

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

PROGRAMA ACADÉMICO DE GEOLOGIA, MINAS Y METALURGIA

DEPARTAMENTO DE METALURGIA

" OBTENCION DE ANTIMONIO ELECTROLITICO A PARTIR DE  
LOS POLVOS DE FUNDICION DE LA PLANTA DE RESIDUOS  
ANODICOS "

TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE  
INGENIERO METALURGICO.

PRESENTADA POR :

LUIS ENRIQUE CHAVEZ CHACALTANA

PROMOCION 1,970

LIMA - PERU

1,976

**Agradecimiento.**

El autor desea expresar su agradecimiento al Departamento de Investigaciones, así como también a la Gerencia de Centromín-Perú, por haber accedido a la publicación de este trabajo que forma parte de los proyectos metalúrgicos del Departamento de Investigaciones.

En agradecimiento a mi agnegada  
Esposa y mis queridos Padres, quienes con  
su ayuda y consejo hicieron posible la  
presentación de esta tésis.

## C O N T E N I D O

### INDICE .-

I. GENERALIDADES.-	Pag.
a) Introducción .....	8
b) Historia del Antimonio .....	10
c) Propiedades y Usos del Antimonio .....	11
- Aleaciones .....	17
d) Estadísticas de Producción y Consumo del Antimonio .....	17
II TECNOLOGIA GENERAL.-	
1.-Breve Estudio de la Materia Prima .....	24
a) Lodo Anódico de Refinería de Cobre-Análisis...	24
b) Lodo Anódico de Refinería de Plomo-Análisis...	25
c) Tratamiento de los Lodos Anódicos de Cobre y Plomo en la Planta de Residuos Anódicos .....	26
d) Abastecimiento de Materia Prima y Análisis ...	30
2.-Métodos de Obtención de Antimonio de Alta Pureza	31
a) Breve Bibliografía de los diferentes métodos de Obtención de Antimonio .....	31
- Método adoptado en esta Tesis .....	40
- Método Propuesto .....	41
- Método Modificado .....	46

3.-Tecnología de las Operaciones Unitarias y de los	
Procesos Unitarios .....	51
1.- Aspectos Técnicos .....	51
A) Descripción del Proceso que se lleva a	
cabo en las Diferentes Operaciones .....	51
- En Lixiviación .....	52
- En Purificación .....	58
- En Precipitación .....	60
- En Disolución .....	63
B) Investigación y Determinación de Variables	
en los Diferentes Procesos .....	65
- Operación Evolucionaria (EVOP) .....	65
- Programa EVOP para nuestras pruebas ...	66
C) Parte Experimental .....	71
C-1 Precipitación del Trióxido de	
Antimonio con Carbonato de Sodio .....	71
C-2 Reuso de la Solución de Precipitación	
del Trióxido de Antimonio .....	72
C-3 Electrodeposición .....	75

### III INGENIERIA DEL PROCESO.-

A) Cálculos Generales .....	81
1.- Base de Cálculos .....	81
2.- Cálculo de Reactivos .....	81
3.- Balance de Materias .....	85

B)	Equipo de Experimentación .....	86
1.-	Equipo Básico .....	86
2.-	Equipo Auxiliar .....	87
C)	Cuadro de Resultado de Pruebas .....	92
IV RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES .....		111
V BIBLIOGRAFIA .....		116

PRIMERA PARTE

## I.- GENERALIDADES.-

### a) INTRODUCCION.-

En la refinería de cobre y en la refinería de plomo de la compañía Centromín Perú, ubicadas en la localidad de Huaymanta, ciudad de La Oroya, conforme se desarrolla el proceso de refinación electrolítica se tiene deposición de los lodos anódicos en el fondo de las celdas. Estos lodos, tanto de cobre como de plomo, luego de ser recolectados son sometidos a diferentes procesos de tratamiento.

Estos lodos luego de haber sido tratados son enviados a la planta de residuos anódicos, en donde son fundidos ambos conjuntamente con nitrato de sodio en un horno reverbero, en los que se alcanzan temperaturas de 800 a 850°C.

La carga a los hornos es de 8 toneladas métricas netas secas por horno, oscilando el tiempo de fusión entre 8 y 10 horas. Durante este tiempo y conforme aumenta la temperatura en el horno, suceden una serie de reacciones en el interior de este, produciéndose volatilización de antimonio principalmente.

Al final de la fusión se han obtenido los productos: metal, escoria, polvos y gases, siendo el contenido de antimonio en estos el siguiente : en metal, 20 a 25%, en escoria, 40 a 45% y en polvos, 48 a 53%.

Como puede verse el antimonio está contenido en estos 3 productos, en el cual el metal va a seguir en proceso para



la obtención de oro, plata, bismuto, selenio y telurio entre los principales, mientras que la escoria es triturada y tamizada, y luego llevada a la planta de antimonio.

Los polvos que no pueden tratarse en la planta de antimonio son nuestro principal problema y están recirculando constantemente en la planta, y debido a que día a día se va incrementando este volumen, actualmente se está mezclando estos polvos con los lodos anódicos para tener una mezcla de menor humedad y hacerla más tratable.

Aparte de ser un material recirculante el polvo de antimonio también ocasiona contaminación ambiental.

En la actualidad la pérdida que se tiene de antimonio es como trióxido de antimonio ( $Sb_2O_3$ ), siendo este en la forma de polvo, el cual es recolectado por un sistema de recuperación de polvos.

El alto porcentaje de pérdida de antimonio (45 a 50%) es debida a la mala operación que se tiene en la planta, especialmente en el acondicionamiento de la carga, así como también en la forma de carguío, lo que ocasiona que se tenga esta elevada pérdida, que día a día se va incrementando.

Este problema se ha atacado por 2 frentes, siendo el primero y el punto de mi tesis, el tratamiento de estos polvos y segundo el mejorar la operación en la misma planta de residuos anódicos.

b) HISTORIA DEL ANTIMONIO.\_

El antimonio fue descrito por Basilio Valentino en el si\_glo XV con el nombre de régulo de antimonio, este mismo au\_tor conoció seguramente la composición del sulfuro de anti\_monio ó estibina, puesto que manifiesta que este cuerpo contiene bastante azufre y es susceptible a cambiar de color. Algunas de las combinaciones del antimonio parecen haber sido empleadas desde los tiempos más remotos, así la esti\_bina la empleaban en oriente las mujeres para ennegrecerse las cejas.

El antimonio es otro de los metales llamados prehistóricos. En Egipto el antimonio se utilizaba como cosmético, la bi\_blia dice que Jezabel se pintaba los ojos con stibium ( de ahí el símbolo químico Sb. ) y se cree que los egipcios re\_vestían al bronce con antimonio para imitar el aspecto de la plata.

Aunque el antimonio se empleó probablemente en la edad me\_dia, ya de vez en cuando nos encontramos con citas sobre fusión de menas plomo-antimonio.

Su aplicación en gran escala en la industria es muy poste\_rior. La primera aplicación verdaderamente importante del antimonio se registró en el siglo XV, cuando la aleación de este metal con el plomo se empleó en fabricar tipos de imprenta fundidos y otras en la fabricación de espejos. En el siglo XVI se utilizaba también en medicina y desde

entonces debido a las propiedades que confiere a ciertas aleaciones se ha convertido en un metal industrial muy importante.

El primer tratado científico que se escribió sobre este elemento se debe a Nicolas Lómer ( 1675-1715 ).

### c) PROPIEDADES Y USOS DEL ANTIMONIO.-

El antimonio es un elemento de color blanco argéntico, brillante y cuyas propiedades son :

Peso atómico	121.76
Gravedad específica	6.62
Punto de fusión	630°C
Punto de volatilización	1440°C
Coefficiente de expansión(lineal)	$1129 \times 10^{-6}$
Resistencia específica	39 microhomios.
Conductividad térmica	.0444 cal/cm <sup>2</sup> /cm/°C/seg.
Dureza (escala de Mohs)	3.0
Calor de fusión	38.26 cal/gr
Calor específico	.0493 cal/gr/°C

El antimonio no se altera en contacto con el aire a la temperatura ordinaria, pero si se calienta y funde, arde con llama blanca verdosa, convirtiéndose en óxido, vapor blanco que se condensa en cristales al enfriarse.

El ácido sulfúrico caliente y concentrado lo ataca y lo convierte en sulfato de antimonio desprendiendo anhídrido sulfuroso, el ácido nítrico lo ataca formando óxido y ácido

do antimónico.

- ESTADOS ALOTROPICOS DEL ANTIMONIO.-

El antimonio como el fósforo y el arsénico parece existir en forma de diferentes estados alotrópicos, los cuales no estan perfectamente determinados.

Se conoce una forma alotrópica del antimonio, de muy escasa estabilidad, llamada antimonio explosivo, que se obtiene electrolizando una disolución concentrada de cloruro, bromuro y yoduro de antimonio, en ácido clorhídrico, empleando como polo positivo una lámina de antimonio y como negativo una lámina de cobre o platino. Este antimonio tiene un color argéntino brillante y su densidad oscila de 5.25 a 5.78 según sea la sal empleada. Raspando este antimonio con un instrumento afilado ó tocándolo con un alambre candente, se reduce a polvo con explosión, desprendiéndose a la vez vapores del halógeno correspondiente.

De todos modos este antimonio no es puro porque contiene un 6% de tricloruro de antimonio y 0.5% de ácido clorhídrico. Tambien se ha observado una variedad de antimonio amorfo volatilizándolo al antimonio en una corriente de nitrógeno.

- RECONOCIMIENTO Y ENSAYO.-

El antimonio puede formar 2 cationes, uno trivalente y otro pentavalente, siendo mejor conocidos los compuestos correspondientes al primero. El ión trivalente es incoloro y venenoso y forma facilmente compuestos complejos con diversos

cuerpos orgánicos que tienen grupos oxidrilos, uno de ellos es el tartrato doble de antimonio y potasio.

El ión antimonioso en disolución bastante concentrada y ácida produce con el ión azufre del hidrógeno sulfurado, un precipitado de trisulfuro de antimonio de color anaranjado vivo, si la solución es diluida solo se obtiene coloración. Este precipitado se disuelve en el ácido clorhídrico concentrado y en el sulfuro amónico, formándose en este último caso un ión complejo  $S_3Sb(NH_4)_3$  sulfoantimonito amónico, que si se hierve prolongadamente en contacto del aire se descompone, precipitándose oxisulfuro de antimonio de color rojo intenso.

El zinc metálico precipita el antimonio de sus disoluciones en forma de polvo obscuro que en presencia de una lámina de platino, se depositan sobre ellas ennegreciéndolas. Las disoluciones de permanganato potásico son descoloradas por el ión antimonioso, debido a la tendencia que tiene este a oxidarse. Además este último reduce las sales de oro y plata sobre todo en caliente, precipitando estos elementos al estado metálico.

