significativa en el producto de solubilidad. Finalmente las constantes deformación de el $H_2S_{(aq)}$ no se determinaron a las altas concentraciones de iones hidrógeno que fueron usados en este trabajo.

Por eso el acuerdo entre los valores predichos y los medidos de la velocidad de disolución de la galena es bueno. Especialmente en vista de terminos de simolificación que C^{4} es independiente de i.

La energía de activación de la disolución de galena en soluciones de HCl puede también explicarse en terminos de un modelo de disolución en la ecuación 4. La curvatura de la gráfica de Arrhenius en altas temperaturas en los datos de velocidad de disolución en 6MHCl puede ser atribuido a la saturación de la solución con H_2S cerca de la superficie del electrodo. Tal saturación lleva a una evolución directa de H_2S de la superficie del electrodo y también da un aumento en la concentración, limitante de H_2S en la superficie del electrodo. Esto efecto no varie mayormente a bajas temperaturas en 6MHCl, y no se observa sobre todas las temperaturas en el rango de concentraciones de 2MHCl+4MLiCl, asi la energía de activación de 12.3 Kcal derivada de los datos de velocidad de disolución en soluciones 2MHCl+4MLiCl y a temperutas bajas en soluciones 6MHCl deberan deberan corresponder a un termino dependiente de la temperatura en una función exponencial de la ecuación 4.

La dependencia de la temperatura de LPbS, KH_2S y βi son funciones exponenciales de sus respectivos calores de formación. Los calores de formación correspondiente son para βi del órden de 0.9 a 2.5 Kcal/mol.

$\Delta H^{\circ}LPbS=31.5$ Kcal/mol y $\Delta H^{\circ}KH_2S=-17.3$ Kcal/mol

Si un valor de $Exp\frac{-1500}{RT}$ se asume como una aproximación razonable a la dependencia de la temperatura del polinomio en C en la ecuación 4, la siguiente ecuación se obtiene de la ecuación 4.

$$Exp\left[-\frac{1}{2RT}\left(E0 + \Delta H^{\circ}KH_2S + \Delta H^{\circ}LPbS + 1500\right)\right] = exp\left[\frac{-12300}{RT}\right] \quad (5)$$

Donde $E_D/2$ es la energía de activación de la media geometria -- del coeficiente de difusión de el H_2S y el complejo del cloruro de plomo. La sustitución de esos valores en la ecuación 5 da lo siguiente:

$E_D/2 = 4.6$ Kcal/mol

El valor de 4.6 Kcal/mol es típico de la energía de activación para proceso controlados por difusión en solución acuosa.

En general, a pesar de las consideraciones hechas en la ecuación 4 y las restricciones expresadas acerca de los datos numericos usados para predecir la velocidad de disolución, el modelo teorico de la velocidad de disolución controlada por difusión de galena en HCl. Se concluye:

a) Usando solamente parametros que ha sido medido independientemente, el modelo predice que la velocidad de disolución absoluta de galena en soluciones de HCl tiene un factor de cerca de 3 y casi todos abajo de 2 de las medidas de velocidad de disolución. b) El modelo predice la dependencia de la velocidad de disolución sobre la concentración de iones hidrógeno. c) El modelo predice una dependencia polinomial(un poco desusual para procesos de difusión controlada) de la velocidad de disolución sobre la concentración de iones cloro. d) La energía de activación de la velocidad de disolución, la cual es alta para procesos controlados por difusión puede ser explicada simplemente en terminos de este modelo.

Finalmente, deberia enfatizarse que este modelo es perfectamente general, debido al uso de productos de solubilidad y complejos confiables y una selección razonable de coeficientes de difusión de media geometrica, y que pueden ser usados para predecir la máxima velocidad de disolución de cualquier metal sulfurado que se disuelve en forma no oxidante bajo condiciones controladas de transporte de masa.

III.5.- HIDROCLORINACION DE GALENA

SINOPSIS:

La reacción de galena con gases de HCl ha sido estudiada sobre el -- rango de temperaturas de 530-960°C. La conversión de $PbCl_2$ disminuye con la temperatura cerca de un 100% en 530°C a un valor de constante fija de 55-60% entre 750 y 900°C. Pero arriba de 900°C la conversión se incrementa rápidamente. La ocurrencia de 2 ó más reacciones simultaneas,la presencia de fase líquida y mezclas durante la reacción y la volatibilidad del PbS y $PbCl_2$ todo contribuye a esos cambios en - en la velocidad de reacción con cambios de temperatura.Arriba de 700 °C,una reacción parcial de reversibilidad de los productos ocurre -- fuera de la zona de reacción,y se incrementa con la temperatura.

Para algunos procesos solamente se requeriere la conversión de PbS a $PbCl_2$. La temperatura de reacción en la región de 500-550°C son las más adecuadas,pero donde la alta volatibilidad de los productos de - $PbCl_2$ son necesarias temperaturas mayores de 800°C.

En 900°C la conversión a $PbCl_2$ se incrementa linealmente con disminución en la velocidad del flujo de HCl y se incrementa con el período y area de contacto tambien,a una velocidad de flujo constante.La dilución de HCl con gas N_2 causa en particular un marcado incremento - en la magnitud de la reacción reversible.

La velocidad de reacción de las impurezas de ZnS se incrementan linealmente en el rango de 530-960°C cerca de 100%.

Este trabajo sobre Hidróclorinación de galena es parte de una serie de estudios de reacción que probablemente mejorara los concentrados de flotación de Pb y Zn,semejantes a los obtenidos de los minerales del rio McArthur,al norte de Australia.O revelara la extracción de - metales por alguna forma de procesos de segregación.

La presente investigación de galena fue limitada a rangos de temperatura de 530-960°C,porque los rangos de temperatura de 25-550°C y -

125-532°C han sido estudiadas previamente por Donalson y Kershner, - Walker y Buchanan respectivamente. Gooden estudio el tratamiento de - sulfuros con gases de HCl sobre una escala relativamente grande en - una cama fluilizada en un rango de temperaturas más limitado de 600-800°C, pero sus experimentos no designaron toda la probable informa-- ción buscada en este trabajo.

Tres de las posibles reacciones que pueden ocurrir sobre los rangos de temperatura estudiados en el presente trabajo son:

$$PbS_{(s)} + 2HCl = PbCl_{2\,(l)} + H_2S \qquad (1)$$

G° 800°K = -0.51 Kcal

G° 823°K = -0.00 Kcal

G° 1200°K = +7.64 Kcal

$$PbS_{(l)} + 2HCl = PbCl_{2\,(g)} + H_2S \qquad (2)$$

G° 800°K = +11.52 Kcal

G° 1200°K = + 8.32 Kcal

$$PbS_{(g)} + 2HCl = PbCl_{2\,(g)} + H_2S \qquad (3)$$

G° 1100°K = -6.9 Kcal

G° 1300°K = -1.9 Kcal

La interpretación de los datos experimentales, es sin embargo complicada pero el hecho de que dos ó más de las reacciones citadas pueda ocurrir simultaneamente es remoto. No obtante el diagrama de fases - del sistema del sistema PbS - $PbCl_2$ (fig.1) muestra el punto de fu-- sión alto del PbS (1112°C). Hay una región sustancial líquida aun - en temperaturas abajo de 500°C. El diagrama contiene compuestos de - un punto de fusión incongruentes en la región de 20-40% mol de PbS. Novoselova y Co-Workers determinaron la composicion de este compues- to como 2 PbS $5PbCl_2$. Despues de la aclaración referente al diagra- ma de fase que las reacciones deberan envolver fases líquidas .

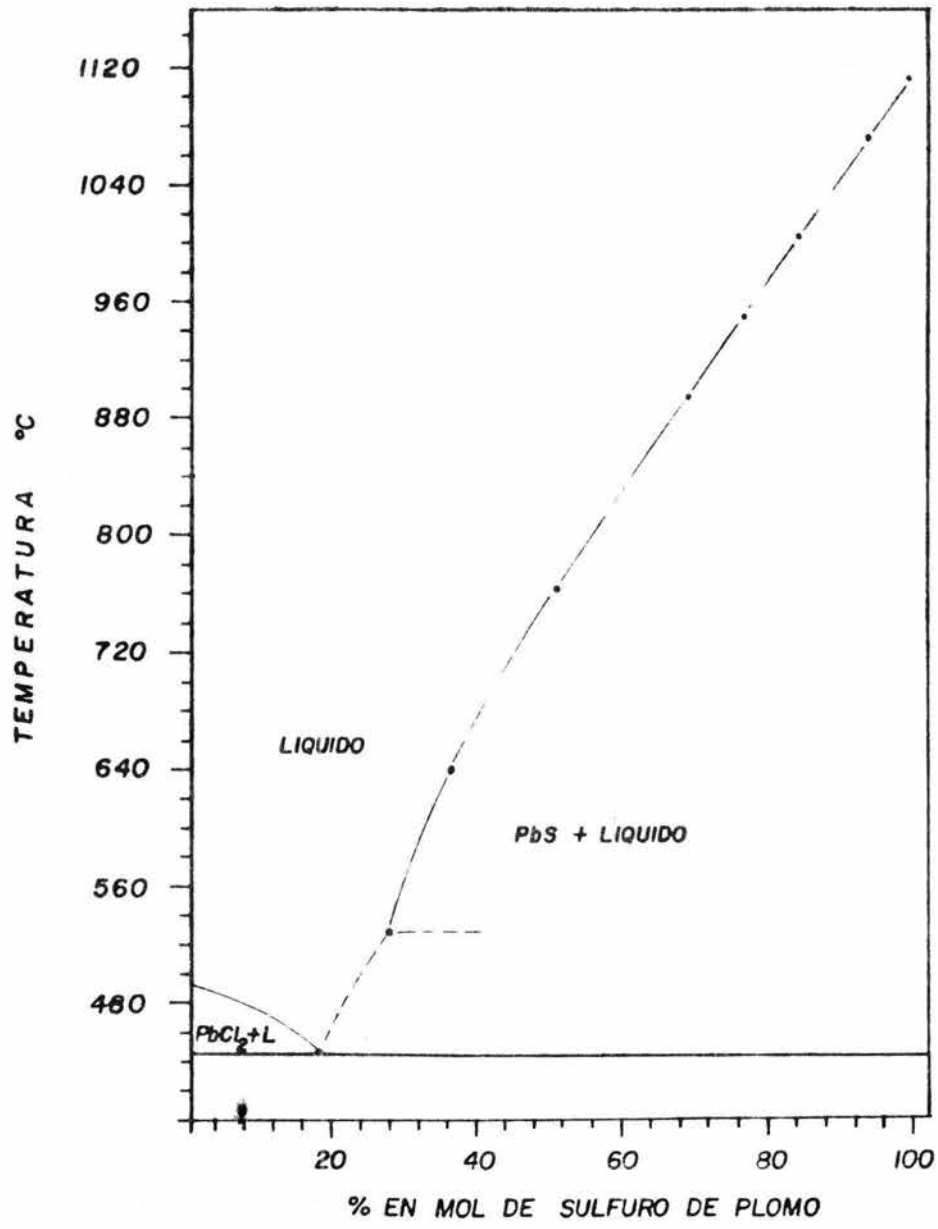


Fig. 1 DIAGRAMA DE FASE DEL SISTEMA PbS-$PbCl_2$ DE BELL Y FLENGAS

Se decidio que la información requerida debera obtenerse por la reacción de la galena en las navecillas. Sin considerar a los - aparatos que deberan emplearse en algún proceso práctico. Consecuentemente una técnica similar a la que uso Donaldson y Kershner fue usada con una modificación en los aparatos, sin embargo anticipaciones de la alta presión de vapor de el $PbCl_2$, (punto de ebullición 954°C) (en concentraciónes a Donaldson y - Kershner quiénes estudiaron la reacción es la región de temperatura donde productos de $PbCl_2$ no fueron volatiles).

EXPERIMENTACION

Materiales:

Demás de que el propósito del trabajo fue estudiar el comportamiento de la galena natural más bien que el de la galena sintetica. Un concentrado de flotación con alto contenido de plomo de las minas de nueva Broken Hill, Australia fue usado. Estos - concentrados de galena (-200 mallas) tuvieron el siguiente análisis quimico en %.

Pb 78.1%, Zn 2.56%, Fe 1.20%, Cu 0.58%, Sb 0.20%, Ag 0.064%, Fl 0.02%, SO_3 0.48% y Azufre total 14.4%.

El HCl de grado técnico fue de Matheson Gas Products Co. USA - acetato de cadmio con un minimo de 99% de pureza fue de E. Merck AG. Alemania y el acetato de sodio reactivo analítico fue de Hopkins y Williams Ltd. Inglaterra.

Aparatos:

Los aparatos consisten en un horno electrico. Un tubo de rea--- cción de silica perforado de 27mm y un Quickfit pyrex para la - camara de expansión y un tubo enfriador y 3 recipientes Drechsel de 250 ml como frascos lavadores de gas. La camara de expansión y el tubo enfriador fueron insertados para remover cualquier vapor condensable en la temperatura ambiente, de los gases que - fluyen antes de alcanzar los frascos lavadores. Los gases de - HCl y N_2 podrian alimentarse al tubo de reacción separadamente a travez de secadores de $CaCl_2$ y fluometros ó podrian combi-

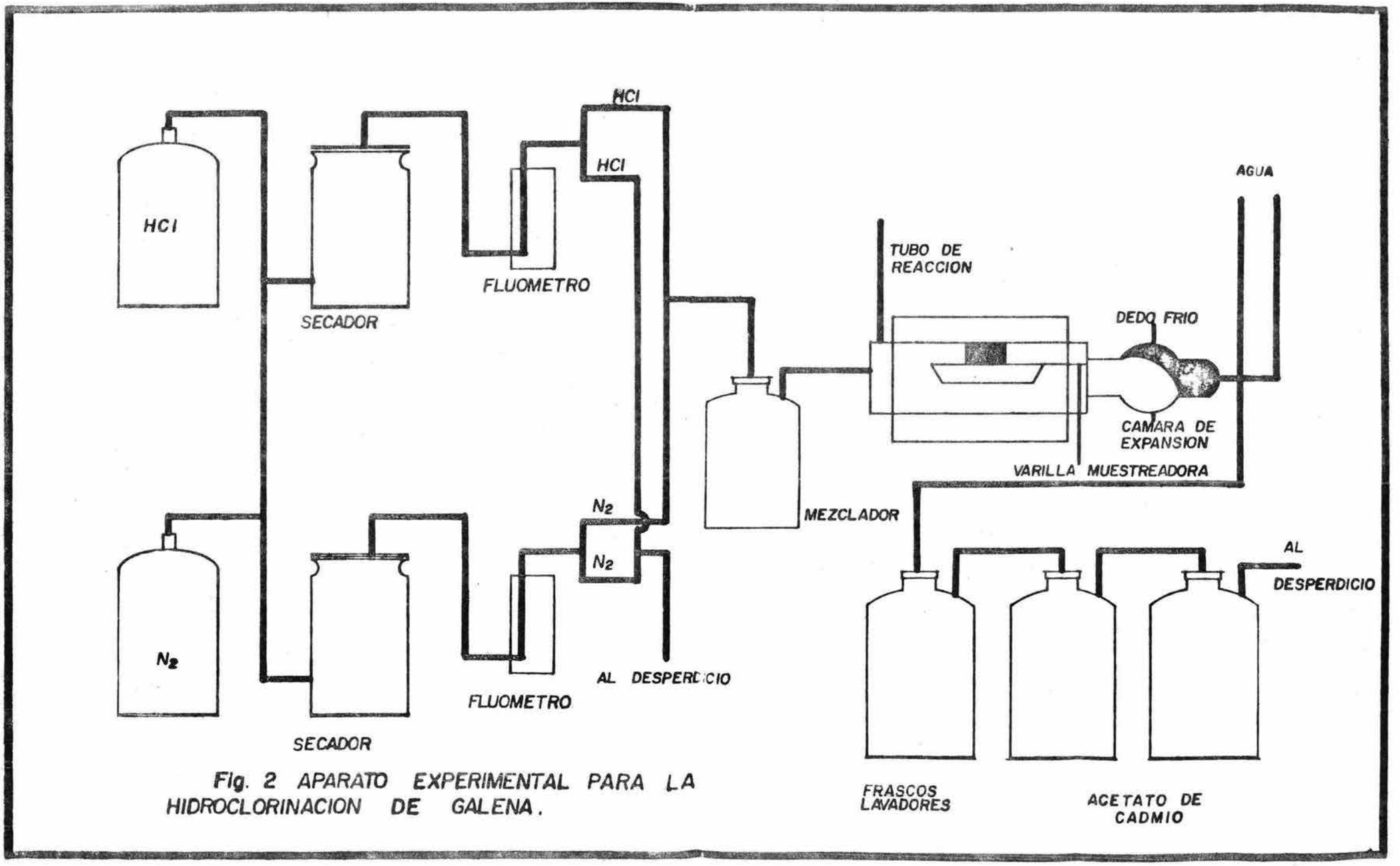


Fig. 2 APARATO EXPERIMENTAL PARA LA HIDROCLORINACION DE GALENA.

nave y pasar a travez de una camara de expansión de pyrex antes de entrar al tubo de reacción. Después de cada fluometro habra una valvula de tres pasos capaz de enviar los gase al tanque de desperdicio. Los flujos de los gases reportados son a - STP.

Una varilla de silicio puesta en el tubo de reacción y extendiendose de la nave de reacción a la camara de expansión, proporciono al muestreo del flujo inferior condensado de la nave. Mediante el perfil de temperaturas del tubo de reacción, el cual fue determinado a 300 y 550°C, fue posible estimar la temperatura de condensación de varios depósitos sobre las varillas.

Procedimiento

Una navecilla aislante conteniendo 2 gramos de muestra distribuida de galena fue puesta en el centro de la camara de combustión. El equipo fue purgado con nitrógeno para prevenir la oxidación de la galena, cuando el horno se empezo a calentar. Los períodos de calentamiento requeridos para alcanzar los rangos - de temperatura de reacción son de 15 min. en 530°C y 42 min. en 900°C. El flujo de gas HCl se fijo al valor requerido pasando - al tanque de desperdicio, al valor de la temperatura deseada, el HCl fue pasado a travez del reactor por un tiempo predeterminado, después del cual el sistema fue limpiado con N_2 a 90cm^3/min por 30 min. Finalmente el horno fue apagado y se dejo enfriar - antes de mover la nave de reacción. Durante la reacción y los flujos períodicos de los gases de salida fuerón pasados a travez de un estandard de solución de acetato de cadmio para precipitar CdS, el exceso de acetato de cadmio fue titulado con EDTA, después de completar un experimento el $PbCl_2$ no volatilizado -- fue cuantitativamente lixiviado con agua de el residuo y los residuos insolubles de plomo, Zinc, Fierro, y cobre fueron determinados cada uno volumetricamente ó por absorción atomica la - conversión de PbS a cloruro fue determinada tanto por el cambio de plomo insoluble contenido en la muestra durante la reacción-

y por la cantidad de H_2S colectado. El licor de la lixiviación fue análizado por $PbCl_2$ y la volatibilidad de el $PbCl_2$ fue determinada por substracción, de la cantidad total del $PbCl_2$ formado durante la reacción determinada por el cambio en el contenido de plomo insoluble de la muestra.

La volatibilidad de la galena fue determinada de la carga en -- contenidos de plomo de las muestras después de calentarlos en - nitrógeno, la velocidad de flujo y procedimiento de calor son similares a aquellos usados durante la reacción de la galena -- con HCl. En la determinación de la volatibilidad de PbS, las perdidas de plomo de la nave por la reacción $PbS_{(s)}=Pb_{(g)}+1/2S_{2(g)}$ no fue tomado en consideración ya que los datos de Kellogg muestran que $^{P}Pb_{(g)}$ de la reacción es pequeña comparada con la ---- $^{P}PbS_{(g)}$, de la volatilización de la galena. Además la examina---- ción XRD no revelan la presencia de plomo metalico en cada uno- de los residuos de PbS después de las pruebas de volatilización ó en el material volatilizado el cual es condensado sobre las - paredes del tubo de reacción fuera de la zona de calentamiento.

Resultados y Discusión

Efecto de la Temperatura sobre la Conversión.

La conversión de el PbS a $PbCl_2$ fue estudiada sobre el rango de temperaturas de 530-960°C con 3 veces más del HCl estequiometrico requerido en un flujo arbitrario escogido de 100 cm/min en -- temperatura ambiente por 10 minutos.

Los resultados de esos experimentos estan dados en la figura 3 (b), la cual es una gráfica del % de conversión contra la temperatura de conversión del PbS después de 10 minutos, basados sobre: (a) el cambio del contenido del plomo insoluble de la muestra durante la reacción y (b) la cantidad de el H_2S colectado - junto con el porcentaje de los productos volatiles de $PbCl_2$ y - el porcentaje de galena volatilizada en gas nitrógeno.

Al calcular el porcentaje de conversión basados sobre la cantidad de H_2S colectado. El H_2S generado por conversión de impure-

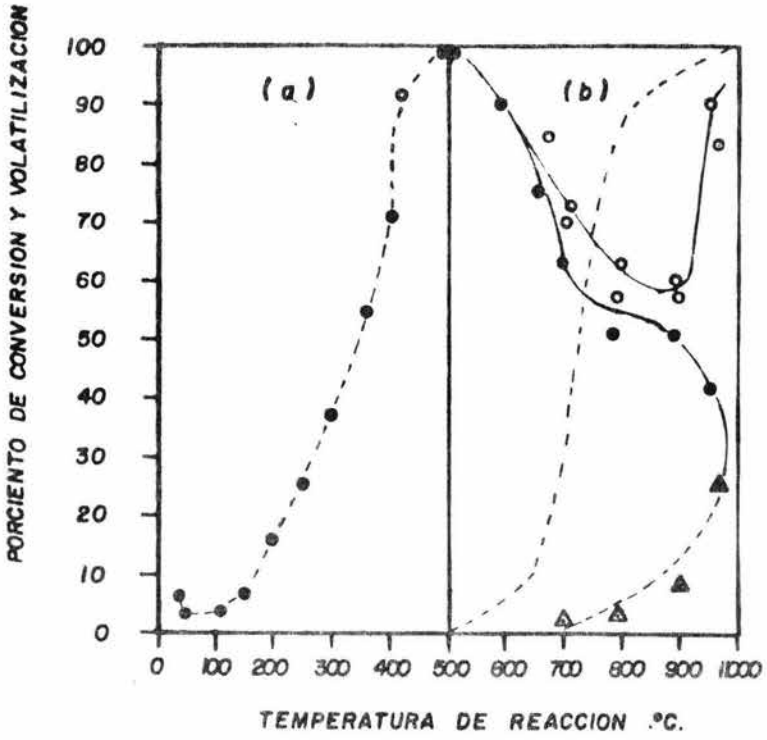


Fig. 3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONVERSION DE PbS, A $PbCl_2$. (a) DATOS DE DONALSON Y KERSHNER (VELOCIDAD DE FLUJO DE HCl 183 cm^3/min, PERIODO DE REACCION 15 min.) (b) TRABAJO PRESENTE (VELOCIDAD DE FLUJO DE HCl 100 cm^3/min, PERIODO DE REACCION 10 min.). O CONVERSION BASADA SOBRE ANALISIS QUIMICOS DE LA MUESTRA Y RESIDUOS INSOLUBLES, x CONVERSION BASADA SOBRE CANTIDAD DE GAS H_2S COLECTADO + PORCIENTO DE VOLATILIZACION DEL PRODUCTO $PbCl_2$, △ ---- PORCENTAJE DE VOLATILIZACION DE PbS EN GAS NITROGENO (VELOCIDAD DE FLUJO DE NITROGENO 100 cm^3/min.) PERIODO DE CALENTAMIENTO Y CICLO DE CALENTAMIENTO Y ENFRIAMIENTO COMO PARA REACCION DE HIDROCLORINACION.

zas menores. Por conveniencia la figura 3 es discutida en cuatro secciones las regiones de temperaturas 500 - 600°C, 600 -- 750°C, 750 - 900°C y 900 - 960°C.

Región I (500 - 600°C)

La reacción que tomo lugar en la nave, con muy pequeña volatilización de el producto de $PbCl_2$. La varilla muestreadora del flujo inferior de la nave de reacción, estaba libre de algún condensado consecuentemente la reacción I ocurre predominantemente en esta región y de los datos de la termodinamica deberia iniciarse espontaneamente hasta que son alcanzadas temperaturas en exceso de 550°C. Coincidiendo con esta conclusión, muy altas conversiones son obtenidas en temperaturas cerca de 500°C. La conversión disminuye como la temperatura aumenta. La reacción procedió muy rápido aparentemente aun cuando la composición se alcanzo en las cuales la galena y los productos liquidos de $PbCl_2$ tienen una miscibilidad completa.

Por comparación, puede verse de la figura 3 (a) que Donaldson y Kershaner, con galena a --100 mallas y aproximadamente 2 veces la velocidad de flujo y 5 veces la cantidad del HCl estequiometrico. Acompleto una conversión de 99.7% en 500°C (este resultado es discutido abajo en conexión con la influencia de la velocidad de flujo y el tiempo de contacto sobre la conversión).

Por otro lado Godden encontro que la reacción en 600°C era muy lenta, pero fue posiblemente engañado por la falta de produtos volatiles de $PbCl_2$.

Región II (600 - 750°C)

En el rango de temperatura de 600-750°C la conversión continuo disminuyendo con la temperatura como se habia predicho termodinámicamente en adición. La volatilización del $PbCl_2$ de la navecilla se incrementa y de la termodinámica de la reacción 2 se esperaba que una reacción espontanea reversible de $PbCl_{2(f)}$ a galena ocurriría. La varilla muestreadora mostró que en una temperatura de reacción de 700°C. Esta ocurrio del flujo inferior-

de la nave de reacción. La magnitud de la reacción reversible - no fue muy grande, probablemente porque la concentración gaseosa de $PbCl_2$ fue baja en esta temperatura, mientras que la concentración del HCl presente fue mucho más grande, la reversibilidad de la reacción fue inhibida por las consideraciones de - iquilibrio en acción.

De hecho la reacción hacia la derecha ocurrida en la nave es solamente por el gran exceso de HCl.

El deposito de la varilla muestreadora fue analizada por difracción de rayos X y establecio ser una mezcla de $PbCl_2$ y el compuesto $2PbS.\ 5PbCl_2$.

La conversión basada sobre la cantidad de H_2S colectada fue menor que la conversión calculada de los análisis químicos de la muestra original y los residuos insolubles. Esto también indica que algo de la reversibilidad de la reacción ocurrió. No obstante es probable que alguna descomposición de H_2S puede ocurrir a altas temperaturas. No hubo evidencia de azufre depositado en - la camara de expansión de esta fuente aun en 960°C, por tanto - se considera que la perdida H_2S en esta forma no fue apreciable (es notable que trazas de azufre fue volatilizada de la muestra durante la temperatura de calentamiento de gas nitrógeno).