El ión antimónico, precipita con el ión azufre del hidrógeno sulfurado, dando pentasulfuro de antimonio, de color anaranjado. Este sulfuro, lo mismo que el antimonioso se disuelven en los sulfuros alcalinos.

Por vía seca, los compuestos de antimonio comunican a la llama una coloración blanca verdosa y calentados sobre el

carbón producen un botón metálico blanco grisáceo y frágil, rodeado de una aureola amarilla en caliente, blanca en frío, de óxido de antimonio.

Tratados los compuestos de antimonio con ácido nítrico, evaporados a sequedad en baño maría y añadiendo una gota de nitrato de plata, en presencia de vapores amoniacaes dan una mancha negra característica. La determinación cuantitativa del antimonio se hace generalmente transformándolo a sulfuro y precipitándolo, en solución debilmente ácida y diluída, con el hidrógeno sulfurado. El sulfuro de antimonio se recoge sobre un filtro previamente pesado, se lava con agua y se deseca a  $100^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante. En el óxido de antimonio y compuestos de él derivados, como el cloruro antimonioso, puede determinarse el antimonio por volumetría, para ello se disuelve en agua o ácido clorhídrico una cantidad pesada del compuesto que se trata de analizar, de manera que corresponda a 0.1 gramos de óxido de antimonio, se añade ácido tartárico, se neutraliza aproximadamente con carbonato sódico y se sobresatura facilmente con bicarbonato sódico en polvo.

A la mezcla limpia se le añade un poco de solución de almidón y luego gota a gota y agitando, se adiciona una solución decinormal de yodo hasta coloración azul persistente, finalmente se multiplica el número de centímetros cúbicos de yodo desalojados por el factor de esta solución.

- USOS DEL ANTIMONIO.-

El uso más importante del antimonio aunque no en volúmen, porque de hecho se consume una cantidad relativamente pequeña en esta aplicación, es en la fabricación de tipos de imprenta.

La función del antimonio no es solamente endurecer la aleación resultante, sino también la de disminuir la contracción durante el proceso de solidificación.

En los proyectiles, la acción del antimonio es la de endurecer el plomo y hacerlo tan frágil que haga que esta reviente en fragmentos al explotar la granada. En tiempo de guerra este empleo exige la utilización de grandes cantidades de antimonio, lo que demuestra el hecho de que en la primera guerra mundial su consumo ascendió a 4 veces de lo registrado en años anteriores.

Otro importante empleo del antimonio se desarrolló con el descubrimiento del metal babbitt en 1839 y con el desarrollo subsiguiente de una serie de aleaciones antifricción. En la actualidad, la mayor proporción de antimonio se consume en una industria todavía más reciente, la de las baterías de acumuladores de plomo, que se ha desarrollado considerablemente desde 1870.

La rápida evolución de la industria del automóvil desde principio del siglo ha contribuido a incrementar la demanda de este metal.

El antimonio se utiliza también en las aleaciones para cha

pas y tuberías empleadas en la industria química y en los revestimientos de tejados, conductos de desagüe, etc., en la industria de la construcción.

El antimonio encuentra otras ocupaciones como agente endurecedor en revestimiento de plomo de los cables de teléfono y otros análogos, aunque la resistencia a la fatiga de algunas aleaciones plomo-antimonio es de unas 15 veces la del plomo puro.

Un tipo recientemente desarrollado y que se basa en el empleo de 0.05% de calcio en sustitución del antimonio es más eficaz.

El antimonio se aplica también en la fabricación de tubos para envasar grasas, colores y sustancias plásticas, de metal para soldadura blanda y en la aleación gris de estaño y plomo, así como también en la fabricación de ánodos empleados en ciertos procesos electrolíticos.

Los compuestos de antimonio tienen una gran variedad de aplicaciones y representan aproximadamente la sexta parte del consumo total de este metal.

El antimoniato de plomo y el tetróxido de antimonio son constituyentes de algunos esmaltes cerámicos, mientras que otros compuestos se utilizan como pigmentos en las pinturas blancas y en las granadas de humo empleadas para corregir la puntería de la artillería.

En la industria del vidrio, el óxido, el sulfuro y el metal se emplean como componentes de los vidrios coloreados



y por último en la vulcanización y relleno del caucho, así como también en la industria del fósforo, en donde se consumen cantidades notables de antimonio.

- ALEACIONES.-

El antimonio se emplea casi exclusivamente en combinación con el estaño y el cobre como aleante en las aleaciones de plomo, según se indique en las tablas que se mencionan a continuación y con la única excepción de la aleación gris, cuyo constituyente principal es el estaño.

Composición de aleaciones de Antimonio (%)

	Sb	Pb	Sn	Cu	Cd
Plomo químico	6-12	Rest.	--	--	--
Placas de baterías	4-12	"	--	--	--
Metal para tipos	2-23	"	--	--	--
Babbitt	3-20	"	5	1.5-4.5	
Revestimiento de cables	.5	"	--	--	--
Proyectiles	10	"	--	--	.25
Aleación gris	5-15	.15	Rest.		.303.0
Tubos, envases, etc.	2.4	restante		--	--
Láminas de metal	1	"		--	--

d) ESTADÍSTICAS DE PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE ANTIMONIO.-

Referente a la producción de antimonio, el dato más reciente que se tiene es de 1974, siendo esta producción :

## PRODUCCION MUNDIAL DE ANTIMONIO, AÑO 1974

(x 1000 ton.)

	PRODUCCION DE MINA	PRODUCCION DE FUNDICION.
Alemania Federal	-----	0.1
Bélgica	-----	2.0
Francia	-----	0.5
Italia	0.4	0.4
Holanda	-----	-----
Finlandia	-----	-----
Grecia	-----	-----
Reino Unido	-----	4.3
Yugoeslavia	2.3	2.3
Noruega	-----	-----
Austria	0.2	-----
Suiza	-----	-----
Suecia	-----	-----
España	0.1	0.7
Otros paises de Europa	-----	-----
Total en Europa	3.0	10.3

	PRODUCCION DE MINA	PRODUCCION DE FUN DACION.
India	-----	0.9
Indonesia	-----	-----
Japón	0.1	2.7
Malasia	-----	-----
Otros países del Asia	3.2	0.2
<u>Total en Asia</u>	3.3	3.8
Argelia, Marruecos y Túnez	1.7	-----
Congo	-----	-----
Zambia	-----	-----
Sudáfrica	12.9	-----
Otros países del Africa	-----	-----
<u>Total en Africa</u>	14.6	-----
Estados Unidos	0.8	10.9
Argentina	-----	-----
Bolivia	11.3	-----
Brasil	-----	-----
Chile	-----	-----
Canadá	0.6	0.6
México	3.8	1.0
Perú	1.6	0.9 (como aleación)
Otros países de América	-----	-----
<u>Total en América</u>	18.1	13.4

	PRODUCCION DE MINA	PRODUCCION DE FUN DACION.
Mundo Libre	39.0	27.5
Unión Soviética	6.4	7.0
Alemania	-----	-----
Polonia	-----	-----
Otros países al este de Europa	2.0	1.5
China	12.0	17.0
Otros países socialistas	-----	-----
Total en esfera soviética	20.4	25.5
Total en el mundo	59.4	53.0

CONSUMO MUNDIAL DE ANTIMONIO, AÑO 1974

( x 1000 ton.)

Alemania Federal	2.5
Bélgica	1.0
Francia	2.8
Italia	1.1
Holanda	.4
Finlandia	.2
Grecia	.1
Reino Unido	---
Yugoeslavia	2.0
Noruega	---
Austria	.1
Suiza	.2

Suecia	.2
España	1.3
Otros países de Europa	1.5
Total en Europa	13.4

India	.1
Indonesia	---
Japón	5.0
Malasia	---
Otros países del Asia	1.0
Total en Asia	6.1

Argelia, Marruecos y Túnez	1.0
Congo	---
Zambia	---
Sudafrica	1.1
Otros países del Africa	1.7
Total en Africa	3.8

Estados Unidos	12.0
Argentina	1.0
Bolivia	.2
Brasil	1.5
Chile	
Canadá	1.5

Mexico	2.7
Perú	1.0
Otros países de América	1.0
Total en América	20.9
Mundo Libre	44.2
Unión Soviética	8.4
Alemania	1.5
Polonia	.5
Otros países al Este de Europa	1.7
China	6.2
Otros países socialistas	3.3
Total en esfera soviética	24.6
Total en el mundo	65.8

**S E G U N D A      P A R T E**

## II.- TECNOLOGIA GENERAL

### 1.- BREVE ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima para obtener antimonio electrolítico de alta pureza esta compuesta originalmente por 2 sub-productos de refinerías, quiero decir el lodo anódico de refinería de cobre y plomo respectivamente. Estos luego de un tratamiento previo pasarán a la planta de Residuos Anódicos.

#### a) LODO ANODICO DE REFINERIA DE COBRE-ANALISIS.-

Como es de conocimiento, al hacer electrorefinación de cobre en una refinería de cobre, se obtiene un depósito catódico de alta pureza además del lodo anódico.

Teóricamente y para la baja tensión del refinado de cobre, los metales más nobles y más electropositivos que el cobre se posarán como lodo anódico en el fondo de la celda, en tanto que los más electronegativos ó menos nobles se disolverán y se depositarán en el cátodo.

Este lodo anódico es sacado de las celdas electrolíticas cada 3 cosechas de electrorefinación de cobre, siendo la duración del ánodo para un periodo de 24 días, en la cual la primera cosecha de cátodos se hace a los 7 días, la segunda a los 8 días y la última a los 9 días.

Después de la tercera cosecha se hace la limpieza respectiva del lodo anódico adherido a los ánodos y junto con el lodo anódico depositado en el fondo de la celda es proce-



sado en la planta de tratamiento de lodos anódicos de cobre.

Este tratamiento consiste en someter al lodo anódico de cobre a una lixiviación con 200 g/l  $H_2SO_4$  por un tiempo de 16 horas, tiempo después del cual es lavado y centrifugado, luego envasado, muestreado, pesado y enviado a la planta de residuos anódicos.

Este lodo anódico tiene la siguiente composición promedio expresada en % :

Humedad	FeO	CaO	S	Zn	Pb	Cu	Ag	Au
16.0	0.1	0.4	4.9	0.1	21.5	9.2	26.9	0.079
As	Sb	Bi	Cl	SiO <sub>2</sub>	Se	Te	Ni	
2.7	13.1	0.78	0.25	14.6	2.4	0.6	0.02	

( ) Cantidad expresada en onz/T.C.

#### b) LODO ANODICO DE REFINERIA DE PLOMO-ANALISIS.-

Al hacer eletrolisis de plomo, los ánodos son de plomo bullón (96% Pb.) y los cátodos son de láminas de plomo obtenido electrolíticamente.