Región III (750 - 900°C)

De la figura 3 se puede ver que la conversión no continuo disminuyendo asi directamente con la temperatura. Hay probablemente varias razones para esto. La reacción 2 baja desfavorablemente a altas temperaturas y en esta región los productos de $PbCl_2$ -- fuerón rapidamente removidos de la zona de reacción como vapor. Por tanto bajo el liquido de $PbCl_2$ - PbS que deberia formarse - (fig. 1). Con esto se incrementa la actividad del PbS. Además hay un incremento en la volatilización de PbS (fig. 3(b)). Esta remosión directa de PbS debera sumarse a las perdidas de plomo resultado de la reacción y asi producir una aparente conversión alta que la esperada.

Reacción IV (900 - 960°C)

La figura 3 muestra que en el rango de temperatura de 900-960°C la conversión establecida sobre el análisis químico de la muestra y el residuo insoluble se incremento rapidamente. mientras y que el H_2S establecido sobre el gas de H_2S colectado decrece rapidamente.

En esta región las condiciones de la reacción 3 se aplicaron y aumenta la conversión esperada. Mediante el calculo del análisis de la muestra y el residuo insoluble. A bajas temperaturas una reversibilidad parcial de la reacción ocurrira (por ejemplo donde la reacción 1 y 2 ocurren). Llevando a una disminución en el H_2S pasando dentro de una solución de CdS y a una disminución en la conversión establecida sobre H_2S colectado.

En esta conexión es notable que la conversión establecidasobre el análisis químico de la muestra y el residuo insoluble fueron menores a 960°C que a 940°C. Esta discrepancia resultó porque en 960°C cristales grandes de galena fuerón redepositados sobre el final de la navecilla de reacción presumiblemente porque de un gradiente de temperatura muy baja a lo largo de toda la navecilla. Esto efectivamente baja el porcentaje de conversión. Parte de esta volatizeción y recondensación de PbS pudo haber ocurrido cuando en el aparato fluia el N_2 durante la fase de calentamiento y enfriamento.

Varias secciones de fotografía de la varilla muestreadora cubierta con grandes depositos de condensados de una reacción en 900°C fueron vistos. Como la temperatura disminuye bajo la varilla la cantidad de la reacción reversible. asi una serie de depositos con cambios continuos en la composición se forman semejantes como se observan en la estructura horizontal a trevez de derecha a izquierda de el diagrama de fase (fig 1). Entre 700 y 900°C hay una graduación de condensados de solocristales grandes de galena aparentemente formados directamente del vapor, en la región de temperatura cerca de la nave, es decir --

870-875°C (las manchas claras son reflejos de planos lisos de cristales). Un deposito negro grnde en la región de 850-870, el cual parece haberse formado como un líquido y subsecuentemente solidificado. Este deposito probo ser predominantemente PbS con algo de $PbCl_2$. El área luminosa en la figura 4 (c) y sobre lugar a mano derecha de la figura 4 (d). En la región 780-840, fue de una placa grande amarilla compuesta de una mezcla de $PbCl_2$ y el compuesto $5PbCl_2$ $2Pb3$, el cual fue mostrado po Novoselova, Odin y Popovkin formandose por templado de -- PbS-$PbCl_2$ líquido de composición de 20-40 % en mol de PbS.

El deposito en la región de 710-780°C tomo la forma de una masa gris oscura, el cual otra vez parecio haber sido formado como un líquido y más tarde solidificar. Su composición fue predominantemente $PbCl_2$ con algo de PbS. En la región de temperaturas de 200-300°C el $PbCl_2$ solo fue depositado como un polvo fino blanco. Por lo tanto parece que a una temperatura de reacción de 900°C la máxima reversibilidad ocurre, en el rango de temperaturas de 855-875°C (es decir en el rango de minima conversión para el aumento de la reacción fig. 3). Ya que la reversibilidad de la reacción no es completa, mezclas de vapores de PbS -$PbCl_2$, continuamente disminuyen la cantidad de PbS condensado sobre la varilla muestreadora en las secciones correspondientes más alejadas del tubo de reacción. En una temperatura de reacción de 940°C la magnitud de la reacción reversible fue más grande y el PbS predomino en los condensados por lo largo de casi toda la varilla muestreadora.

CONVERSION DE IMPUREZAS DE ZnS.

El porcentaje de conversión de las impurezas de ZnS en los concentrados de galena basados en los análisis químicos de la muestra original y los residuos insolubles, se encontro que variaban lineal----

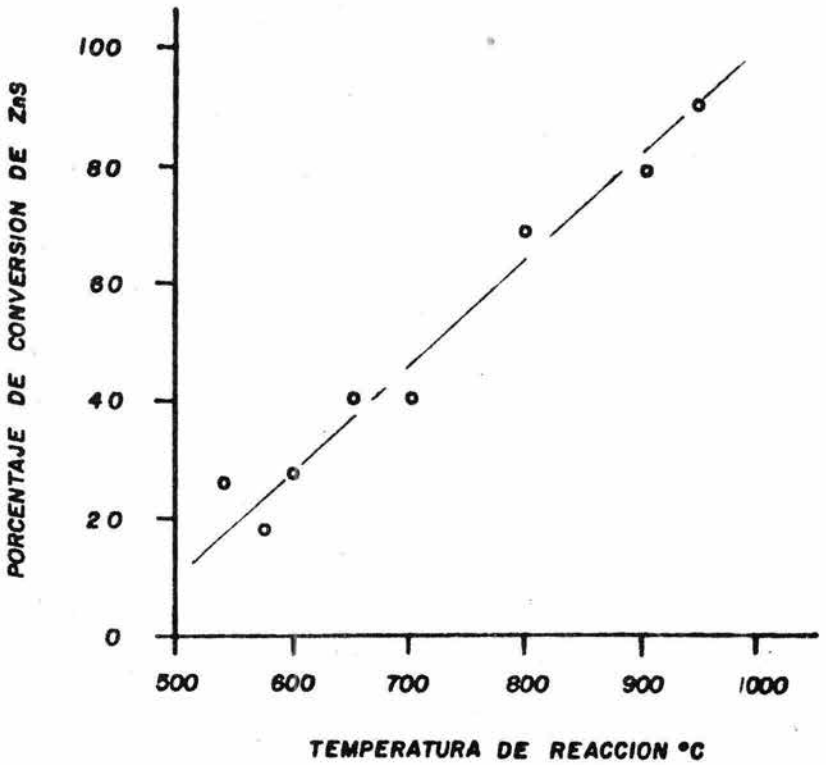


Fig. 5 - PORCENTAJE DE CONVERSION DE ZnS EN CONCENTRADOS DE GALENA CONTRA TEMPERATURA DE REACCION (VELOCIDAD DE FLUJO DE HCl 100 cm^3/min, PERIODO DE REACCION 10 min.)

mente con las temperaturas de reacción (fig 5). Caramente en -- temperaturas bajas el ZnS es considerablemente menos reactante- que el PbS.

Conversión del PbS en 900°C.

Solamente en procesos extractivos dependiendo de el transporte- plomo por las especies de cloruros. Una volatibilida(relativa_ mente alta del ultimo podria ser necesaria. Parece entonces de la figura tres que para tales procesos la temperatura de rea---- cción de 800°C ó más altas seran preferentes. La conversión del PbS en 900°C fue anteriormente estudiada con más detalle.

Efecto de la Velocidad de Flujo sobre la Conversión.

La figura 6 muestra que con una alimentación constante de HCl - de 3 veces el requerido estequiometricamente. El porcentaje de conversión a cloruro, basado en el análisis químico y la perdi- da de peso de la muestra aumento linealmente con la disminución de la velocidad de flujo de 200 a 30 $\frac{cm}{min}$. A menores velocida-- des de flujo fue dificil el control exacto en el aparato usado, y es posible que un flujo laminar ocurrio. De este modo los re sultados vienen variables y fueron considerados irre les.

Encima del mismo rango de velocidad de flujo (fig. 6 la canti- dad de la reacción reversible también se incremento con la dis minución en la velocidad de flujo como es indicado por el incre mento diferencial entre la conversión calculada de los análisis químicos de la muestra y que los basados sobre el gas H_2S colec tado.

Debera notarse que las curvas en la figura 6 incluyen un pequeño compuesto de volatilización directa de PbS para 2 gramos de muestra de concentrados de galena calentados en gas nitrógeno. Sin embargo la volatilización directa de el PbS se incremento-- ligeramente con el incremento de la velocidad de flujo (fig 7). También se incremento linealmente con el incremento en el período de calentamiento (en 100 $\frac{cm^3}{min}$ consecuentemente la cantidad de —

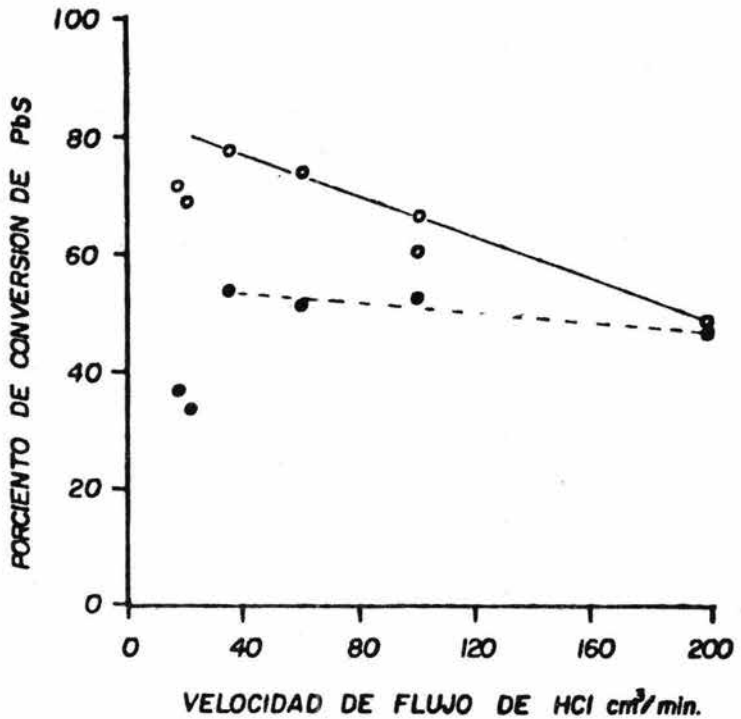
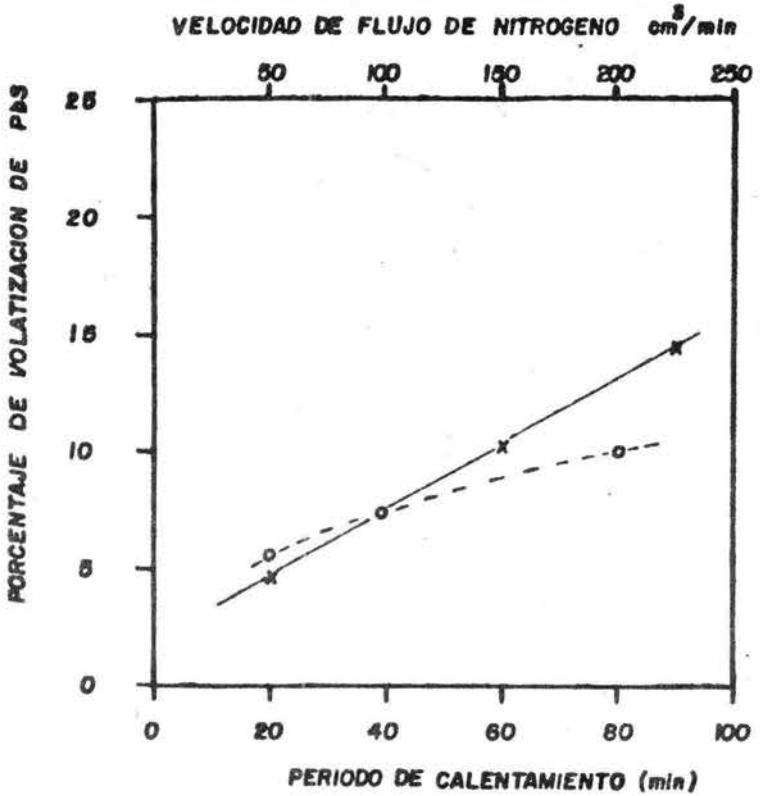


Fig. 6.- INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CONVERSION DE PbS A, $PbCl_2$ ALIMENTACION CONSTANTE DE HCL TRES VECES EL ESTEQUIOMETRICO REQUERIDO, O PORCENTAJE DE CONVERSION BASADO EN EL ANALISIS QUIMICO, ● PORCIENTO DE CONVERSION BASADO EN LA CANTIDAD DE H_2S GASEOSO COLECTADO.



FACULTAD DE QUIMICA · D.E.P. · U.N.A.M. · BIBLIOTECA

Fig.-7 VOLATILIZACION DE GALENA EN GAS NITROGENO EN 900°C x PORCENTAJE DE VOLATILIZACION CONTRA PERIODO DE CALENTAMIENTO (VELOCIDAD DE FLUJO DE GAS NITROGENO 100 cm^3/ min.). O PORCENTAJE DE VOLATILIZACION CONTRA VELOCIDAD DE FLUJO DE GAS - NITROGENO (PERIODO TOTAL DE CALENTAMIENTO 40 min)

PbS volatilizado al pasar una cantidad dada de HCl con la velocidad de flujo. Por lo tanto los efectos de la volatilización directa no influyen marcadamente en la forma de la curva en la figura 6.

Tiempo de Reacción y Estequiometria del HCl Alimentado

La figura 8 muestra los efectos del tiempo de reacción y la cantidad de HCl alimentado sobre la conversión de 2 gramos de muestra de concentrados de galena con una velocidad de flujo constante de HCl de 100 cm^3/min en 900°C. Bajo esas condiciones un tiempo de aproximadamente 18 minutos con una alimentación de HCl de 5.5 veces el estequiometrico requerido fue necesario para completar la conversión. Sorpresivamente la magnitud de la reacción reversible parecio ser casi constante, al menos del 90% de conversión.

En coincidencia con nuestras observaciones en esto y la previa sub-sección, Donalson y Kershnner establecieron que la conversión se incrementa en el aumento del tiempo que esta la muestra del PbS en contacto con HCl para todas las temperaturas entre 100 y 500°C. En la última temperatura con una velocidad de flujo de HCl de aproximadamente 183 cm^3/min para 15 minutos (es decir 1 g de muestra de -100 mallas de PbS cerca de 15 veces el estequiometrico requerido de HCl). De ellos se obtuvo el 99.7 % de conversión de PbS.

En el presente trabajo, conversiones similares fueron obtenidas en 530°C (fig. 3) con una velocidad de flujo de 10 cm^3/min para 10 minutos (es decir para 2g de muestra de -200 mallas de PbS 3 veces el estequiometrico requerido de HCl).

Evidentemente mayor eficiencia y más cortos períodos de reacción puede ser logrados por el uso de velocidades de flujo bajas.

Area de Cantacto de la Muestra con el HCl

Devido a la sinterización y de formación de fundidos no fue factible estudiar los efectos del tamaño de particula de la galena sobre la reacción. Y fue demostrado, sin embargo por compara---

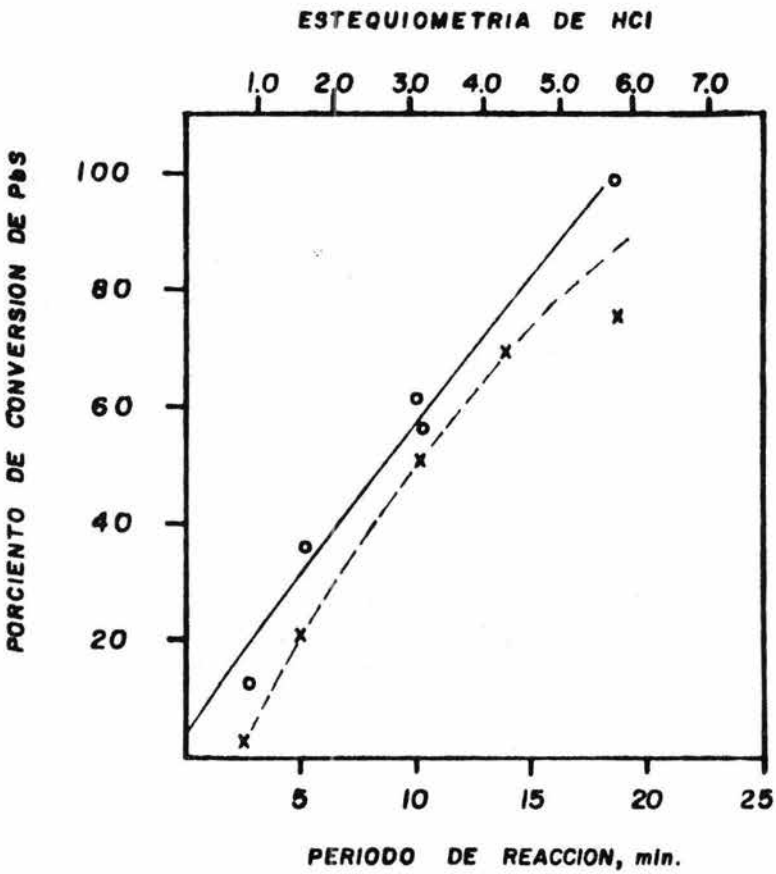


Fig. 8. PORCENTAJE DE CONVERSION DE $PbCl_2$ CONTRA PERIODO DE REACCION EN 900 °C (VELOCIDAD DE FLUJO DE HCl 100 cm^3/min.) LA ESCALA SUPERIOR MUESTRA LA CANTIDAD DE HCl PASADO EN TERMINOS DE REQUERIMIENTO ESTEQUIOMETRICO PARA LA REACCION. o CONVERSION BASADA SOBRE EL ANALISIS QUIMICO DE LA MUESTRA Y RESIDUOS INSOLUBLES. x CONVERSION BASADA SOBRE LA CANTIDAD DE GAS H_2S COLECTADO.

ción de la conversión obtenida cuando 2g de muestra fueron expuestos en una navecilla simple, cuando que 2 y 1g de muestra fueron expuestos en paralelo en navecillas de dimensiones similares, que la conversión se incremento con el area expuesta al HCl. Asi en el primer caso cuando 2 gramos de muestra cubiertos en una área de aproximadamente 4.0 cm^2 un 53.2% de conversión fue obtenida mientras que en el segundo caso con el doble de área la conversión fue de 67.6%.

Presión Parcial de los Gases Reaccionantes.

En varios experimentos la alimentación del HCl fue diluida con gas nitrógeno y facilito el efecto de bajar la presión parcial de la reacción de los gases a ser estudiados. Dos velocidades de flujo y varias proporciones diferentes de N_2/HCl fueron estudiadas. El porcentaje de la conversión del PbS basado en los análisis químicos de la muestra y residuo, sobre la cantidad de H_2S colectado se dan en la figura 9. En varios experimentos la varilla muestreadora de silicio fue insertada en el flujo del tubo de reacción de la navecilla de reacción. En contraste con los experimentos en 900°C con HCl, en presión atmosferica el condensado de esa muestra contenia ZnS. La intensidad relativa de los picos de ZnS a PbS en el difractograma de rayos X de los condensados se incremento como la dilución de los gases aumento. Desafortunadamente no fue posible con el presente aparato determinar cualitativamente que cantidad de ZnS estaba presente. Del mismo modo se asumio para el proposito de calcular el porcentaje de conversión de PbS establecido sobre la cantidad de H_2S colectado. que en todas las proporciones de N_2/HCl (V V)mayor que la unidad de la reacción reversible de $ZnCl_2$ a ZnS fue completa asi todo el H_2S colectado fue atribuido a la conversión de PbS. Consecuentemente si la reversibilidad de la reacción de $ZnCl_2$ no fue completa, los resultados establecidos en la figura 9 sobre H_2S colectado deberan ser varios porcientos arriba también. Errores semejantes sin embargo no deberan alterar la tendencia-

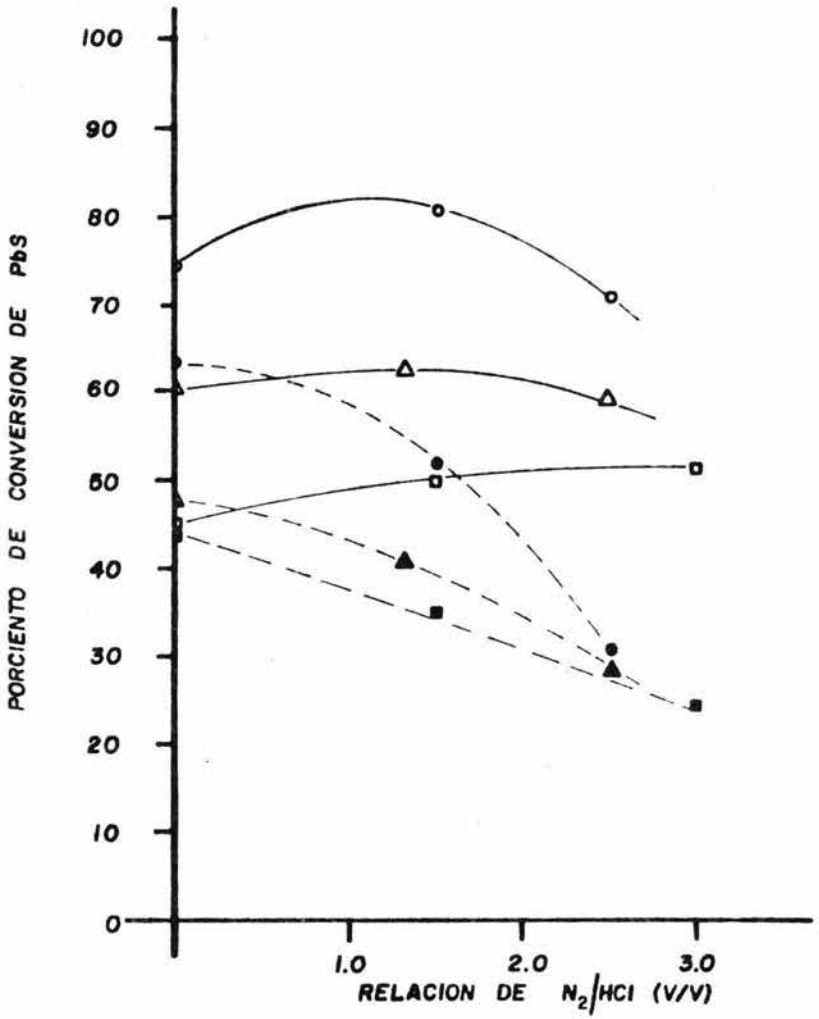


Fig. 9 CONVERSION DE PbS A $PbCl_2$ CONTRA LA RELACION DE N_2/HCL (V/V) EN 900°C. LOS SIMBOLOS CLAROS CONVERSION BASADA EN EL ANALISIS QUIMICO DE LA MUESTRA Y RESIDUOS INSOLUBLES. LOS SIMBOLOS OBSCUROS CONVERSION BASADA SOBRE LA CANTIDAD DE H_2S COLECTADO. o● VELOCIDAD DE FLUJO TOTAL (ES DECIR N_2+HCl) 100 cm^3/min. LA CANTIDAD DE HCl PASADA FUE DE 3.78 EL ESTEQUIOMETRICO REQUERIDO. △▲ VELOCIDAD DE FLUJO TOTAL 100 cm^3/min. LA CANTIDAD PASADA FUE DE 2.5 VECES EL ESTEQUIOMETRICO REQUERIDO. □■ VELOCIDAD DE FLUJO TOTAL DE 200 cm^3/min. LA CANTIDAD DE HCl PASADO FUE 3 VECES EL ESTEQUIOMETRICO REQUERIDO.

de los resultados observados para la reacción del Pb

Los hechos principales de la figura 9 que son, como la presión-parcial de HCl fue reducida, la conversión establecida del análisis químico incrementada inicialmente y entonces se disminuia mientras la conversión basada del H_2S colectado no fue solamente menor cuando el HCl estaba en presión atmosferica, sino que disminuyo. Fue concluido por eso que aunque el numero de la reacción $PbCl_2$ se incremento inicialmente y entonces disminuyo. La reversibilidad de la reacción a PbS se incremento rapidamente tan pronto como la presión parcial de los gases de reacción bajó.

esta conclusión fue supuesta por la observación que con la alimentación de HCl en presión atmosferica la mezcla de liquidos - de PbS y $PbCl_2$ aparecidos son formados sobre el fluio de la varilla muestreadora de la zona de reacción (ver arriba). Mientras que en el experimento con HCl diluido con gas nitrógeno - estas zonas las cuales aparentemente solidifican de una fase liquida conteniendo solamente PbS y ZnS de este modo parece que - la mezcla de los liquidos conteniendo PbS y $PbCl_2$ formados inicialmente, pero que el $PbCl_2$ es reconvertido a PbS por la reversibilidad de la reacción.

De la presencia de ZnS sobre aquellas varillas muestreadora y - la ausencia sobre aquellas donde la alimentación del HCl fue a presión atmosferica. Es claro que la reversibilidad de la reacción de $ZnCl_2$ a ZnS es también incrementada por la reducción - de la presión parcial de los gases de reacción. La termodinámica de la reacción involucrada sobre la disolución de los gases esta siendo estudiada presentemente. Pero la interpretación de los resultados es complicada por la multiplicidad de las reacciones y efectos involucrados y por la formación de solución - liquidas de PbS - $PbCl_2$.

Conclusiones

La Galena reacciona rápidamente con HCl bajo condiciones de flujo dinámico para formar $PbCl_2$ en todas las temperaturas entre 530 y 960°C. En este rango de temperaturas la conversión máxima ocurre en 530°C y la mínima conversión entre 750 y 800°C. La volatibilidad de PbS en gas nitrógeno se incrementa exponencialmente con la temperatura y es significativo arriba de 800°C. De este modo arriba de 800°C el gas de PbS contribuye a la reacción. La volatibilidad del producto $PbCl_2$ en muy baja en 530°C y se incrementa cerca del 100% a 940°C (punto de ebullición 954°C). De este modo la velocidad de reacción máxima para conversión de PbS a $PbCl_2$ ocurre bajo las condiciones en las cuales la mayor reacción toma lugar en una fusión de PbS - $PbCl_2$.

La reformación parcial de PbS ocurre en el flujo de la zona de reacción, y para la temperatura de reacción de 900°C la máxima reversibilidad de la reacción ocurre en un rango de temperaturas de 855 - 875°C.

En una temperatura de reacción de 900°C la conversión de PbS (I) se incrementa linealmente como la velocidad de flujo de HCl disminuye de 200 a 30 cm^3/min (la reversibilidad de la reacción también se incrementa sobre del mismo rango para un exceso constante de HCl) y (2) el incremento con duración del flujo de HCl (es decir el HCl pasado). La mayor eficiencia y el más corto período de reacción son completamentados con la velocidad de flujo. La velocidad de reacción del PbS se incrementa con el área de contacto hacia el HCl.

La dilución de HCl con gas nitrógeno causa un marcado incremento en la reversibilidad de la reacción entre $PbCl_2$ y H_2S.

La velocidad de reacción de ZnS con gas HCl es baja en 530°C. Pero se incrementa linealmente cerca de 100% de conversión en 960°C.