Durante la electrolisis se tiene la deposición esperada y como el plomo bullón contiene aparte del plomo impurezas como el oro, plata, antimonio, arsénico, etc., estos por tener un potencial más electropositivo que el plomo, no se depositan en el cátodo, sino que se adhieren a las paredes de los ánodos, los cuales son lavados y esta solu-

ción de lavado que ya se encuentra como pulpa (15% de sólidos) es bombeada a 2 tanques de almacenamiento. Teniendo el tanque el volúmen adecuado de pulpa, ésta es agitada y sifoneada por medio de vapor a un tanque homogenizador, el cual alimentará a 4 centrifugas, las que descargarán a un carro metalero que luego de ser muestreado y pesado es enviado a la planta de residuos anódicos.

El análisis de este lodo anódico es el siguiente expresado en % :

Humedad	CaO	S	Pb	Cu	Ag	Au	As
34.8	0.2	0.3	18.2	1.3	8.8	0.006	12.0
Sb	Bi	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Se	Te	F	
34.4	18.2	0.8	0.1	0.03	0.01	0.6	

( ) Cantidad expresada en onz/T.C.

### c) TRATAMIENTO DE LOS LODOS ANODICOS DE COBRE Y PLOMO EN LA PLANTA DE RESIDUOS ANODICOS.-

Los lodos anódicos de cobre y plomo son depositados en una mesa secadora, en cuyo fondo tiene un serpentín de vapor. En esta mesa secadora se añade polvo de antimonio recuperado tanto por el sistema de cotrell así como también de baghouse, los cuales son mezclados con los lodos anódicos de cobre y plomo con el objeto de bajar la humedad de la mezcla. Esta mezcla luego de tener una humedad de 12 a 15% es cargado al horno reverbero para su fusión, previa preparación de esta; es decir antes de cargar la mezcla al

horno, a este se le añade una cama seca y recién después se carga la mezcla húmeda.

La carga a los hornos es de 8 toneladas métricas secas a la cual se le agrega el 1% de nitrato de sodio como fundente, el tiempo de operación es de 8 a 10 horas, debiéndose esta diferencia de tiempo a las razones explicadas en la introducción.

El horno reverbero tiene una forma paralelepípeda, cuyo interior es de ladrillos refractarios, de piso plano, ligeramente inclinado en el extremo de la descarga en el cual se encuentra el ducto de salida de gases y polvos, y en el extremo opuesto está ubicado el quemador a petróleo. La temperatura alcanzada en este horno varía de 800 a 900°C. Los productos obtenidos en este horno están repartidos en 3 zonas; una superior conformada por gases de combustión y polvos, una zona media conformada por escoria u óxidos de los elementos más volátiles y la inferior constituida por metal líquido.

El producto de la zona alta es eliminado por tiraje a un sistema de cotrell y las otras 2 zonas son extraídas del horno por descarga de este.

El metal por tener alto contenido de oro, plata, bismuto, selenio y telurio, sigue en el circuito de residuos anódicos, en cambio la escoria por tener alto contenido de antimonio y menor contenido de metales preciosos es enviado

a la planta de antimonio, en donde es sometido a una oxidación reductora con carbonato de sodio y antracita. El primer metal obtenido de esta fusión es enviado a la planta de residuos anódicos por tener alto contenido de oro, plata y bismuto, y la primera escoria obtenida es sometida a una segunda reducción con antracita solamente. En esta nueva fusión se obtiene un segundo metal que es la aleación plomo-antimonio, la cual es dearsenizada con nitrato de sodio e hidróxido de sodio a una temperatura de 500°C, obteniéndose finalmente una aleación 80-20% (Pb-Sb).

La escoria obtenida en esta segunda reducción es desechada por no tener valor económico.

Estas 2 reducciones explicadas se llevan a cabo en un horno reverbero.

Con respecto a los gases que se forman, estos son los siguientes : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>.

El metal en forma líquida es cargado a las convertidoras de oxidación de antimonio.

Estas convertidoras son hornos rotatorios que funcionan con quemadores de petróleo y además poseen un sistema de oxidación para el baño (toberas), las cuales están ubicadas en la parte inferior del convertidor cuando este se encuentra en la posición de trabajo. En este horno se eliminan sucesivamente antimonio y bismuto principalmente, los cuales salen como escoria (óxidos) por acción del aire.

BALANCE DE ANTIMONIO EN LOS REVEBEROS DE FUSION

FECHA	REV NO	IODO ANODICO Pb+ POLVOS		IODO ANODICO Cu.		TOTAL Sb kgs.	M E T A L		E S C O R I A		TOTAL Sb kgs.	% Sb EN METAL	% Sb EN ESCORIA	% Sb EN POLVOS
		PESO Kgs.	% Sb.	PESO Kgs.	% Sb.		PESO Kgs.	% Sb.	PESO Kgs.	% Sb.				
19-9-75	1	7620	41.6	903	11.7	3275.6	2900	44.6	1250	43.4	1835.9	39.49	16.56	43.95
20-9-75	1	4905	39.0	2729	12.3	2248.6	3730	27.9	800	38.7	1350.3	46.28	13.77	39.95
21-9-75	1	4713	38.7	—	—	1823.9	3780	23.0	300	41.0	992.4	47.67	6.74	45.59
24-9-75	2	8160	35.4	—	—	2888.6	4000	24.4	1050	40.4	1400.2	33.78	14.69	51.53
25-9-75	2	6780	34.2	3454	9.3	2640.0	6050	11.8	550	38.3	924.6	27.04	7.98	64.98
26-9-75	2	7516	37.6	1551	6.4	2925.3	4200	9.9	1050	44.4	882.0	14.21	15.93	69.86

La temperatura de trabajo de estos hornos es de 750 a 800°C. Tal como puede verse, el trabajo de la convertidora es asegurar una completa eliminación del antimonio, bien como óxido en la escoria ó bien como trióxido en los polvos que se producen por la alta temperatura de trabajo y los cuales son recuperados por el sistema Baghouse.

Este trióxido de antimonio recuperado por estos 2 sistemas es la materia prima de nuestra investigación.

d) ABASTECIMIENTO DE MATERIA PRIMA Y ANALISIS.-

Los datos más recientes que se tienen son los correspondientes al año de 1975, siendo la producción de este polvo ( $Sb_2O_3$ ), mes por mes el siguiente

	Polvo de Cottrell (T.M.)	Polvo de Baghouse (T.M.)
Enero	131.750	93.707
Febrero	130.490	126.435
Marzo	136.010	86.940
Abril	130.299	101.530
Mayo	129.274	80.836
Junio	134.989	135.307
Julio	164.926	65.045
Agosto	140.333	108.069
Setiembre	160.862	67.495
Octubre	131.179	75.882
Noviembre	132.177	79.197
Diciembre	172.819	53.343

PROMEDIO MENSUAL : 141.259 189.482  
 PROMEDIO DIARIO : 4.709 2.983

El análisis promedio de estos polvos durante este año ha sido el siguiente expresado en % :

	Pb	As	Sb	Bi	Cu
Polvo de Cottrell	2.66	13.72	46.54	2.63	0.02
	Ag	Au	Se	Te	
	25.80	0.02	0.1	0.1	
	Pb	As	Sb	Bi	Cu
Polvo de baghouse	6.82	14.24	53.16	5.48	0.02
	Ag	Au	Se	Te	
	18.16	0.02	0.2	0.22	
	Pb	As	Sb	Bi	Cu
Mezcla de polvos (1/1)	3.74	13.96	49.85	4.06	0.02
	Ag	Au	Se	Te	
	21.98	0.02	0.15	0.16	

( ) Cantidad expresada en onz/T.C.

## 2.- METODO DE OBTENCION DE ANTIMONIO DE ALTA PUREZA

Los métodos de obtención del antimonio de alta pureza a partir del trióxido de antimonio son escasos en el mundo, generalmente se obtiene antimonio de alta pureza a partir de los minerales sulfurados de antimonio.

### a) BREVE BIBLIOGRAFIA DE LOS DIFERENTES METODOS DE OBTENCION DE ANTIMONIO.-

A pesar de ser pocas las industrias que se dedican a la

obtención de antimonio de alta pureza, en esta sección se explica en forma general y sintética, los diferentes métodos que se emplean para la obtención de este elemento .:

- ANTIMONIO OBTENIDO POR ELECTROLISIS. (C.A. VOL 46-7445b)

Un mineral conteniendo el 25% de antimonio es combinado con CaO, en razón de 3 a 2 y la mezcla es calentada a 250°C durante 30 minutos. La masa tibia es tratada con solución acuosa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 70°C para dar una solución de 15 g/l de Sb., dicha solución es filtrada y usada como electrolito entre ánodos de grafito y cátodos de cobre.

Un diafragma separa los electrodos y una densidad de corriente de 24 amp/pie<sup>2</sup> a una temperatura de 40°C es usada. Sílice, cobre, níquel ó estaño como impurezas pueden estar presentes en el mineral y para eliminar éstas, un cianuro alcalino puede ser adicionado al electrolito.

- PROCESOS ELECTROMETALURGICOS PARA MINERALES OXIDADOS DE ANTIMONIO (C.A. VOL 47 - 8551 c).

Resultados obtenidos con un mineral oxidado de Sb. conteniendo un 23% Sb. muestra que el procedimiento usado por Izguareshed y Platonee para extracción de Sb. de minerales sulfurados, puede ser aplicado para minerales oxidados.

Si  $\text{Na}_2\text{S}$  es adicionado conjuntamente con NaOH en orden a incrementar la solubilidad del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en el mineral, la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  adicionada es 0.79% equivalente al  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  contenido en el mineral.



- COMPORTAMIENTO ANODICO DEL ANTIMONIO. (C.A. VOL 47-7919a)

Fotografías de oscilogramas son usadas para mostrar directamente la variación del potencial con la cantidad de electricidad que pasa cuando los electrodos de antimonio son polarizados.

El estudio en soluciones ácidas o alcalinas revela :

- 1.- En electrolitos débiles ácidos o alcalinos un ánodo de antimonio puede ser vuelto pasivo a moderadas densidades de corriente.
- 2.- A muy bajas densidades de corriente formaciones de  $Sb_2O_4$  pueden ser detectadas.
- 3.- En los electrolitos fuertes, ácidos o alcalinos en la cual  $Sb_2O_3$  está en solución, no ocurre pasivación.
- 4.- Reducción de óxidos formados anódicamente no toma lugar sobre la polarización anódica.

- ALGUNAS NOTAS SOBRE LA ELECTRO-OBTENCION DE ANTIMONIO

(C.A. VOL 51-8551 g).