CAPITULO IV

BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA DE LOS METODOS HIDROMETALURGICOS Y EL METODO PIROMETALURGICO

IV.1.-PARA RECUPERACION DE Pb A PARTIR DE UN PROCESO DE LIXIVIACION-ELECTROLISIS.

Balance de Materiales en la cuba de lixiviación

ENTRADAS.

Análisis de Reactantes

	Mineral	Lixiviante	Solvente
Pb	76.330%		
S	11.800%		
Al	1.000%		
Ag	0.002%		
Bi	0.010%		
Ca	0.400%		
Co	0.030%		
Cu	0.810%		
Fe	2.100%		
Mg	0.400%		
Mn	0.010%		
Na	0.010%		
Ni	0.030%		
Sb	0.010%		
Si	0.200%		
Sn	0.010%		
Zn	1.300%		
$FeCl_3$	-------	100%	
H_2O	-------		100%

ENTRADAS

Base 1000g

	Mineral gramos	Lixiviante gramos	Solvente gramos	
Pb	763.30			
S	118.00			
Al	10.00			
Ag	0.02			
Bi	0.10			
Ca	4.00			
Co	0.30			
Cu	8.10			
Fe	21.00			
Mg	4.00			
Mn	0.10			
Na	0.10			
Ni	0.30			
Sb	0.10			
Si	2.00			
Sn	0.10			
Zn	13.00			
$FeCl_3$		2394.6g		
H_2O			2347.64g	
	944.52	2394.6g	2347.64g	5686.76g

Balance de Materiales en cuba de lixiviación

SALIDAS

	Residuo gramos	Lixiviante gramos	Solvente gramos	
Pb	00.000			
S	0.001			
Al	10.000			
Ag	0.020			
Bi	0.100			
Ca	4.000			
Co	0.300			
Cu	8.100			
Fe	21.000			
Mg	4.000			
Mn	0.100			
Na	0.100			
Ni	0.300			
Sb	0.100			
Si	2.000			
Sn	0.100			
Zn	13.000			
$FeCl_3$		1197.3		
H_2O			2347.64	
$PbCl_2$	1025.120			
$FeCl_2$	935.493			
S^o	117.999			
	2141.83	1197.3	2347.64	5686.77g

CALCULOS

ENTRADAS

Reacción base

$$PbS + 2FeCl_3 \rightarrow PbCl_2 + 2FeCl_2 + S$$

239	324.694		278	253.694	32
	W		X	Y	Z

$\frac{PbS}{S} \times 118 = 881.312$

W = 1197.3; X = 1025.12; Y = 935.493; Z = 117.939

$FeCl_3$ requerido

1197.3g x 2 = 2394.6g

H_2O requerido

$\frac{1 \text{ litro } H_2O}{1020g \text{ } FeCl_3} \times 1197.3g \text{ } FeCl_3 = 2.34764 \text{ l} = 2347.6/g$

SALIDAS

$FeCl_3 = 2394.6 - 1197.3 = 1197.3g$

S en el residuo = 118 - 117.939 = 0.001

Balance de Materiales en la cuba de electrolisis

ENTRADAS

$PbCl_2$	1025.120g
electrolito	X
	1025.120g

SALIDAS

Pb	686.974g
Cl_2	235.629g
electrolito	X
$PbCl_2$	102.517
	1025.120g

CALCULOS

Reacción base

$PbCl_2$		Pb^o +	Cl_2
278		207	71
1025.12	.	X	Y

$$X = \frac{1025.12 \times 207}{278} \times 0.90 = 686.974g$$

$$Y = \frac{1025.12 \times 71}{278} \times 0.90 = 235.629g$$

$PbCl_2$ en el residuo

$$1025.12 - (686.974 + 235.629) = 102.517g$$

BALANCE DE ENERGIA

1.- En la cuba de lixiviación.

$$\langle PbS\rangle + 2\{FeCl_3\} \longrightarrow \langle PbCl_2\rangle + 2\{FeCl_2\} + \langle S\rangle$$

$-22.5 \quad 2(-128.5) \quad -85.8 \quad 2(-100) \quad 0$

$\Delta H = \Delta H$productos $- \Delta H$ reactivos.

$\Delta H_{298^\circ k} = [-85.8 - 2(100)] - [-22.5 + 2(-128.5)] = -6.3$ cal/mol.

$\Delta H_{298^\circ k} \longrightarrow \Delta H_{373^\circ k}$

$\Delta H = \Delta H_{298^\circ k} + \Delta H_{373^\circ k}$

$\Delta Cp = \Delta Cp$ productos $- \Delta Cp$ reactivos.

$Cp\langle PbS\rangle = 10.66 + 3.92 \times 10^{-3} T$

$Cp\{FeCl_3\} = 2(29.56)$

$Cp\langle PbCl_2\rangle = 15.96 + 8 \times 10^{-3} T$

$Cp\{FeCl_2\} = 2(24)$

$Cp\langle S\rangle = 3.56 + 0.96 \times 10^{-3} T$

$\Delta Cp = -1.46 + 11.04 \times 10^{-3} T$

$$\Delta H = \int_{298}^{373} \Delta Cp = -1.46(373-298) + \frac{11.04 \times 10^{-3}}{2}(373^2 - 298^2)$$

$$= -109.5 + 277.794 = 168.294 \text{ cal/mol.}$$

$\Delta H = \Delta H_{298^\circ k} + \Delta H_{373^\circ k} = -6300$ cal/mol $+ 168.294$ cal/mol

$\Delta H = -6131.706$ cal/mol

$\Delta H = -6131.706$ cal/mol x 3.687 mol $= -22607.5$ cal/Kg min.

A la energia requerida le aumentamos un 20 % por perdidas de calor por lo tanto tenemos que: $\Delta H = 27129$ cal/Kg min.

Si usamos el siguiente gas natural para calentamiento tendremos:

gas natural

H_2	0.0
CO	0.0
CH_4	84.5
C_2H_6	11.5
N_2	3.8
CO_2	0.2
O_2	0.0
	100.0%

1040 BTU/ft^3 brutos.

1040 BTU/ft^3 x 252 cal/1 BTU x 1 ft^3/28.32 l x 1000 l/1 m^3 =
= 9 254 237.7 cal/m^3

$\frac{27\ 129\ cal/Kg\ min}{9\ 254\ 237.2\ cal/m^3}$ = 0.00293 m^3/Kg min

0.00293 m^3/Kg min x $ 0.26/ m^3 = 0.00076 $/Kg min.

BALANCE DE ENERGIA.

2.-En la cuba electrolitica.

$PbCl_2$	Pb^0	+	Cl_2
-85.8	0		0

$\Delta H = \Delta H$productos $- \Delta H$ reactivos.

$\Delta H = 0 - (-85.8$ Kcal/mol$) = 85.8$ Kcal/mol.

$\Delta H_{450^\circ C} = \Delta H_{298^\circ k} + \Delta H_{723^\circ k}$

$\Delta Cp = \Delta Cp$ productos $- \Delta Cp$ reactivos.

$Cp \langle PbCl_2 \rangle = 15.96 + 8 \times 10^{-3} T$

$Cp \langle Pb \rangle = 5.63 + 2.33 \times 10^{-3} T$

$Cp\ (Cl_2) = 8.82 + 0.06 \times 10^{-3} T - 0.68 \times 10^5 T^{-2}$

$\Delta Cp = (14.45 + 2.39 \times 10^{-3} T - 0.68 \times 10^5 T^{-2}) - (15.96 + 8 \times 10^{-3} T)$

$\Delta Cp = -1.51 - 5.61 \times 10^{-3} T - 0.68 \times 10^5 T^{-2}$

$$\Delta H = \int_{298}^{723} Cp = -1.51(723-298) - \frac{5.61 \times 10^{-3}}{2} (723^2 - 298^2) - 0.68 \times 10^5 (1/723 - 1/298)$$

$\Delta H = -641.75 - 1217.16 + 133.90 = -1724.95$

$\Delta H = \Delta H_{298^\circ k} + \Delta H_{723^\circ k} = 85800$ cal/mol $+ (-1724.95) =$

$= 84075.05$ cal/mol.

$\Delta H = 84075.05$ cal/mol $\times$ 3.687 mol $= 309\ 984$ cal

ahora

309 984 cal x 4.183 joules/1 cal = 1 296 663.072 joules

3.6×10^6 joules ———— 1 Kw - hr

1 296 663.072 joules ———— X

$X = 0.36 \frac{\text{Kw-hr}}{\text{Kg min}}$

Por otro lado

96500 Cb ———— 103.5 g Pb

X ———— 818.76 g Pb

X = 763 405.7 Cb

J = Q xE = 763 405.7 x 1.9 = 1 450 466.7 joules

3.6×10^6 joules ———— 1 Kw-hr

1 450 466.7 joules ———— X

$X = 0.4029074 \frac{\text{Kw-hr}}{\text{Kg min}}$

Energía total para la electrolisis:

	0.3600000
	+0.4029074
+ 20% por perdidas de calor	0.0720000
	0.8349074 Kw-hr / Kg min

$0.8349074 \frac{\text{Kw-hr}}{\text{Kg min}} \times \frac{0.42\ \$}{\text{Kw-hr}} = 0.35065\ \$/\text{Kg min}$

Costo total de la energía:

Costo en la cuba de lixiviación + costo en la cuba de electrolisis

0.00076 $/Kg min + 0.35065 $/Kg min = 0.35141 $/Kg min

IV.2.-PARA REDUCCION DE LA FASE DE VAPOR DE SULFURO DE PLOMO.

BALANCE DE MATERIALES

1) Cuando se usa como gas acarreador N_2

ENTRADAS:

Análisis de Reactantes

	Mineral	Reductor	Transportador
Pb	76.400		
S	14.700		
Ag	0.006		
Al_2O_3	0.360		
CaO	0.700		
Cu	0.500		
Fe	1.800		
SiO_2	0.770		
Zn	0.840		
H_2	------	100%	
N_2	------		100%

Base 1000g

	Mineral gramos	Reductor gramos	Transportador gramos	
Pb	764.00			
S	147.00			
Ag	0.06			
Al_2O_3	3.60			
CaO	7.00			
Cu	5.00			
Fe	18.00			
SiO_2	7.70			
Zn	8.40			
H_2		110.7		
N_2			6511.76	
	960.76	110.7	6511.76	7583.22

CALCULOS

Reacción base

PbS	+	H_2		Pb	+	H_2S
239		2		207		34
882		X		Y		Z

$X = 7.38$; $Y = 763.907$; $Z = 125.472$

H_2 requerido = (7.38) (15) = 110.7g

$$\text{Relación } \frac{H_2}{N_2} = \frac{100 \times 120 \times \frac{2}{22400}}{420 \times 120 \times \frac{28}{22400}} = \frac{1.07142}{63} = 0.017 \frac{gH_2}{gN_2}$$

$$N_2 \text{ requerido} = \frac{110.7\ gH_2}{0.017 \frac{gH_2}{gN_2}} = 6511.76g$$

BALANCE DE MATERIALES

SALIDAS

	Residuo gramos	Reductor gramos	Transportador gramos	
Pb	0.000			
S	28.909			
Ag	0.060			
Al_2O_3	3.600			
CaO	7.000			
Cu	5.000			
Fe	18.000			
SiO_2	7.700			
Zn	8.400			
H_2		103.32		
N_2			6511.76	
Pb^o	764.000			
H_2S	125.472			
	968.141	103.32	6511.76	7583.22

CALCULOS

$H_2 = (7.38) (15) - 7.38 = 103.32$

S en el residuo

$$S = 147 - 125.472 \times \frac{S}{H_2S} = 147 - 118.091 = 28.909$$

$$Pb^0 = \frac{Pb}{PbS} \times 882 = \frac{207}{239} \times 88.2 = 764g$$

2) Cuando se usa como gas acarreador Helio

ENTRADAS

Análisis de reactantes.