Los tipos generales de soluciones usadas para la electro-obtención de antimonio son : cloruros, fluoruros, fluoruros-sulfatos, thioantimoniato-thioantimonito y soluciones fluorhídricas ligeramente ácidas.

Buena protección de la corrosión fué obtenida cuando se usaron revestimientos de plomo y níquel, seguidos de plomo y estaño; pero los resultados no eran constantemente reproducibles.

PROCESO ELECTROLITICO PARA LA OBTENCION DE ANTIMONIO.

PATENTE CANADIENSE N° 394962 - ARTHUR HENRY WILSON BUSBY  
AND FREDERICK CHARLES RANSOM.

Esta invención relata unos nuevos y útiles procesos para la refinación electrolítica de antimonio; es particularmente directa hacia la forma de electrolisis, donde el antimonio metálico impuro en forma cruda es fundido en ánodos solubles, los cuales a travez de la acción electrolítica de un electrolito adecuado son descompuestos, y el antimonio metálico sustancialmente libre de impurezas es depositado en forma regular sobre el cátodo.

El antimonio del ánodo es disuelto en un adecuado agente lixivante, solución que actuando como electrolito, es descompuesto por una corriente eléctrica y el antimonio es depositado sobre el cátodo.

Los ánodos son insolubles, existiendo en forma de metal como plomo y soluciones como soda cáustica, han sido halladas a ser adecuadas como agente lixivante, siendo la solución antimonial resultante la que actua como electrolito.

Otro proceso es en el que el antimonio contenido en el antimonio metálico crudo, es fundido an ánodos, los que son sumergidos en un baño de un electrolito ácido conformado por HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Las desventajas del proceso electrolítico, usando ánodos

insolubles son bien conocidos, debido a que generalmente resultados insatisfactorios son obtenidos y sus usos para la refinación de metales es evitado en lo posible.

En segunda instancia, se ha hallado un electrolito ácido que es insatisfactorio en la refinación electrolítica del antimonio en cierto modo, y parte debido a los factores de impurezas como el bismuto que es depositado con el antimonio sobre el cátodo, contaminando el producto final y bajando su valor comercial.

Uno de los principales factores de esta patente reside en la novedosa forma en que después de fundido el antimonio metálico crudo en ánodos, se descomponen los ánodos electrolíticamente en un electrolito de sulfuro alcalino y se efectúa la deposición del antimonio metálico en el cátodo. Es necesario someter el material de antimonio crudo a purificación preliminar, haciendo un tratamiento anterior a la fundición de ánodos del antimonio metálico crudo.

El tipo de preliminar tratamiento al cual el material de antimonio es sometido, es por supuesto dependiente del origen del antimonio.

Un origen conveniente de este es el polvo de antimonio, obtenido este material de la escoria de antimonio y esta del lodo anódico del proceso del proceso electrolítico del plomo.

Un polvo antimonial es formado de óxidos de arsénico y an\_

timonio y pueden contener % de plomo con pequeñas cantidades de oro, plata, estaño y bismuto.

En el tratamiento de un mineral Bulk, el arsénico es removido por lixiviación con una solución caliente de soda cáustica. El residuo de óxido de antimonio obtenido es fundido y reducido en un horno para formar el metal de antimonio crudo.

Este metal es moldeado en ánodos de adecuada forma y espesor, los que son refinados electrolíticamente por remoción del oro, plata, cobre y plomo.

Se ha hallado sin embargo, que si el arsénico y el estaño están presentes en los ánodos de antimonio crudo, una considerable porción de arsénico y estaño tiende a depositarse en el ~~se en el~~ antimonio catódico.

Además se ha hallado que el arsénico contenido en los ánodos posiblemente será bajo del 3%, y el lodo anódico conviene que sea de baja adherencia del ánodo, de lo contrario el depósito catódico tiende a empeorar.

Cuando se desea obtener refinación electrolítica sustancialmente libre de arsénico y estaño, es necesario en el tratamiento preliminar a que el antimonio crudo sea sometido a tratamiento de remoción suficiente de estos elementos para evitar contaminación del producto final.

Pequeñas cantidades de arsénico y estaño pueden pasar con el antimonio después de lixiviación con soda cáustica, y

estos pueden ser removidos al final por tratamiento del me tal fundido con soda cáustica bajo condiciones oxidantes. En el tratamiento de refinación electrolítica, los ánodos de antimonio crudo son sumergidos en un electrolito formado de un sulfuro alcalino como es el sulfuro de sodio, el cual ha sido hallado a ser altamente eficiente.

Se ha preferido depositar el antimonio refinado sobre cá-todos de fierro, del cual facilmente se puede hacer des laminado (stripping). En esta patente, el lodo anódico de refinación electrolítica de plomo, es tratado hasta dar un polvo, el cual es trabajado en ánodos de antimonio crudo para su posterior separación electrolítica.

Un análisis típico de como el polvo de los ánodos de antimo nio crudo fundido remueve el volúmen de arsénico, slime del ánodo y depósito catódico es el siguiente :

	Polvo	Anodos	Lodo anódico	Cátodos
Oro (onz./T.C.)	Tr	0.55-0.105	1.31	tr.
Plata (onz./T.C.)	10-40	15-46	350	1
Cobre (%)	0.05-0.15	0.08-0.25	0.65	0.013
Plomo (%)	2-6	4-10	60	Nil.
Arsénico (%)	12-30	0.02	0.32	0.01
Bismuto (%)	0.2-0.5	0.4-1.1	12	tr.
Estaño (%)	0.09-0.3	0.55-0.1	---	0.03
Azufre (%)	Nil	Nil	5	Nil
Antimonio(%)	66.40	81-94	15	99.936

Un electrolito original contiene preferiblemente de 50 a 70 g/l de sulfuro de sodio.

El antimonio en el electrolito puede generalmente obrar a una concentración de 12 a 15 g/l.

La densidad de corriente más adecuada está determinada por la mejor calidad del depósito catódico y la alta eficiencia de corriente, siendo estas dependientes sobre la extensión a la cual las impurezas están presentes en el ánodo.

Sin embargo con ánodos teniendo un análisis igual al mencionado, se ha hallado que los mejores resultados son obtenidos por el uso de máxima densidad de corriente de aproximadamente 12 amp/pie<sup>2</sup> obteniéndose con esta un promedio de 90% de eficiencia de corriente.

En cuanto a la temperatura del electrolito se ha hallado que un depósito satisfactorio es obtenido cuando la temperatura es mantenida en 30°C.

- OBTENCION DE ANTIMONIO ELECTROLITICO DE ALTA PUREZA A PARTIR DEL TRIOXIDO DE ANTIMONIO POR PRECIPITACION ELECTROLITICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES DE ANTIMONIO.

(C.A. VOL. 64 - 1964 a).

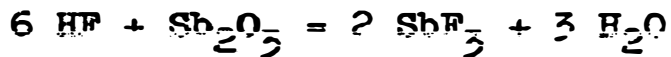
El trióxido de antimonio obtenido por tostación contiene : arsénico, cobre, fierro, plomo, níquel y otras impurezas.

Este puede ser procesado hidrometalúrgicamente, si previamente lixiviamos con 2 y 15% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> respectiva-

mente.

Este ácido mixto no disuelve al trióxido, sino que remueve una gran parte de los contaminantes.

El trióxido residual es disuelto en electrolito reciclado, conteniendo 100-250 g/l  $H_2SO_4$ , 10-50 g/l HF y 35-60 g/l  $SbF_3$ , obteniéndose así un electrolito según la ecuación :



El ión más positivo de simultáneas disoluciones de impurezas son precipitadas por la adición con agitación de 3-5 veces de exceso de polvos de antimonio, calculado sobre la cantidad de contaminantes.

La mezcla es agitada vigorosamente de 1 a 3 horas a mantener los polvos de antimonio en una capa turbulenta.

El cobre contenido decrece a 1-3 mg/l y en los otros metales a 1 mg/l.

El antimonio es precipitado con regular densidad de corriente y sobre placas de acero, siendo los ánodos de aleación de plomo de un contenido de 1-2.5% Ag y 0.1-1% Mn.

Si gran cantidad de fierro está presente, el cátodo y el ánodo son separados por un compartimiento textil (diafragma).

El antimonio es removido de los cátodos de acero inoxidable en forma periódica y el HF libre es neutralizado con  $Sb_2O_3$ .

Finalmente un material conteniendo : Sb de 65 a 70 g/l,

As 1-6 g/l, Pb de 0.5 a 8.0, Cu de 0.2 a 2.0 y Fe de 0.5 a 5.0, dará un antimonio de 99.5 a 99.8% de pureza, conteniendo Cu de 0.01 a 0.005, Pb de 0.01 a 0.003, Fe de 0.02 a 0.004, S 0.01% y trazas espectrales de níquel, cobalto, zinc, manganeso, oro y platino.

Como puede verse, esta bibliografía es la única que se ha encontrado, pero gracias a esta nos hemos ayudado para poder llevar adelante nuestra investigación.

Nota.- Las siglas C.A. indican publicaciones de la revista Chemical Abstract.

#### METODO ADOPTADO EN ESTA TESIS.-

Tal como se puede observar en la bibliografía, no es mucho lo que se puede obtener de esta información, obedeciendo esto más que todo a la composición del polvo de fundición. Pero ésta ha sido en parte de una gran ayuda, por lo que se ha hecho un Sumario y se ha elaborado el primer Plan de Trabajo.

La importancia de este método es que es el primero desarrollado en el País y posiblemente en el mundo.

Para la obtención del antimonio electrolítico a partir del trióxido de antimonio en forma de polvo se emplearon 2 métodos; al primer método lo llamaremos Método Propuesto, el cual después de varias pruebas fué parcialmente mo



dificado; llamándole a este último : Método Modificado.

**METODO PROPUESTO.-**

En este método se hizo lixiviación de los polvos de antimonio de baghouse y cottrell, los cuales fueron mezclados en la proporción de 1 a 1, cuyo análisis es el siguiente expresado en % :

Pb = 2.4    Bi = 3.3    As = 9.6    Sb = 54.8

Desde luego que el análisis de polvo de antimonio así mezclados, es muy diferente del análisis promedio de los polvos obtenidos mensualmente, debido a que este ha sido tomado en un determinado día.

La lixiviación de los polvos de antimonio mencionado anteriormente, se hizo bajo las siguientes condiciones :

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	100 g/l
NaF	=	100 g/l
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	150 g/l
Agitación	=	Mecánica
Tiempo	=	4 horas

Temperatura = Ambiente.

El fluoruro de sodio (NaF) se preparó neutralizando el ácido fluorhídrico (HF) producido en la refinería de plomo de la Oroya (para la elaboración del ácido fluosilícico) con carbonato de sodio a soda Ash.