	Mineral	Reductor	Transportador
Pb			
S			
Ag			
Al_2O_3			
CaO			
Cu			
Fe			
SiO_2			
Zn			
H_2		100%	
He			100%

Base 1000g

	Mineral gramos	Reductor	Transportador	
Pb	764.00			
S	147.00			
Ag	0.06			
Al_2O_3	3.60			
CaO	7.00			
Cu	5.00			
Fe	18.00			
SiO_2	7.70			
Zn	8.40			
H_2		110.7		
He			309.962	
	960.76	110.7	309.962	1381.42

CALCULOS

Reacción base

PbS +	H_2		Pb^o +	H_2S
239	2		207	34
882	X		Y	Z

$X = 7.38$; $Y = 763.907$; $Z = 125.472$

H_2 requerido = (7.38) (15) = 110.7

Relación $\frac{H_2}{He} = \frac{100 \times 120 \times \frac{2}{22400}}{280 \times 120 \times \frac{2}{22400}} = \frac{1.07142}{3}$ 0.35714 $\frac{gH_2}{gHe}$

He requerido = $\frac{110.7\ H_2}{0.35714 gH_2}$ = 309.962 gHe

BALANCE DE MATERIALES

SALIDAS

	Residuo gramos	Reductor gramos	Transportador gramos	Σ
Pb	0.000			
S	28.909			
Ag	0.060			
Al_2O_3	3.600			
CaO	7.000			
Cu	5.000			
Fe	18.000			
SiO_2	7.700			
Zn	8.400			
H_2		103.32		
He			309.962	
Pb^o	764.000			
H_2S	125.472			
Σ	968.141	103.32	309.962	1381.42

CALCULOS

H_2 = (7.38) (15) - 7.38 = 103.32

Azufre en el residuo

$$S = 147 - 125.472 \times \frac{S}{H_2S} = 147 - 118.091 = 28.909g$$

$$Pb^{o} = \frac{Pb}{PbS} \times 882 = \frac{207}{239} \times 88.2 = 764g$$

BALANCE DE ENERGIA

$$(PbS) + (H_2) = \{Pb\} + (H_2S)$$

$$-22.5 \quad 0 \quad 0 \quad -4.9$$

$\Delta H_{298}{}^{o}{}_{k}$ = ΔH productos $-\Delta H$ reactivos

$\Delta H_{298}{}^{o}{}_{k} = -4.9 - (22.5) = 17.6$ Kcal/mol

$$\Delta H_{1273}{}^{o}{}_{k} = \Delta H_{298}{}^{o}{}_{k} + \int_{298}^{1273} \Delta Cp\,dt$$

$Cp(PbS) = 10.66 + 3.92 \times 10^{-3} T$

$Cp(H_2) = 6.52 + 0.78 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^{5} T^{-2}$

$\Sigma = 17.18 + 4.70 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^{5} T^{-2}$

$Cp\{Pb\} = 7.15 - 0.4 \times 10^{-3} T$

$Cp(H_2S) = 7.02 + 3.68 \times 10^{-3} T$

$= 14.77 + 2.94 \times 10^{-3} T$

$Cp = (14.77 + 2.94 \times 10^{-3} T) - (17.18 + 4.7 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10\ T^{-2})$

$Cp = -2.41 - 1.76 \times 10^{-3} T - 0.12 \times 10^{5} T^{-2}$

$$\Delta H = -2.41\,(1273-298) - \frac{1.76 \times 10^{-3}}{2}(1273^2 - 298^2) - 12000\left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{298}\right)$$

$\Delta H = -2349.75 - 1347.918 - 30.84 = -3728.508$ cal/mol

$$\Delta H_{1273}{}^{o}{}_{k} = \Delta H_{298}{}^{o}{}_{k} + \int_{298}^{1273} \Delta Cp\,dt$$

$\Delta H_{1273}{}^{o}{}_{k} = 17600$ cal/mol $+ (-3728.503) = 13871.492$ cal/mol.

$\Delta H_{1273}{}^{o}{}_{k} = 13871.492$ cal/mol $\times$ 3.69 moles $= 51185.8$ cal

Calor requerido para el proceso a 1000°C

	Cp = cal/mol°K	Kcal/Kg min.
$\int_{298}^{1273}$ Cpdt (PbS)	$10.66+1.92\times10^{-3}T$	49.4275
ΔH_{1273} (PbS) → {PbS}	4,150	19.3135
ΔH_{1273} {PbS} → (PbS)	50,000	184.5000
$\int_{298}^{1273}$ Cpdt (N_2)	$6.52+0.78\times10^{-3}+0.12\times10^{-5}T^{-2}$	383.2170
$\int_{298}^{1273}$ Cpdt (N_2)	$6.66+1.02\times10^{-3}T$	1691.8100
ΔH_{1273} ($PbS_v + H_2 \rightarrow Pb_l + H_2S$)	-----	51.1858
TOTAL		2.75.4538

Si usamos como gas de calentamiento el siguiente:

Gas Natural

H_2	0.0
CO	0.0
CH_4	84.5
C_2H_6	11.5
N_2	3.8
CO_2	0.2
O_2	0.0
	100.0%

1040 BTU/ft^3 brutos.

$$1040 \frac{BTU}{ft^3} \times 252 \frac{cal}{1\ BTU} \times \frac{1 ft^3}{28.32\ l} \times \frac{1000\ l}{1 m^3} = 9,254,237.2 \frac{cal}{m^3}$$

Luego

$$\frac{9,375,453.8\ cal/Kg\ min}{9,254,237.2\ cal/m^3} = 0.25068\ m^3/Kg\ min$$

$0.25068\ m^3/Kg\ min \times 0.25\ \$/m^3 = \mathbf{0.06673\ \$/Kg\ min.}$

IV.3.-PARA RECUPERACION ELECTROLITICA DIRECTA DE PLOMO PARTIENDO DE SULFUROS DE PLOMO Y CONCENTRADOS DE GALENA.

BALANCE DE MATERIALES

BASE:

Análisis de Reactantes		electrolito
Pb	78.90%	
S	13.60%	
Zn	2.56%	
Mat. extraña	3.80%	
HCl		100%

BASE 1000g

	Mineral gramos	electrolito	Σ
Pb	789.0		
S	136.0		
Zn	25.6		
Mat. extraña	38.0		
HCl		278.246	
NaCl		6352.620	
H_2O		25410.500	
Σ	988.6	32041.366	33029.966

Reacción base

PbS +	$2HCl$	$PbCl_2$ +	H_2S
239	73	278	34
	X	Y	Z

$$\frac{PbS}{Pb} \times 789 = 910.971$$

$$X = 278.246 \quad Y = 1059.61 \quad Z = 129.594$$

H_2O Necesaria.

$$\frac{278.246\,gHCl}{10.95\,\frac{gHCl}{l}} = 25.4105\ l\ H_2O = 25410.5g\ H_2O$$

NaCl Necesario

$$25.4105\ l\ H_2O \times 250g\ \frac{NaCl}{l\ H_2O} = 6352.62g\ NaCl$$

HCl Necesario

$$25.4105\ l\ H_2O \times 10.95\ \frac{gHCl}{l\ H_2O} = 278.246gHCl$$

BALANCE DE MATERIALES

SALIDAS

	Residuo gramos	Electrolito gramos	Gases gramos	Σ
Pb	788.989			
S	14.030			
Zn	25.600			
Mat. extraña	38.000			
HCl		--------		
NaCl		6352.620		
$PbCl_2$		0.000		
H_2S	129.594			
H_2O		25410.500		
Cl_2			270.621	
Σ	996.213	31763.120	270.621	33029.954

CALCULOS

$$S = 136 - 129.594 \times \frac{S}{H_2S} = 136 - 121.97 = 14.03$$

El $PbCl_2$ que se obtiene por la lixiviación se convierte en Pb y Cl_2 por la electrolisis.

$PbCl_2$	Pb^0 + Cl_2	
278	207	71
1059.61	X	Y

X = 788.989; Y = 270.621

BALANCE DE ENERGIA

$\langle PbS \rangle + 2\,(HCl) = \langle PbCl_2 \rangle + (H_2S)$

$-22.5 \quad 2(-22) \quad -85.8 \quad -4.9$

$\Delta H_{298}{}^{o}{}_{k}$ = ΔH productos - ΔH reactivos

$\Delta H_{298}{}^{o}{}_{k} = (-85.8 - 4.9) - (-22.5 - 44) = -24.2$ Kcal/mol.

de $298^{o}k$ a $333^{o}k$

$$\Delta H_{333}{}^{o}{}_{k} = \Delta H_{298}{}^{o}{}_{k} + \int_{298}^{333} \Delta Cp\,dt$$

$Cp\langle PbS \rangle = 10.66 + 3.92 \times 10^{-3} T$

$Cp(HCl) = 12.68 + 2.20 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$

$\Sigma = 23.34 + 6.12 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$

$\langle PbCl_2 \rangle = 15.96 + 8.00 \times 10^{-3} T$

$(H_2S) = 7.02 + 3.68 \times 10^{-3} T$

$\Sigma = 22.98 + 11.68 \times 10^{-3} T$

$\Delta Cp = \Delta Cp$ productos $- \Delta Cp$ reactivos

$= (22.98 + 11.68 \times 10^{-3} T) - (23.34 + 6.12 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2})$

$= -0.036 + 5.56 \times 10^{-3} T - 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$

$$\Delta H = \int_{298}^{333} \Delta Cp\,dt$$

$$\Delta H = -0.036(333-298) + \frac{5.56 \times 10^{-3}}{2}(333^2 - 298^2) - 52000\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{298}\right)$$

$= -0.036(333-298)+5.56x10^{-3}(333^2-298)^2+0.52x10^5(\frac{1}{333}-\frac{1}{298})$

$= -1.26+7944.244-18.34 = 7924.644$ cal/mol

ΔH 333°K = ΔH 298 + 7924.644 cal/mol

ΔH 333°K = - 24200 cal/mol + 7924.644 cal = - 16275.356 cal/mol

Como el balance esta hecho para 1000g de mineral equivaliendo a 910.371g de PbS, por tanto tenemos lo siguiente:

$\frac{910.371}{239} = 3.811$ mol

- 16275.356 cal/mol x 3.811 mol = 62025 cal

Balance para el H_2O

ΔH H_2O de 25°C ⟶ 60°C

$\Delta H\ H_2O = \eta \int Cp\,dt = 1411.6944$g mol x 18.03 $\frac{cal}{g\ mol°C}$ x(60-25)=890.849 cal

$\eta = \frac{25410.5}{18} = 1411.6944$g mol

Calor requerido para el proceso.

Reacción principal	62,025 cal
Para el H_2O	890,849 cal
Perdidas de calor	
20% de reacción principal	12,405 cal
	965,279 cal

Ahora

965,279 cal x 4.183 $\frac{joules}{1\ cal}$ = 4,037,762 joules

3.6×10^6 joules -- 1 Kw - hr

4,037,762 joules -- X

X = 1.1216 Kw - hr

Por otro lado

96500 Cb ---- 103.5g Pb

X ---- 789g Pb

X = 735,637.69 Cb

J = Q x E = 735,637.69 Cb x 2 volts = 1471275.3 joules

3.6×10^6 joules ---- 1 Kw - hr

$1,471275 \times 10^6$ joules ---- X

X = 0.408 Kw - hr

Energía total para el proceso

1.1216 Kw - hr

0.4080 Kw - hr

1.5296 Kw - hr / Kg - min

$$1.5296 \frac{\text{Kw - hr}}{\text{Kg min}} \times \frac{\$0.42}{\text{Kw-hr}} = 0.64243 \frac{\text{pesos}}{\text{Kg min}}$$

Si adicionamos al sistema una torre de absorción para convertir el Cl_2 que se desprende de la electrolisis en HCl tendremos con una eficiencia de 85% lo siguiente:

HCl necesario = 278.246 - (278.246) 0.85 = 41.737 g

De otra manera

$$\underset{36}{2H_2O} + \underset{142}{2Cl_2} + \underset{146}{4HCl} + \underset{32}{O_2}$$

$$270.621 \qquad X$$

$$X = \frac{270.621 \times 146}{142} \times 0.85 = 236.506 \text{ g HCl}$$

HCl necesario para adicionar al sistema:

278.246 - 236.506 = 41.740 g HCl

Como podemos ver la adición de una torre de absorción al sistema es muy conveniente.

IV.4.-PARA HIDROCLORINACION DE GALENA.

BALANCE DE MATERIALES

ENTRADAS

Análisis de Reactantes

	Mineral	Acido	Transportador
Pb	78.100%		
Zn	2.560%		
Fe	1.200%		
Cu	0.580%		
Sb	0.200%		
Ag	0.064%		
Bi	0.020%		
SO_3	0.480%		
Stotal	14.400%		
HCl	-------	100%	
N_2	-------		100%

Base 1000g

	Mineral gramos	Acido gramos	Transportador gramos	Σ
Pb	781.00			
Zn	25.60			
Fe	12.00			
Cu	5.80			
Sb	2.00			
Ag	0.64			
Bi	0.20			
SO_3	4.80			
Stotal	144.00			
HCl		826.551		
N_2			1711.99	
Σ	976.04	826.551	1711.99	3514.58

CALCULOS

Reacción base

$$PbS + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2S$$

	73	278	34
	X	Y	Z

$$\frac{PbS}{Pb} \times 781 = 301.729$$

X = 275.422; Y = 1048.86; Z = 128.278

Reacción Secundaria.- El 10% de ZnS se transforma

$$ZnS + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2S$$

97.37	73	136.37	34
	A	B	C

$$0.1 \times \frac{ZnS}{Zn} \times 2.56 = 0.381$$

A = 0.285; B = 0.5336; C = 0.133

HCl requerido = (275.422) 3 + 0.285 = 826.551

Relación $\frac{HCl}{N_2} = \frac{100 \times 10 \times 36.5/22400}{80 \times 30 \times 28/22400} = 0.48822$ g HCl/g N_2

N_2 requerido = $\frac{826.551 \text{ g HCl}}{0.4828 \text{ g HCl/g } N_2} = 1711.33$ g

BALANCE DE MATERIALES

SALIDAS

	Residuo gramos	Acido gramos	Transporte gramos	Σ
S	0.0000			
Zn	23.0400			
Fe	12.0000			
Cu	5.8000			
Sb	2.0000			
Ag	0.6400			
Bi	0.2000			
SO_2	0.0000		3.84	
S	23.1430			
HCl		550.844		
N_2			1711.99	
O	0.3600			
$PbCl_2$	1048.8600			
H_2S		128.411		
$ZnCl_2$	0.5336			
Σ	1117.1766	679.255	1715.83	3512.2516

CALCULOS

$$SO_2 tr = 4.8 \times \frac{SO_2}{SO_3} = 4.8 \times \frac{64}{80} = 3.84g$$

Oxígeno en el residuo = 4.8 - 3.84 = 0.96g

HCl = 826.551 - (275.422 + 0.285) = 550.844g

Azufre en el residuo

$$S = 144 - 128.111 \times \frac{S}{H_2S} = 144 - 120.857 = 23.143g$$

Checa el balance puesto que:

$$\Sigma \text{ entradas} \doteq \Sigma \text{ salidas}$$

$$3514.58 \doteq 3512.25$$

BALANCE DE ENERGIA

Partiendo de los ΔH de reacción en el estado sólido.

Reacción base

$\langle PbS \rangle + 2(HCl) \quad \langle PbCl_2 \rangle + (H_2S)$ ---------- (1)

-22.5 -2(22) -85.8 -4.9

$\Delta H = \Delta H$ productos $- \Delta H$ reactivos.