Terminada la lixiviación se tuvo 3 productos : solución de lixiviación, agua de lavado y residuo de lixiviación, sienu



# ANÁLISIS CUALITATIVO

LABORATORIO ESPECTROGRÁFICO - DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES

Al Director del Departamento de Investigaciones

Reporte No. 191-

SOLICITADO POR: <b>LUIS CHAVEZ</b>	DEPARTAMENTO <b>RESEARCH (LAB NET)</b>	NO. DE CUENTA <b>1-765-39-59</b>
MUESTRAS (1) <b>P-2 BLUOS 36 mix 1:1 ARP</b> (2) _____ (3) _____		LAB. ESPECTROGRÁFICO No. <b>400-10-75</b>

FILM No. **152-B**

ELEMEN- TOS	M U E S T R A			ELEMEN- TOS	M U E S T R A		
	1	2	3		1	2	3
Ag			V	Na	W <sup>+</sup>		
Al	W			Nb			
As	m			Ni		V	
Au			ND	Os		ND	
B			ND	P		ND	
Ba			ND	Pb	m <sup>+</sup>		
Be			ND	Pd		ND	
Bi	m			Pt		ND	
C				Re		ND	
Ca		S <sup>-</sup>		Rh		ND	
Cd		W <sup>-</sup>		Ru		ND	
Ce				Sb	M		
Co			ND	Se		ND	
Cr			V	Si	S <sup>-</sup>		
Cs				Sn		V <sup>+</sup>	
Cu			V	Sr		ND	
Fe	m			Ta		ND	
Ga			ND	Te		ND	
Ge			ND	Th			
Hf				Ti		ND	
Hg			ND	Tl		V	
In			V	U <sup>+</sup>			
Ir			ND	V		V	
K		W		W		ND	
La			ND	Y		ND	
Li			ND	Zn	S <sup>-</sup>		
Mg			V	Zr		ND	
Mn			V				
Mo			ND				

\* Radioactividad detectada por el contador Geiger  
 Los elementos que no están reportados no han sido investigados  
 Para límites de detección más bajos y elementos no investigados ver manual de métodos espectroquímicos  
 Observaciones

M - Mayor componente (probable sobre 10%)  
 m - Menor componente (probable 1% - 10%)  
 S - Trazas fuertes (probable 0.1% - 1%)

W - Trazas débiles (probable 0.01% - 0.1%)  
 V - Trazas muy débiles (menos que 0.01%)  
 ND - Investigado pero no detectado

FECHA  
**5 SEPTIEMBRE 1975**  
 FIRMA  
*Jose Reyes*

do los análisis promedios los siguientes :

	Pb	Bi	As	Sb
Solución de lixiviación (g/l)	0.10	0.30	12.0	67.0
Agua de lavado (g/l)	0.01	0.10	3.0	20.0
Residuo de lixiviación (%)	8.0	14.00	4.0	20.0

De estos 3 productos se siguió procesando al más importante de estos, es decir a la solución de lixiviación, la cual siguió un proceso de purificación con sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), siendo este sulfuro usado en forma de escamas. El usar sulfuro de sodio es por la sencilla razón de eliminar el bismuto de la solución con sulfuro, ya que si este no se elimina en esta etapa, se mantendrá en los compuestos de antimonio a través de todo el proceso, lo que origina un alto contenido de bismuto en el antimonio electrolítico finalmente a obtener.

Esta purificación se hizo bajo las siguientes condiciones:

$\text{Na}_2\text{S}$	=	6 g/l
Agitación	=	Mecánica
Tiempo	=	2 horas
Temperatura	=	Ambiente

Los 6 g/l de sulfuro de sodio se disolvieron en 30 ml. de agua. Los productos obtenidos en esta operación fueron solución de purificación y residuo de purificación.

La solución purificada obtenida fué nuestro electrolito para las pruebas de electrodeposición, cuya condición prin-



19-881-000

**ANALISIS CUALITATIVO**

LABORATORIO ESPECTROGRAFICO - DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES

Al Director del Departamento de Investigaciones

Reporte No. 319

SOLICITADO POR: <u>Luis CHAVEZ</u>	DEPARTAMENTO <u>RESEARCH (LAB. MED. LEGAL)</u>	NO. DE CUENTA <u>1-769-39-59</u>
MUESTRAS (1) <u>SO ALCOHOLICO TEST VII</u>	LAB. ESPECTRO- GRAFICO NO. <u>650-10-75</u>	
(2) _____	_____	
(3) _____	_____	

FILM No. 252-C

ELEMEN- TOS	M U E S T R A			ELEMEN- TOS	M U E S T R A		
	1	2	3		1	2	3
Ag		V		Na	m		
Al		V		Nb			
As	M			Ni		V	
Au		ND		Os		ND	
B		ND		P		ND	
Ba		ND		Pb		V	
Be		ND		Pd		ND	
Bi	N			Pt		ND	
C				Re		ND	
Ca		V		Rh		ND	
Cd		ND		Ru			
Ce				Sb	N		
Co		ND		Se		ND	
Cr		ND		Si		V	
Cs				Sn		ND	
Cu	N			Sr		ND	
Fe		V		Ta		ND	
Ga		ND		Tc		ND	
Ge		ND		Th			
Hf				Ti		ND	
Hg		ND		Tl		ND	
In		ND		U			
Ir		ND		V		V	
K		ND		W		ND	
La		ND		Y		ND	
Li		ND		Zn		ND	
Mg		ND		Zr		ND	
Mn		V					
Mo		ND					

\* Radioactividad detectada por el contador Geiger  
 Los elementos que no están reportados no han sido investigados  
 Para límites de detección más bajos y elementos no investigados ver manual de métodos espectroquímicos  
 Observaciones

M - Mayor componente (probable sobre 10%)  
 m - Menor componente (probable 1% - 10%)  
 S - Trazas fuertes (probable 0.1% - 1%)

W - Trazas débiles (probable 0.01% - 0.1%)  
 V - Trazas muy débiles (menos que 0.01%)  
 ND - Investigado pero no detectado

FECHA

18 SETIEMBRE 1975

FIRMA

José Reyes

IMP. 8108-112

Principal es que el contenido de bismuto sea menor de 30 mg/l. El análisis promedio de esta solución fué el siguiente, expresado en gr/l :

Pb = 0.1    Bi = 0.03    As = 12.0    Sb = 68.0

Las condiciones de electrodeposición en este primer método fueron :

Flujo de solución	=	<u>Variable, llegándose finalmente a 20 ml/min.</u>
Densidad de corriente	=	Variable, llegándose finalmente a 100 amp/pie <sup>2</sup> .
Temperatura	=	Variable, llegándose finalmente a temperatura ambiente.
Tipo de ánodos	=	Varios tipos de aleaciones.
Tipo de cátodos	=	Plancha de cobre de 1/8" de espesor.
Cola	=	Cantidad variable.
Thiourea	=	Cantidad variable.
Espaciamiento	=	3" entre ánodo y ánodo ó cátodo y cátodo.

Luego de la electrodeposición se procedió al stripping del depósito catódico obtenido en las celdas electrolíticas. Este depósito catódico tuvo el siguiente análisis promedio expresado en porcentaje :

Pb = 0.1    Bi = 0.1    As = 18.0    Sb = 70.0

Siendo el porcentaje restante oxígeno.

En este método al igual que el segundo, damos solamente condiciones generales, debido a que más adelante se adjun

tan detalles y resultados de las pruebas realizadas.

**METODO MODIFICADO .-**

En vista de que el antimonio electrolítico obtenido en el primer método contenía aproximadamente 18% de arsénico y cuando a éste se le sometió a dearsenizado, el análisis no reportó eliminación completa del arsénico; fué por esta razón que se investigó con un segundo método.

Al igual que en el método anterior, se hizo lixiviación de los polvos de antimonio recuperados por el sistema baghouse y cottrell, mezclados en proporción de 1 a 1, siendo el análisis de este nuevo lote, expresado en %, el siguiente:

Pb = 4.7    Bi = 3.35    As = 17.1    Sb = 48.7

La lixiviación de estos polvos se hizo bajo las siguientes condiciones :

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=	100 g/l
NaF	=	75 g/l
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	150 g/l
Agitación	=	mecánica
Tiempo	=	4 horas
Temperatura	=	Ambiente

Al final de la lixiviación se obtuvieron 2 productos : solución de lixiviación y residuo de lixiviación, siendo el análisis de estos el siguiente :

	Pb	Bi	As	Sb
Solución de lixiviación (g/l)	0.01	0.05	19.5	65.2
Residuo de lixiviación ( % )	11.5	13.8	4.3	18.9

Nota.- No se hizo lavado del residuo de lixiviación.

A la solución de lixiviación se la sometió a una purificación con sulfuro de sodio, al igual que en el primer método, es decir :

$\text{Na}_2\text{S}$	=	6 g/l
Agitación	=	Mecánica
Tiempo	=	2 horas
Temperatura	=	Ambiente

La solución de lixiviación por ser grande en volúmen y alto en el contenido de antimonio, sigue en el proceso, la cual es sometida a una precipitación del antimonio con carbonato de sodio, siendo esta precipitación como  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  que es de color blanco. Esta precipitación se hace añadiendo carbonato de sodio desde pH 1.5 a pH 3.8.

Conforme se va agregando el carbonato de sodio, va subiendo el valor del pH, teniéndose precipitación de antimonio como óxido a partir de pH 2.6.

Las condiciones de estas pruebas de precipitación fueron las siguientes :

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	=	Hasta alcanzar pH 3.2
Agitación	=	Mecánica
Tiempo	=	2 horas

Temperatura = Ambiente

Luego esta solución de precipitación se filtró y el precipitado blanco obtenido sobre el filtro fué sometido a una disolución, bajo las siguientes condiciones :

$H_2SO_4$  = 100 g/l  
Agitación = Mecánica  
Tiempo = 1 hora  
Temperatura = Ambiente

La solución obtenida de esta disolución del precipitado blanco constituyó nuestro electrolito para las pruebas de electrodeposición, siendo las condiciones de ésta las siguientes :

Voltage = 3 Volt.  
Flujo = 20 ml/min.  
D. C. = 10 amp/pe<sup>2</sup>.  
Temperatura = Ambiente

Tipo de ánodos = Plomo bullón con diafragma de nylon 700 B.

Tipo de cátodos = Planchas de cobre 1/8" de espesor.

Thioúrea = 0.05 lbs/T.C.

Espaciamiento = 3" entre ánodo y ánodo.

Si comparamos este método con el primero veremos la gran diferencia entre uno y otro, ya que el análisis de nuestro electrolito es el siguiente expresado en g/l :

Pb = 0.003    Bi = 0.03    As = 0.75    Sb = 70.0

Finalmente al hacer electrodeposición de antimonio, obte-





# ANALISIS CUALITATIVO

LABORATORIO ESPECTROGRAFICO - DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES

Al Director del Departamento de Investigaciones

Reporte No. 437-

SOLICITADO POR: <u>LUIS CHAVEZ</u>	DEPARTAMENTO <u>RESEARCH (ANALISIS METALURG.)</u>	NO. DE CUENTA <u>1-765-39-59</u>
MUESTRAS (1) <u>Sb ELECTROLITICO FCS XIX</u>		LAB. ESPECTRO- GRAFICO NO. <u>651-41-75</u>
(2) _____		_____
(3) _____		_____

FILM No. XI - 253 A

ELEMEN- TOS	M U E S T R A			ELEMEN- TOS	M U E S T R A		
	1	2	3		1	2	3
Ag		V		Na	M		
Al		V		Nb			
As	W			Ni		V	
Au		ND		Os		ND	
B		ND		P		ND	
Ba		ND		Pb		V	
Be		ND		Pd		ND	
Bi	W			Pt		ND	
C				Re		ND	
Ca		V		Rh		ND	
Cd		ND		Ru			
Ce				Sb	M		
Co		ND		Se		ND	
Cr		ND		Si		V	
Cs				Sn		ND	
Cu	W			Sr		ND	
Fe		V		Ta		ND	
Ga		ND		Te		ND	
Ge		ND		Th			
Hi				Ti		ND	
Hg		ND		Tl		ND	
In		ND		U*			
Ir		ND		V		V	
K		ND		W		ND	
La		ND		Y		ND	
Li		ND		Zn		ND	
Mg		V		Zr		ND	
Mn		ND					
Mo		ND					

\* Radioactividad detectada por el contador Geiger  
 Los elementos que no están reportados no han sido investigados  
 Para límites de detección más bajos y elementos no investigados ver manual de métodos espectroquímicos  
 Observaciones

M - Mayor componente (probable sobre 10%)  
 m - Menor componente (probable 1% - 10%)  
 S - Trazas fuertes (probable 0.1% - 1%)

W - Trazas débiles (probable 0.01% - 0.1%)  
 V - Trazas muy débiles (menos que 0.01%)  
 ND - Investigado pero no detectado

FECHA

15 Noviembre 75

FIRMA

Luis Chavez

tenemos un depósito catódico con el siguiente análisis expresado en porcentaje :

Pb      0.04      Bi   = 0.05      As   = 0.4      Sb   = 97.4 ..

A este depósito se le sometió a una fusión reductora, usando el 5% en peso de antracita fina, dándonos el siguiente análisis, expresado en porcentaje :

Pb   = 0.01      Bi   = 0.02      As   =              Sb      99.6

Debido a la alta pureza del antimonio obtenido en el segundo método, se escogió éste para el desarrollo de la tesis respectiva.

### 3.- TECNOLOGIA DE LAS OPERACIONES UNITARIAS Y DE LOS PROCESOS UNITARIOS.

#### 1) ASPECTOS TECNICOS .-

Los puntos más importantes a considerarse en este acápite son los siguientes :

- a) En la lixiviación de los polvos de antimonio ( $Sb_2O_3$ ), el ácido sulfúrico no actúa directamente sobre el antimonio, sino que hace las veces de un agente catalizador, el cual ayuda la acción del fluoruro de sodio sobre el polvo mencionado.
- b) La acción directa del ácido sulfúrico es sobre las impurezas, ayudando a disolver éstas.
- c) El hecho de usar un alkali tal como el sodio en la lixiviación, es por el hecho de asegurar este elemento la no producción del gas tóxico denominado arsine ( $SbH_3$ ).
- d) Finalmente es importante mencionar el fenómeno químico de la precipitación del fluoruro de antimonio libre de arsénico por acción del carbonato de sodio y su posterior disolución con ácido sulfúrico para la producción del electrolito respectivo.

#### A) DESCRIPCION DEL PROCESO QUE SE LLEVA A CABO EN LAS DIFERENTES OPERACIONES.-

Esta descripción se hará en forma breve, ya que en el capítulo anterior se dió algunos detalles de las operaciones.

Es importante mencionar que el estudio termodinámico ha sido realizado teniendo como base las reacciones que se llevan a cabo en el método denominado "modificado".

- EN LIXIVIACION.-

La lixiviación se hizo teniendo como materia prima el polvo de antimonio obtenido de la planta de residuos anódicos, siendo este de color plomo claro, cuya granulometría es todo - malla 270, el cual es altamente higroscópico ( tendencia a captar el agua ).

Esta lixiviación se hizo en un recipiente de material plástico, obedeciendo más que todo el uso de este material al alto poder corrosivo que tiene el ácido fluorhídrico.

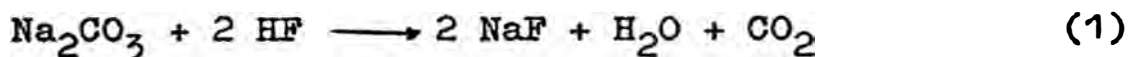
En este recipiente se cargan carbonato de sodio, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, agua y trióxido de antimonio.

La secuencia de como se van a añadir estos reactivos es la siguiente :

Primero se añade agua, luego el ácido fluorhídrico para después añadir el carbonato de sodio y formar la correspondiente sal de fluoruro de sodio. Terminada esta reacción se añade lentamente el ácido sulfúrico, siendo agregado finalmente el trióxido de antimonio.

Las reacciones que se producen son las siguientes :

- En la preparación del fluoruro de sodio.-



Las ecuaciones para el cambio de energía libre son las siguientes :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta (\Delta H_T^\circ) - T (\Delta S_T^\circ)$$

donde  $\Delta (\Delta H_T^\circ) = \sum (\Delta H_T^\circ)_P - \sum (\Delta H_T^\circ)_R$

y  $\Delta S_T^\circ = \sum (S_T^\circ)_P - \sum (S_T^\circ)_R$

Como el cálculo se hará a temperatura ambiente (298°K); entonces el sub-índice T adopta el valor de 298°K y a la energía libre resultante se le conoce como energía libre standard.

Los sub-índices P y R en las fórmulas anteriores representan a los productos y reactantes respectivamente, de manera que si reemplazamos en la ecuación para la energía libre, tendremos la siguiente relación total :

$$\Delta G_T^\circ = \left[ \sum (\Delta H_T^\circ)_P - \sum (\Delta H_T^\circ)_R \right] - T \left[ \sum (S_T^\circ)_P - \sum (S_T^\circ)_R \right]$$

Al reemplazar en la fórmula anterior los respectivos valores numéricos de las entalpías y entropías, es necesario tener en cuenta los coeficientes de las distintas sustancias. Los valores termodinámicos correspondientes a las sustancias en la ecuación N°1, se presentan a continuación :

Sustancia	Entalpía a 298°K	Entropía a 298°K
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 271,600 cal.	32.5 cal.
HF	- 64,200 cal.	23.9 cal.
NaF	- 136,500 cal.	12.3 cal.

H <sub>2</sub> O	- 68,320 cal.	16.75 cal.
CO <sub>2</sub>	- 94,050 cal.	51.10 cal.

Reemplazando en la fórmula para entalpía tenemos :

$$\Delta H = \left[ 2 - (-136,510) + (-68,320) + (-94,050) \right] - \left[ (-271,600) + (-64,200) \right]$$

$$\Delta H = -435,390 + 400,000$$

$$\Delta H = -35,390 \text{ cal.}$$

Reemplazando en la fórmula para entropía tenemos :

$$\Delta S = (2 \times 12.3 + 16.75 + 51.1) - (32.5 + 2 \times 23.9)$$

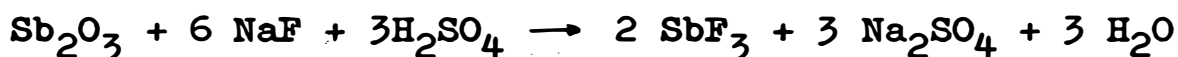
$$\Delta S = + 12.15 \text{ cal.}$$

Siendo la ecuación de energía libre:

$$\Delta G = - 35,390 - 12.15 T$$

Esta reacción es espontánea ocurriendo de izquierda a derecha.

- En la lixiviación propiamente dicha :



Sustancia	Entalpía a 298°K	Entropía a 298°K
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 167,000 cal.	29.4 cal.
NaF	- 136,500 cal.	12.3 cal.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 193,750 cal.	28.0 cal.
SbF <sub>3</sub>	- 217,200 cal.	54.7 cal.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 333,500 cal.	35.7 cal.
H <sub>2</sub> O	- 68,300 cal.	16.75 cal.

Reemplazando en la fórmula para entalpía tenemos

$$\Delta H = [ 2 (-217,200) + 3(-333,500) + 3 (-68,300) ] - [ (-167,000) + 6 (-136,500) + 3 (-193,750) ]$$

$$\Delta H = -1639800 + 1567250$$

$$\Delta H = -72,550 \text{ cal.}$$

Reemplazando en la fórmula para entropía tenemos :

$$\Delta S = (2 \times 54.7 + 3 \times 35.7 + 3 \times 16.75) - (29.4 + 6 \times 12.3 + 3 \times 28.0)$$

$$\Delta S = 266.75 - 187.20$$

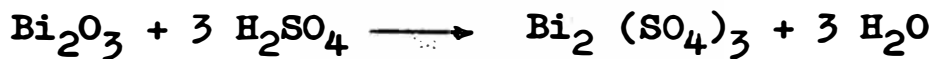
$$\Delta S = 79.55 \text{ cal.}$$

Reemplazando en la ecuación general de energía libre se obtiene :

$$\Delta G = -72,550 - 79.55T$$

Esta ecuación es espontánea a condiciones standard.

En la misma lixiviación el bismuto que se encuentra en el trióxido de antimonio como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con el ácido sulfúrico forma la siguiente reacción :



Sustancia	Entalpía a 298°K	Entropía a 298°K
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	- 138,000 cal.	32.3 cal.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	- 193,750 cal.	28.0 cal.
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	- 607,000 cal.	44.7 cal.