$\Delta H = (-85.8 - 4.9) - (-22.5 - 44) = -24.2$ Kcal/mol

Tomando el punto de equilibrio para el balance

$PbS + 2HCl \quad PbCl_2 + H_2S$

450 g 137.53 g 523.76 g 17 g

$\langle PbS - PbCl_2 \rangle$

$$\%PbS = \frac{450}{523.76 + 450} = 46.21\%$$

$$\%PbCl_2 = \frac{523.76}{973.76} = 53.78$$

Según el diagrama:

% líquido $= \frac{100 - 46.21}{100 - 27.5} \times 100 = 74.19$ a 530 °C

% de sólido $= \frac{46.21 - 27.5}{100 - 27.5} \times 100 = 25.81$

		LEYES		CONTENIDOS		DISTRIBUCION	
	% Total	PbS	$PbCl_2$	PbS	$PbCl_2$	PbS	$PbCl_2$
Sólido	25.81	100.00	0.00	2581	0	55.85	0.0
Líquido	74.18	27.50	72.49	2040	5378	44.14	100.0
	100.00	46.21	53.78	4621	5378	99.99	100.0

EN EL ESTADO SOLIDO

De 293 ^{o}K (450 + 273) ^{o}K

$\langle PbS \rangle + 2(HCl) \longrightarrow \langle PbCl_2 \rangle + (H_2S)$

$Cp\langle PbS \rangle = 10.66 + 5.92 \times 10^{-3} T$

$Cp2(HCl) = 12.68 + 2.20 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$

$\Sigma = 23.34 + 6.12 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$

$\langle PbCl_2 \rangle = 15.96 + 8.0 \times 10^{-3} T$

$(H_2S) = 7.02 + 3.68 \times 10^{-3} T$

$\Sigma = 22.98 + 11.68 \times 10^{-3} T$

$\Delta Cp = \Delta Cp$ productos $- \Delta Cp$ reactivos.

$\Delta Cp = (22.98 + 11.68 \times 10^{-3} T) - (23.34 + 6.12 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2})$

$\Delta Cp = -0.36 + 5.56 \times 10^{-3} T - 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp = \int_{298}^{723} \Delta Cp = \int_{298}^{723} -0.36 + 5.56 \times 10^{-3} T - 0.52 \times 10^{5} T^{-2} =$$

$$= -0.36(723 - 298) + \frac{5.56 \times 10^{-3}}{2} (723^2 - 298^2) + 0.52 \times 10^{5} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{298}\right)$$

$= -153 + 1206.311 - 102.574 = 950.7375$ cal/mol.

$\Delta H_{723} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{723} \Delta Cp\,dt.$

$= -24\,200 + 950.7375 = -23\,249.2625$ cal/mol

Hasta 530 + 273 = 803°K

$$\Delta_{803} = \Delta H_{723} + \int_{723}^{803} \Delta Cp\,dt.$$

$$\langle PbS \rangle + 2(HCl) = \{PbCl_2\} + (H_2S) \qquad (2)$$

$$\{PbS\} + 2(HCl) = \{PbCl_2\} + (H_2S) \qquad (3)$$

Para (2)

$$Cp\langle PbS \rangle = 10.66 + 3.92 \times 10^{-3} T$$

$$Cp(HCl) = 12.68 + 2.2 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$$

$$\Sigma = 23.34 + 6.12 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$$

$$Cp\{PbCl_2\} = 27.20$$

$$Cp(H_2S) = 7.02 + 3.68 \times 10^{-3} T$$

$$\Sigma = 34.22 + 3.68 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta Cp = 34.22 + 3.68 \times 10^{-3} T - (23.34 + 6.12 \times 10^{-3} T + 0.52 \times 10^{5} T^{-2})$$

$$\Delta Cp = 10.88 - 2.44 \times 10^{-3} T - 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$$

$$\int_{723}^{803} \Delta Cp\,dt = \int_{723}^{803} 10.88 - 2.44 \times 10^{-3} T - 0.52 \times 10^{5} T^{-2}$$

$$= 10.88\,(803-723) - \frac{1.22 \times 10^{-3}}{2}(803^2 - 723^2) + 0.52 \times 10^{5}\left(\frac{1}{803} - \frac{1}{723}\right)$$

$$= 870.4 - 74.468 - 7.28^2 = 788.752 \text{ cal/mol.}$$

$$\Delta_{803^\circ k} = \Delta H_{723^\circ k} + 788.752 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta_{803^\circ k} = -23249.2625 + 788.752 = -22460.5105 \text{ cal/mol.}$$

Para (3)

Si consideramos el Cp del PbS igual al Cp del PbS por lo tanto el Cp de la reacción (3) sera el mismo que el de la reacción (2), por esta razón tendremos la misma cantidad de calor o sea --- 788.752 cal/mol, y si sumamos estas calorias por mol a las encontradas anteriormente tendremos:

ΔH = -22460.5105 + 788.752 = -21671.7585 cal/mol

Si el balance fue hecho para 1000g de mineral equivaliendo a ---

901.726 g de PbS entonces:

$\frac{901.726}{239} = 3.7729$

-21671.7585 cal/mol x 3.7729 mol = - 81702.6 cal.

por otra parte

$L_f\ PbCl_2$ = 5800 cal/mol.

$\frac{1048.86\ PbCl_2}{278} = 3.7729$ moles.

5800 cal/mol x 3.7729 moles = 21866 cal.

BALANCE DE ENERGIA

ENTRADAS	SALIDAS
REACCIONES EXOTERMICAS	REACCIONES ENDOTERMICAS
por reacción principal -81702.6	por reacción principal ------
por reacción secundaria -------	por reacción secundaria -----
	por fusión de $PbCl_2$ 21866 cal
por fuente de calor	
	perdidas de calor:
	20% de entradas del calor total.

$$A + X = B + 0.2 (A + X)$$

$$A + X = B + 0.2A + 0.2X$$

$$-81702.6 + X = 21866 + 0.2(-81702.6) + 0.2X$$

$$0.8X = 21866 - 16340.5 + 81702.6$$

$$X = \frac{87228.1}{0.8} = 109\,035 \text{ cal/Kg min.}$$

Si usamos como gas de calentamiento el siguiente:

Gas natural	
H_2	0.0
CO	0.0
CH_4	84.5
C_2H_3	11.5
N_2	3.8
CO_2	0.2
O_2	0.0
	100.0%

1040 BTU/ft^3 brutos

1040 BTU/ft^3 x 252cal/1 BTU x 1 ft^3/28.32 l x 1000 l/m^3= 9254237cal/m^3

$$\frac{103035 \text{ cal/Kg min}}{9254237 \text{ cal/m}^3} = 0.01178 \frac{m^3 \text{ de gas natural}}{\text{Kg de mineral}}$$

0.01178 m^3de gas/Kg min x 0.26 \$/m^3 = 0.00306 \$/Kg min.

El precio anterior es para producir $PbCl_2$, ahora necesitamos una electrolisis para obtener Pb, el método que usaremos es el de recuperación electrolitica directa, cuyo costo es de 0.64243 $\frac{\text{pesos}}{\text{Kg min}}$

por lo tanto el precio total es igual a:

$$0.00306 \frac{\text{pesos}}{\text{Kg min}} + 0.64243 \frac{\text{pesos}}{\text{Kg min}} = 0.64549 \frac{\text{pesos}}{\text{Kg min}}$$

IV.5.-PARA EL METODO PIROMETALURGICO

ANALISIS

Mineral:

Pb	76.410%
S	14.700%
Ag	0.006%
Al_2O_3	0.360%
CaO	0.700%
Cu	0.500%
Fe	1.800%
SiO_2	0.770%
Zn	0.840%
CO_2	0.550%
As	0.475%
H_2O	2.900%

Fundente (caliza)

CaO	56.00%
CO_2	38.30%
FeO	0.72%
Al_2O_3	2.98%

Coque

C	91.00%
MnO_2	0.99%
SiO_2	7.00%
Al_2O_3	1.01%

Aire

O_2	21.00%
N_2	79.00%

Siendo que el mineral anterior esta principalmente como Sulfuro de Plomo es necesario tostarlo antes de entrar al horno de Soplo, ya que si no se hiciera asi la recuperación de Plomo en el horno seria muy baja. Suponganos que convertimos el 90% de PbS a PbO.

$$PbO = 882 \times \frac{223}{239} \times 0.9 = 740.74$$

$$PbS = 882 \times 0.1 = 88.2$$

	Mineral crudo gramos	Mineral tostado gramos
PbO	----	740.74
PbS	882.00	88.20
Ag	0.06	0.06
Al_2O_3	3.60	3.60
CaO	7.00	7.00
Cu	5.00	5.00
Fe	18.00	18.00
SiO_2	7.70	7.70
Zn	8.40	8.40
S	29.00	---
CO_2	5.50	---
As	4.70	---
H_2O	29.04	---
Σ	1000.00	870.70

ENTRADAS

	Mineral	Fundente	Coque	Aire
PbO	740.74			
PbS	88.20			
Ag	0.06			
Al_2O_3	3.60	0.0298 X	0.0101 Y	
CaO	7.00	0.5800 X		
Cu	5.00			
Fe	18.00			
SiO_2	7.70		0.0700 Y	
Zn	8.40			
CO_2		0.3830 X		
FeO		0.0072 X		
C			0.9100 Y	
MnO_2			0.0033 Y	
O_2				0.21 Z
N_2				0.79 Z

El material como MnO_2 puede sacarse en equivalente como FeO. El material como Al_2O_3 sacarlo como equivalente a SiO_2 y el material como MgO sacarlo como CaO.

SiO_2

1) En Mineral

$$7.7 + 3.6 \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 7.7 + 3.6 \times \frac{60}{102} = 9.82$$

2) En Fundente

$$SiO_2 = 2.98 \times \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2.98 \times \frac{60}{102} = 1.75$$

3) En Coque

$$SiO_2 = 7 + 1.01 \times \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 7 + 1.01 \times \frac{60}{102} = 7 + 0.594 = 7.594$$

FeO

1) En Mineral

$$FeO = 18 \frac{FeO}{Fe} = 18 \times \frac{72}{56} = 23.14$$

2) En Coque

$$FeO = 0.99 \times \frac{FeO}{MnO_2} = 0.99 \times \frac{72}{87} = 0.819$$

CO_2 que proviene de los carbonatos de Ca

1) Mineral

$$CO_2 = 0.7 \times \frac{CO_2}{CaO} = 0.7 \times \frac{44}{56} = 0.55$$

2) Fundente

$$CO_2 = 58 \times \frac{CO_2}{CaO} = 58 \times \frac{44}{56} = 45.57 \times 0.383 = 45.953$$

Oxigeno que se desprende del MnO_2 del Coque

$$O_2 = 0.99 \times \frac{O_2}{MnO_2} = 0.99 \times \frac{32}{87} = 0.364$$

Por lo tanto nuestro cuadro de entradas quedara:

ENTRADAS

	Mineral gramos	Fundente X	Coque Y	Aire Z
PbO	740.74			
PbS	88.20			
Ag	0.06			
CaO	7.00	0.580000 X		
Cu	5.00			
SiO_2	9.82	0.017500 X	0.07594 Y	
Zn	8.40			
CO_2	0.55	0.459530 X		
FeO	23.14	0.007200 X	0.00819 Y	
C			0.81000 Y	
O_2			0.00364 Y	0.21 Z
N_2				0.79 Z

SALIDAS

	BULLION	MATTA	ESCORIA	GASES
Pb	764.00			
S		11.8		
Ag	0.06			
CaO			7.00+0.58 X	
Cu		5.0		
FeO			23.14+0.0072X+0.00819Y	
SiO_2			9.82+0.0175X+0.07594Y	
Zn	5.04		3.36	
CO_2				0.55+0.45953X
CO				?
O_2				0.00364 Y

CALCULOS

$Pb = 740.74 \times \frac{207}{223} + 88.2 \times \frac{207}{239} = 687.6 + 76.4 = 764$

Zn el 60% se queda en el Bullión y el otro 40% en la Escoria

Zn en bullión = 8.4 x 0.6 = 5.04

Zn en escoria = 8.4 x 0.4 = 3.36

CaO a escoria = 7 + 0.58 X

SiO_2 a escoria = 9.82 + 0.0175X + 0.07594 Y

FeO a escoria = 23.14 + 0.0072X + 0.00819 Y

Si usamos la relación de escoria de 1/2

SiO_2	30
FeO	40
CaO	20

$I.B. = \frac{CaO + FeO}{SiO_2} = \frac{20 + 40}{30} = 2$

$2 = \frac{7 + 0.58X + 23.14 + 0.0072X + 0.00819\ Y}{9.82 + 0.0175X + 0.07594Y}$

$X = -19.01 + 0.2602\ Y$

Oxigeno del PbO = 53.147

Oxigeno de la carga = 0.00364 Y

Oxigeno total de la carga = 53.147 + 0.00364 Y

Si el análisis que se debe tener en los gases es $\frac{CO}{CO_2} = 2$

$CO = 2\ CO_2$

Vol CO + Vol CO_2 = 100% (despreciando otros valores ie gases)

por lo tanto CO = 66.6% y CO_2 = 33.3%.

Vol de CO_2 = de los carbonatos + el del Fundente.