Reemplazando en la fórmula de entalpía tenemos :

$$\Delta H = (-607,000) + 3(68,320) - (-138,000) + 3(193,750)$$

$$\Delta H = -811960 + 719250$$

$$\Delta H = -92,710 \text{ cal.}$$



# ANÁLISIS CUALITATIVO

LABORATORIO ESPECTROGRÁFICO - DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES

A) Director del Departamento de Investigaciones

Reporte No. -381-

SOLICITADO POR: <u>Luis E. CARRERA</u>	DEPARTAMENTO <u>RESERVA (LAB. MEDICINA)</u>	NO. DE CUENTA <u>1-765-33-59</u>
MUESTRAS (1) <u>SOLUCIÓN DE INMUNO</u> (2) _____ (3) _____		LAB. ESPECTROGRÁFICO No. <u>647-X-75</u>

FILM No. X-297-B

ELEMEN- TOS	M U E S T R A			ELEMEN- TOS	M U E S T R A		
	1	2	3		1	2	3
Ag		ND		Na	M		
Al	W			Nb			
As				Ni		V	
Au		ND		Os		ND	
B		ND		P		ND	
Ba		ND		Pb		ND	
Bc		ND		Pd		ND	
Bi		V		Pt		ND	
C				Re		ND	
Ca		V		Rh		ND	
Cd		ND		Ru			
Ce				Sb	W		
Co		ND		Se		ND	
Cr		V		Si	M		
Cs				Sn		ND	
Cu		ND		Sr		ND	
Fe		V		Ta		ND	
Ga		ND		Te		ND	
Ge		ND		Th			
Hf				Ti		ND	
Hg		ND		Tl		ND	
In		ND		U			
Ir		ND		V		ND	
K		ND		W		ND	
La		ND		Y		ND	
Li		ND		Zn		ND	
Mg		ND		Zr		ND	
Mn		ND					
Mo		ND					

\* Radioactividad detectada por el contador Geiger  
 Los elementos que no estén reportados no han sido investigados  
 Para límites de detección más bajos y elementos no investigados ver manual de métodos espectroquímicos  
 Observaciones

M - Mayor componente (probable sobre 10%) m - Menor componente (probable 1% - 10%) S - Trazas fuertes (probable 0.1% - 1%)	W - Trazas débiles (probable 0.01% - 0.1%) V - Trazas muy débiles (menos que 0.01%) ND - Investigado pero no detectado	FECHA <u>10 OCTUBRE 1975</u> FIRMA <u>José Rojas</u>
--	--	---



Reemplazando en la fórmula de Entropía tenemos :

$$\Delta S = (44.7 + 3 \times 16.75) - (32.3 + 3 \times 28.0)$$

$$\Delta S = 94.95 - 116.3$$

$$\Delta S = -21.35 \text{ cal.}$$

Siendo la ecuación de energía libre para esta reacción :

$$\Delta G = -92,710 + 21.35 T$$

Produciéndose esta reacción en forma espontánea.

En la operación de lixiviación se tiene que tener en cuenta las siguientes condiciones : 75 g/l NaF, 100 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 150 g/l Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, agitación mecánica, tiempo de 4 horas y temperatura ambiente, estas condiciones son las óptimas para la operación.

Terminada la lixiviación se procedió a filtrar, obteniéndose 2 productos : solución de lixiviación, la cual es incolora y cuya composición promedio expresada en g/l es la siguiente :

Pb : .01            Bi : .05            As : 19.5            Sb: 65.2

Siendo el otro producto el residuo de lixiviación, que es de color plomo oscuro; el cual tiene el siguiente análisis promedio expresado en % :

Pb : 11.5            Bi : 13.8            As : 4.3            Sb : 18.9

Debido a que este residuo tiene alto contenido de plomo, va a las camas de preparación de plomo, para luego seguir el proceso respectivo.

- EN PURIFICACION .-

El bismuto es la principal impureza del antimonio en el proceso electrolítico, ya que altera la calidad del depósito catódico así como también sus propiedades físicas. Por esta razón es necesario bajar el contenido de bismuto el cual se encuentra como  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , usándose para tal fin el sulfuro de sodio, lo que ocasiona que se tenga la siguiente reacción :



Sustancia	Entalpía a 298°K	Entropía a 298°K
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	- 607,000 cal.	44.7 cal.
$\text{Na}_2\text{S}$	- 92,400 cal.	23.5 cal.
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	- 42,200 cal.	37.2 cal.
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	- 333,500 cal.	35.7 cal.

Reemplazando en la fórmula de entalpía tenemos :

$$\Delta H = [(-42,200) + 3(-333,500)] - [(-607,000) + 3(-92,400)]$$

$$\Delta H = -1042700 + 884200$$

$$\Delta H = -158,500 \text{ cal.}$$

Reemplazando en la fórmula de entropía tenemos :

$$\Delta S = (37.2 + 3 \times 35.7) - (44.7 + 3 \times 23.5)$$

$$\Delta S = 144.3 - 115.2$$

$$\Delta S = 29.1 \text{ cal.}$$

Entonces la ecuación de energía libre para esta reacción es :



# ANÁLISIS CUALITATIVO

LABORATORIO ESPECTROGRÁFICO - DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES

Al Director del Departamento de Investigaciones

Reporte No. - 397 -

SOLICITADO POR: <u>LUIS CHAVEZ</u>	DEPARTAMENTO <u>RESEARCH (LABORATORIO REFINERIA)</u>	NO. DE CUENTA <u>1-765-39-59</u>
MUESTRAS (1) <u>SOLUCION PURIFICADA DE SA.</u> (2) _____ (3) _____	LAB. ESPECTROGRÁFICO No. <u>1056-X-75</u>	

FILM No. - 331 B -

ELEMENTOS	MUESTRA			ELEMENTOS	MUESTRA		
	1	2	3		1	2	3
Ag		ND		Na	M		
Al	S			Nb			
As	S			Ni		ND	
Au		ND		Os		ND	
B	W			P		ND	
Ba		ND		Ph	V		
Be		ND		Pd		ND	
Bi		V		Pt		ND	
C				Re		ND	
Ca	W			Rh		ND	
Cd		V		Ru			
Ce				Sb	M		
Co		ND		Se		ND	
Cr		ND		Si	M		
Cs				Sn		ND	
Cu		V		Sr		ND	
Fe	W			Ta		ND	
Ga		ND		Tc		ND	
Ge		ND		Th			
Hf				Ti		ND	
Hg		ND		Tl		ND	
In		V		U			
Ir		ND		V		V	
K		ND		W		ND	
La		ND		Y		ND	
Li		ND		Zn		V	
Mg		ND		Zr		ND	
Mn		ND					
Mo		ND					

\* Radioactividad detectada por el contador Geiger  
 Los elementos que no están reportados no han sido investigados  
 Para límites de detección más bajos y elementos no investigados ver manual de métodos espectroquímicos  
 Observaciones

M - Mayor componente (probable sobre 10%) m - Menor componente (probable 1% - 10%) S - Trazas fuertes (probable 0.1% - 1%)	W - Trazas débiles (probable 0.01% - 0.1%) V - Trazas muy débiles (menos que 0.01%) ND - Investigado pero no detectado	FECHA <u>18 OCTUBRE 1975</u> FIRMA <u>José Reyes</u>
--	--	---

$$\Delta G = -158,500 - 29.1 T$$

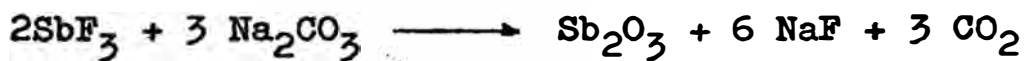
Siendo esta reacción espontánea.

En esta purificación se logra bajar el contenido de bismuto en menos de 30 mg/l, usando sulfuro de sodio, agitación mecánica y temperatura ambiente.

- EN LA PRECIPITACION .-

Como se explicó anteriormente, fué necesario emplear un reactivo tal que precipite al antimonio libre de arsénico, por tal motivo se empleó el carbonato de sodio, añadiéndose éste lentamente a la solución purificada, la que se encuentra con agitación mecánica, notándose que cuando se alcanza pH : 2.6 empieza la precipitación del antimonio bajo la forma de trióxido de antimonio (polvo blanco), completándose la reacción a pH : 3.8.

La reacción principal que se lleva a cabo en esta operación es la que sigue :



Sustancia	Entalpía a 298°K	Entropía a 298°K
SbF <sub>3</sub>	- 217,200 cal.	44.7 cal.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 271,600 cal.	32.5 cal.
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 167,000 cal.	29.4 cal.
NaF	- 136,500 cal.	12.3 cal.
CO <sub>2</sub>	- 94,500 cal.	51.1 cal.

Reemplazando en la fórmula de entalpía tenemos :

$$H = (-167,000) + 6(-136,500) + 3(-94,500) + 2(-217,200) + 3(-271,600)$$

$$H = -1269500 - 1249200$$

$$H = - 20,300 \text{ cal.}$$

Para la fórmula de entropía, reemplazando los valores correspondientes tendremos :

$$S = 29.4 + 6 \times 12.3 + 3 \times 51.1 - (2 \times 54.7 + 3 \times 32.5),$$

$$S = 256.5 - 206.9$$

$$S = 49.6 \text{ cal.}$$

Sustituyendo estos valores en la fórmula de energía libre tendremos :

$$G = - 20,300 - 49.6 T$$

Siendo esta reacción altamente exotérmica a condiciones standard.

El contenido promedio del antimonio en este precipitado que es de color blanco es de 65.5%.

Este precipitado se mandó analizar a la Sección Analítica, para establecer si la reacción mencionada anteriormente era la correcta.

El análisis de esta muestra reportó :

1.- En los análisis por difracción de Rayos-X se ha encontrado que los principales componentes de esta muestra no son ni sulfato ni fluoruro.

2.- Los compuestos de mayor concentración, identificados



# ANALISIS CUALITATIVO

LABORATORIO ESPECTROGRAFICO - DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES

Al Director del Departamento de Investigaciones

Reporte No. 428

SOLICITADO POR: <u>LYIS CHAVEZ</u>	DEPARTAMENTO <u>RESARCH (LABORATORIO MET.)</u>	NO. DE CUENTA <u>1-765-39-59</u>
MUESTRAS (1) <u>PRECIPITADO DE ANTIMONIO</u> (2) _____ (3) _____		LAB. ESPECTRO- GRAFICO NO. <u>58-xi-75</u>

FILM NO. \_\_\_\_\_

ELEMEN- TOS	M U E S T R A			ELEMEN- TOS	M U E S T R A		
	1	2	3		1	2	3
Ag		V		Na	m <sup>+</sup>		
Al	W			N b			
As		V <sup>+</sup>		Ni		ND	
Au		ND		Os		ND	
B		ND		P		ND	
Ba		ND		Pb		V <sup>+</sup>	
Be		ND		Pd		ND	
Bi	S			Pt		ND	
C				Re		ND	
Ca		V		Rh		ND	
Cd		V		Ru			
Ce				Sb	M		
Co		ND		Sc		ND	
Cr		ND		Si	S <sup>-</sup>		
Cs				Sn		V	
Cu		V		Sr		ND	
Fe	S <sup>-</sup>			Ta		ND	
Ga		V		Te		ND	
Ge		ND		Th			
HI				Ti		ND	
Hg		ND		Tl		ND	
In		V		U*			
Ir		ND		V		V	
K		ND		W		ND	
La		ND		Y		ND	
Li		ND		Zn		V	
Mg		V		Zr		ND	
Mn		ND					
Mo		ND					

\* Radioactividad detectada por el contador Geiger  
 Los elementos que no están reportados no han sido investigados  
 Para límites de detección más bajos y elementos no investigados ver manual de métodos espectroquímicos  
 Observaciones

M - Mayor componentes (probable sobre 10%) m - Menor componente (probable 5% - 10%) S - Trazas fuertes (probable 0.1% - 1%)	W - Trazas débiles (probable 0.01% - 0.1%) V - Trazas muy débiles (menos que 0.01%) ND - Investigado pero no detectado	FECHA <u>10 NOVIEMBRE 1975</u> FIRMA <u>José Reyes</u>
---	--	---

previamente son :

- Trióxido de antimonio  $Sb_2O_3$  80%
- Fluoruro de sodio NaF 10%

El trióxido de antimonio es la especie denominada SENAMON TITA, de sistema cúbico (a diferencia de la valentinita que pertenece al sistema ortorrómbico).