$CO_2 = 0.55 + 0.45353\ X$

$$CO_2 = \frac{0.55 + 0.45353\ (-19.01 + 0.2602\ Y)}{44} = -0.186 + 0.00271\ Y$$

$$\text{moles de } C = \frac{0.914}{12} = 0.07583\ Y$$

	Productos		Entradas
Pues	$nfCO + nfCO_2$	=	$niCO_2 + niC$

Por lo tanto:

$niCO_2 + niC = -0.186 + 0.00271\ Y + 0.07583\ Y$

$n + CO + nfCO_2 = -186 + 0.07854\ Y$

moles de CO_2 = 0.33(-0.186+0.07854 Y)= -0.06138+0.02591 Y

moles de CO = 0.66(-0.186+0.07854 Y)= -0.12276+0.05182 Y

Pero parte de ese CO_2 ya esta formado ¿Cual es? el de los carbonatos.

CO_2 a formar

-0.06138+0.02591 Y - (-0.186+0.00271 Y)=0.12462+0.0232 Y

Oxigeno necesario para la formación de CO y CO_2.

$$O_2 = (-0.1276+0.05182\ Y)\ \frac{32}{2} + (0.12462+0.0232Y)\ 32$$

$$O_2 = 1.9462 + 1.5715\ Y$$

O_2 necesario = O_2 teorico - O_2 mineral

$$= 1.9462 + 1.5715\ Y - (53.147+0.00364Y)=-51.2+1.56786Y$$

$$\text{Aire necesario} = \frac{-51.2+1.56786\ Y}{0.21} = -243.8+7.466\ Y$$

$$N_2 = (-243.8 + 7.466\ Y)\ 0.79 = -192.6 + 5.898\ Y$$

Sustituyendo el valor de X = -19.01 + 0.2602 Y en el CaO, FeO y SiO_2 nos dara el siguiente cuadro de salidas en función de Y.

SALIDAS

	BULLION	MATTA	ESCORIA	G S ES
Pb	7o4.OO			
Ag	O.O6			
Zn	5.O4		3.36	
Cu		5.OO		
CaO			-4.O258+O.151Y	
FeO			23.OO3+O.O1OO6Y	
SiO_2			3.48733+O.O8O49Y	
S		11.80		
CO				-3.4373+1.54O96Y
CO_2				5.48328+1.O2O8Y
N_2				-192.6+[illegible]

BALANCE DE ENERGIA

ENTRADAS

		Temperatura de entrada
Calor sensible de	Aire	25°C
	Mineral	25°C
	Coque	25°C
	Fundente	25°C

Reacciones exotermicas

SALIDAS

		Temperatura de salida
Calor sensible de	Gases	250°C
	Escoria	550°C
	Matta	550°C
	Bullión	550°C

Reacciones endotermicas

Perdidas por Conducción y Radiación.

	ΔH = Kcal/mol
PbO	-50.860
ZnO	-83.360
MnO_2	-124.580
MnO	-92.040
$CaCO_3$	-289.500
CaO	-151.700
CO_2	-94.052
Fe_2O_3	-198.500
FeO	-64.620
CO	-26.416
PbS	-22.380

Reacciones

1.- $PbO \longrightarrow Pb + 1/2\ O_2$

$\Delta H = 0 - (-50.860) = 50.860$ Kcal/mol x $\frac{740.74}{223}$ = 168.941 Kcal.

2.- $PbS \longrightarrow Pb + S$

$\Delta H = 0 - (-22.38) = 22.38$ Kcal/mol x $\frac{88.2}{239}$ = 8.259 Kcal.

3.- $ZnC \longrightarrow Zn + 1/2\ O_2$

$\Delta H = 0 - (-83.36) = 83.36$ Kcal/mol x $\frac{10.4676}{81}$ = 10.772 Kcal

4.- $MnO_2 \longrightarrow MnO + 1/2\ O_2$

$\Delta H = -92.04 - (-124.58) = 32.54$ Kcal/mol x $\frac{0.0099\ y}{87} = 0.0037\ y$

5.- $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

$\Delta H = (-151.7 - 94.052) - (-289.5) = 43.478$ Kcal/mol x $\frac{-4.0258 + 0.151\ y}{56} =$

$\Delta H = -3.145 + 0.1179\ y$

6.- $Fe_2O_3 \longrightarrow 2\ FeO + 1/2\ O_2$

$\Delta H = (-64.62 \times 2) - (-198.5) = 69.26$ Kcal/mol x $\frac{23.003 + 0.01006\ y}{144}$

$\Delta H = 11.07 + 0.00483\ y$

7.- $C + O_2 \longrightarrow CO_2$

-94.052 Kcal/mol x $(0.12462 + 0.0232\ y) = -11.7207 - 2.182\ y$

8.- $C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO$

-26.416 Kcal/mol x $(-0.12276 + 0.05182\ y) = 3.2428 - 1.3688\ y$

ENTRADAS

Por reacciones exotermicas

11.7207 + 2.1820 y

+ 1.3688 y

11.7207 + 3.5508 y

SALIDAS

Por reacciones endotermicas

De 1.- 168.941

De 2.- 8.259

De 3.- 10.772

De 4.- 0.00370 y

De 5.- -3.145 + 0.11790 y

De 6.- 11.070 + 0.00483 y

195.897 + 0.12643 y

Perdidas por conducción y radiación (25%)

2.93 + 0.8877 y

Calor sensible.

Para Bullión.

de Pb

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 4.9 \text{ Kcal/mole} \times \frac{764}{207} = 18.08 \text{ Kcal}$$

de Zn

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 5.7 \text{ Kcal/mole} \times \frac{5.04}{65} = 0.442 \text{ Kcal}$$

Para Matta $\qquad$ 18.527 Kcal

de Cu

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 3.6 \text{ Kcal/mole} \times \frac{5}{635} = 0.283 \text{ Kcal}$$

de S

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 7 \text{ Kcal/mole} \times \frac{11.8}{32} = \frac{2.581 \text{ Kcal}}{3.864}$$

Para Escoria

de FeO

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 6.7 \times \frac{23.003+0.01006\ Y}{72} = 2.1405 + 0.00093\ Y$$

de CaO

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 6 \times \frac{(-4.0258+0.151\ Y)}{56} = -0.4310 + 0.01620\ Y$$

de SiO_2

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 8 \times \frac{(9.48733+0.08049\ Y)}{60} = 1.2650 + 0.01073\ Y$$

de Zn

$$H_{550} - H_{25^\circ C} = 5.7 \text{ Kcal/mole} \times \frac{3.36}{65} = \frac{0.2946}{3.2261 + 0.02786\ Y}$$

Para gases

de CO

$$H_{250} - H_{25^\circ C} = 1.8(-0.12276+0.05182Y) = -0.22096 + 0.09327\ Y$$

de CO_2

$$H_{250} - H_{25^\circ C} = 2.4(0.12462+0.0232\ Y) = 0.29908 + 0.05568\ Y$$

de N_2

$$H_{250} - H_{25^\circ C} = 1.8\left(\frac{-12.6+5.898Y}{28}\right) = \frac{-12.38140 + 0.37915\ Y}{12.60236 + 0.52810\ Y}$$

Agua de enfriamiento:

Q enfriamiento = 4 gal/Kg

$C_p\ H_2O = 1\ cal/g\ ^oC = 1000\ cal/Kg\ ^oC$

$\Delta H = 4\ gal/Kg \times 1000\ cal/Kg\ ^oC\ (75^oC - 40^oC) = 140\ 000\ \frac{cal\ gal}{Kg\ Kg}$

$\Delta H = 140\ 000\ \frac{cal\ gal}{Kg\ Kg} \times \frac{3.765\ l}{1\ gal} \times \frac{1\ Kg}{1\ l} = 529\ 900\ \frac{cal}{Kg}$

por lo tanto nuestro cuadro de entradas y salidas de calor en función de "y" quedara:

ENTRADAS

Reacciones exotermicas = 11.7207 + 3.5508 y

SALIDAS

Reacciones endotermicas = 195.8970 + 0.12643 y

Perdidas por conducción y radiación = 2.9300 + 0.88770 y

Calores sensibles:

De bullión	= 18.5270
De matta	= 2.8640
De escoria	= 3.2261
De gases	= -12.6023 + 0.52810 y
De agua de enfriamiento	= 529.9000
	740.7418 + 1.54223 y

Igualando las entradas con las salidas

$11.7207 + 3.5508\ y = 740.7418 + 1.54223\ y$

$3.5508 - 1.54223\ y = 740.7418 - 11.7207$

$2.00857\ y = 729.0211$

$$y = \frac{729.0211}{2.00857} = 363\ \frac{g \text{ de combustible}}{Kg \text{ de mineral}}$$

sustituyendo el valor de $y = 363$ en la siguiente ecuación

$11.7207 + 3.5508\ y = 740.7418 + 1.54223\ y$

nos dara la cantidad de calorias en las entradas y las salidas.

$11.7207 + 3.5508\ (363) = 740.7418 + 1.54223\ (363)$

1300.66 Kcal = 1300.67 Kcal

las entradas son iguales a las salidas.

Similarmente sustituyendo los valores de $X = -19.61 + 0.7662\ y$ el valor de $Y = 363$ en las respectivas ecuaciones de los cuadros de entradas y salidas del balance de materia nos dara los siguientes cuadros.

Balance de materia en gramos.

ENTRADAS

	Mineral	fundente	Coque	aire	Σ
PbO	740.74				
PbS	58.20				
Ag	0.06				
CaO	7.00	43.75070			
Cu	5.00				
SiO_2	9.82	1.32025	27.5562		
Zn	8.40				
CO_2	0.55	34.66820	2.9730		
FeO	33.14	0.54218			
C			330.3300		
O_2			1.3213	517.933	
N_2				1948.370	
Σ	892.91	80.288233	362.1905	2466.303	3791.69183 g

SALIDAS

	Bullión	Matta	Escoria	Gases	Σ
Pb	740.00				
Ag	0.06				
Cu	5.00		3.3500		
Au		5.0			
CaO			50.7013		
FeO			26.6547		
SiO			35.7051		
O				523.283	
CO_2				376.033	
N_2				1948.370	
S		11.8			
Σ	769.06	16.8	119.5070	2847.663	3753.07 g.

CAPITULO V

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS ENERGIAS RELATIVAS ENTRE LOS PROCESOS PIROMETALURGICOS E HIDROMETALURGICOS PARA LA OBTENCION DE PLOMO

	Pirómetalurgico	Lixiviación-Electrolisis	Reducción de la Fase de Vapor	Recuperación Electrolitica Directa	Hidroclorinación
Energía	1300.66 Kcal / Kg min	0.8349 Kw-hr / Kg min	2375.453 Kcal / Kg min	1.5296 Kw-hr / Kg min	661.890 Kcal / Kg min
Costo	0.40848 pesos / Kg min	0.35065 pesos / Kg min	0.06673 pesos / Kg min	0.64243 pesos / Kw-min	0.64549 Kcal / Kg min

Para hacer los calculos economicos se tomaron en cuenta los siguientes precios:

	Precio (M/N)
Kw - hr	0.42
m^3 de gas natural	0.26 #
Kg de coque L.A.B.	1.125

precio proporcionado por la S.I.C. y Pemex

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Analizando el cuadro de costo de producción de Pb por Kg de mineral procesado se puede decir que el mejor proceso en cuanto a -- precio de producción es el de reducción de fase de vapor de PbS, el siguiente mejor proceso seria el de Lixiviación - Electrolisis, en seguida el proceso Pirometalúrgico, seguido por el proceso de recuperación Electrolitica directa y por último el proceso de Hidroclorinación. Esto es en cuanto a costo de producción, -- pero si hacemos un estudio de costo de reactivos, equipo, pureza del producto, recuperación, podemos considerar otro orden que seria el siguiente:

I.-Reducción de fase de vapor de PbS.

Los motivos son los siguientes:

Pb producido 99.9% de pureza.

Recuperación 98%.

Minimos problemas de Polusión.

Bajo costo de producción.

El Cu, la Ag y el Zn estan disponibles en el residuo.

El H_2S producido puede convertirse en S elemental y H_2O

II.-Recuperación de Pb a partir de un proceso de Lixiviación --- Electrolisis.

Motivos:

El Pb producido contiene menos de 100 partes por millón de impurezas metalicas, la energía requerida es menor de 0.7 Kw-hr/lb - de Pb, la celda tiene una alta velocidad de producción por unidad de volumen, el equipo para el proceso es de tipo convencional, la desventaja de este proceso es que el $FeCl_3$ es corrosivo.

III.-Recuperación Electrolitica directa..

Aparte de que se requiere alta energía de producción se necesita adicionar bastante NaCl al electrolito.

IV.- Hidroclorinación de Galena

En este proceso se obtiene el $PbCl_2$ a partir a partir de PbS y - HCl, despues se necesita un proceso Electrolitico para obtener - el Pb, por lo que el costo de producción es mayor que el de los anteriores.

V.- Por último tenemos el proceso Pirometalúrgico pues su costo de producción es alto, además el Pb producido es más impuro que el obtenido por los métodos Hidrometalurgicos, si a esto agregamos la producción de SO_2 que contamina la átmosfera, tiene mayores desventajas.

Trabajos a Futuro

Según las conclusiones obtenidas seria conveniente hacer un estudio de viavilidad más exaustivo para poder decir con mayor exactitud si conviene montar una planta Hidrometalúrgica para producir Pb en lugar de una Pirometalúrgica.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1.- Himmelblau David M.
Principios y cálculos básicos de la ingenieria química.
C.E.C.S.A.

2.- O. Kubaschewski.
Metallurgical thermochemistry
fourth edition
pergamon press.
Oxford - New York - Toronto - Sydney.

3.- Perry John H.
Chemical engineers' handbook
fourth edition
Mc Graw-Hill book company

4.- Reinhardt Schuhmann Jr
Ingenieria metalurgica
Tomo I
C.A.I.D.

5.- Rosenquist Terkel
Principles of extractive metalurgy
Mc Graw - Hill
New York 1974.