3.- Existe indicios de presencia de sulfato de antimonio  $Sb_2(SO_4)_3$ , en baja concentración (<5%). También se ha detectado reflexiones de otro compuesto cristalino que no ha sido identificado, pero su concentración es mínima. Este reporte de la muestra nos indica que la reacción mencionada anteriormente, se produce en la precipitación.

- EN LA DISOLUCION.-

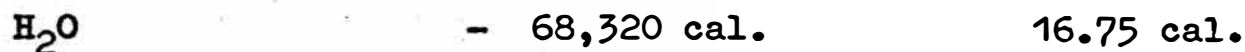
Este precipitado de antimonio, que está bajo la forma de trióxido; es disuelto en una solución de ácido sulfúrico cuya concentración es de 100 g/l.

Esta disolución se hace con agitación mecánica, a temperatura ambiente y en un tiempo menor a los veinte minutos.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente :



Sustancia	Entalpía a 298°K	Entropía a 298°K
$Sb_2O_3$	- 167,000 cal.	29.4 cal.
$H_2SO_4$	- 193,750 cal.	28.0 cal.
$Sb_2(SO_4)_3$	- 575,300 cal.	37.2 cal.



Sustituyendo en la fórmula de la entalpía tendremos :

$$\Delta H = [(-575,300) + 3 (-68,300)] - [(-167,000) + 3(-193,750)]$$

$$\Delta H = -780,200 - 748,250$$

$$\Delta H = - 31,950 \text{ cal.}$$

Reemplazando los valores correspondientes en la fórmula de entropía se tendrá la siguiente expresión :

$$\Delta S = (2 \times 37.2 + 3 \times 16.75) - (29.4 + 3 \times 28.0)$$

$$\Delta S = 124.65 - 113.40$$

$$\Delta S = 11.25 \text{ cal.}$$

Finalmente reemplazando en la fórmula de energía libre tendremos la ecuación siguiente :

$$\Delta G = - 31,950 - 11.25 T$$

Siendo esta reacción espontánea, ocurriendo en el sentido de izquierda a derecha.

La solución de sulfato de antimonio formada, es nuestro electrolito, la cual es incolora y entrará luego al proceso de electrodeposición de antimonio.



B) INVESTIGACION Y DETERMINACION DE VARIABLES EN LOS DIFERENTES PROCESOS.-

- OPERACION EVOLUCIONARIA (EVOP).-

Este método es usado en gran escala en los laboratorios, debido a que las condiciones en cada experimento son muchas veces extremas y con este método pueden ser bien controladas, esto no ocurre en una planta, donde siempre hay un margen de variabilidad; debido a la incertidumbre de algunos valores.

Aún cuando un proceso haya sido exhaustivamente estudiado y correlacionado tanto en el laboratorio como en planta piloto, su comportamiento a escala de planta comercial variará siempre y es necesario empezar una optimización.

Un programa EVOP prevee un sistema para optimizar una planta, explorando las relaciones entre variables independientes y dependientes. Este programa consiste en introducir muy pequeños cambios sistemáticos en las variables independientes seleccionadas y luego realizar una selección estadística de las mejores condiciones.

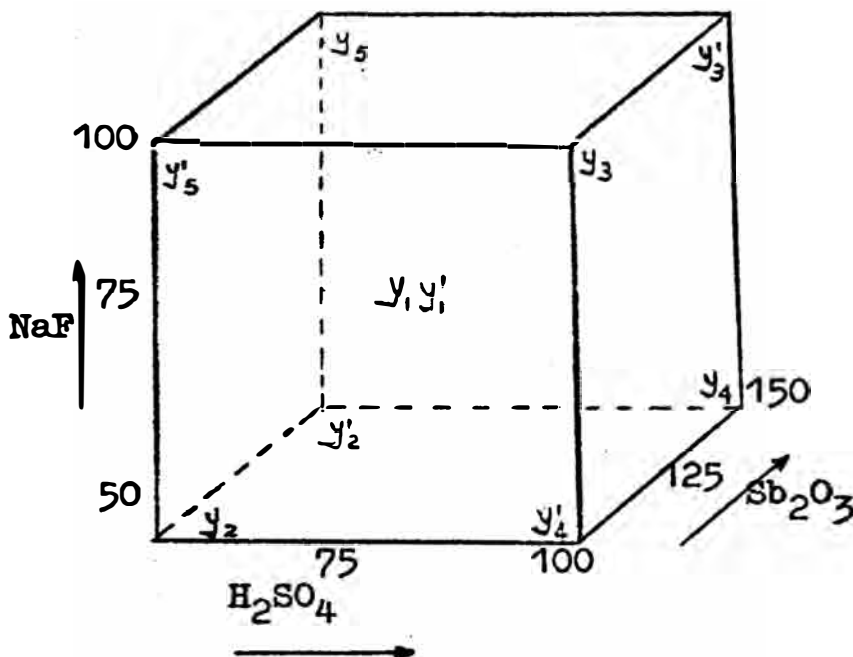
El objeto de cambios muy pequeños es disminuir el peligro de obtener un producto no satisfactorio, es decir no alterar la producción de una planta.

Lo que es importante remarcar es que un programa EVOP no es útil para tomar decisiones inmediatas, es solamente un método de optimización, ó sea que se busca el máximo valor

en la eficiencia de un proceso.

- PROGRAMA EVOP PARA NUESTRAS PRUEBAS.-

Con el objeto de determinar las variables más óptimas para el proceso, es decir para obtener una alta eficiencia de extracción en la etapa de lixiviación, se desarrolló un plan de programa conocido con el nombre de EVOP ( evaluación de variables operacionales de un proceso ), el cual consiste en conjugar 3 variables, cada una de las cuales puede variar en 3 rangos, un mínimo, un medio y un máximo. Para mayor entendimiento se muestra el siguiente diagrama :



De acuerdo a este gráfico las coordenadas (variables) para los diferentes puntos son los siguientes :

		NaF (g/l)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)
Y <sub>1</sub>	=	75	75	125
Y <sub>2</sub>	=	50	50	100
Y <sub>3</sub>	=	100	100	100
Y <sub>4</sub>	=	100	50	150
Y <sub>5</sub>	=	50	100	150
Y <sub>1</sub> '	=	75	75	125
Y <sub>2</sub> '	=	50	50	150
Y <sub>3</sub> '	=	100	100	150
Y <sub>4</sub> '	=	100	50	100
Y <sub>5</sub> '	=	50	100	100

Debido al gran volumen que representa el calculo de la eficiencia, como son material entrante, material saliente, % de distribución y % de eficiencia, solamente se mostrarán las coordenadas y las eficiencias obtenidas.

SERIE I EVOP

NaF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eficiencia
75	75	125	79.84
50	50	100	71.74
100	100	100	91.15
100	50	150	81.37
50	100	150	83.78
50	50	150	78.00

NaF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eficiencia
100	100	150	91.15
100	50	100	81.14
50	100	100	79.26

SERIE II EVOP

NaF (g/l)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	Eficiencia
100	75	125	81.00
75	50	100	69.35
125	100	100	90.43
125	50	150	82.35
75	100	150	93.54
75	50	150	75.12
125	100	150	90.15
125	50	100	83.50
75	100	100	90.00

SERIE III EVOP

NaF (g/l)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	Eficiencia
75	100	150	92.04
50	75	150	70.61
100	125	150	91.22
75	75	150	80.42
50	125	150	78.39

Se mantuvo fija la cantidad de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

SERIE IV EVOP

NaF (g/l)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	Eficiencia
40	100	150	72.20
30	75	150	41.30
50	125	150	75.15
50	75	150	62.18
30	125	150	65.38

Se mantuvo fija la cantidad de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tal como se puede apreciar del cuadro del programa EVOP, el mejor resultado obtenido es el de las siguientes condiciones.:

NaF: 75g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 100g/l Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 150g/l Eficiencia: 90%

Es por esta razón que se acogió a estas condiciones para la realización de la mayoría de las pruebas.

Este estudio de optimización de variables para la lixiviación, usando el programa EVOP se ha realizado por contar con varias variables; en cambio en las demás operaciones tales como purificación, precipitación y disolución no fué necesario el empleo de este programa por no contar con tantas variables, determinándose el valor óptimo por método sencillo.

Para el balance de estas pruebas por antimonio debemos tener en cuenta la siguiente expresión :

Sb en solución de lixiviación purificada = Sb en solución  
( 1 ) ( 2 )

de precipitación + Sb en precipitado.  $\longrightarrow$  ( $\infty$ )  
(3)

PH	(1)	(2)	(3)	(2)+(3)	Error %	Extracción. %
3.0	38.3	26.25	11.8	38.05	-.60	30.21
3.1	38.3	13.20	23.2	37.00	-3.40	60.57
3.3	38.3	8.35	28.9	37.25	-2.75	75.45
3.5	38.3	5.60	31.8	37.40	-2.35	83.02
3.7	38.3	3.70	34.4	38.10	-.52	29.21
3.8	38.3	3.40	35.3	38.70	+1.04	92.16

Si se quiere alcanzar un pH encima de 3.8 se tiene mayor gasto de carbonato de sodio solamente, lo que bajo todo punto de vista es innecesario; esto quedó demostrado al realizar otras dos pruebas usando una solución de lixiviación purificada, cuya composición expresada en g/l es la siguiente :

Pb : 007      Bi : .02      As : 9.5      Sb : 68.4

Las condiciones de operación fueron iguales a las mencionadas en las primeras pruebas, siendo los resultados de estas :

Peso de Carbonato de Sodio (grs.)	pH	Solución(g/l)		Precipitado(%)		Peso de Precipitado (grs.)
		As	Sb	As	Sb	
35	3.7	11.2	10.9	.1	43.1	66.9
45	4.0	11.7	18.9	.2	40.9	60.4

Teniendo en cuenta la expresión ( $\infty$ ) tendremos :

C) PARTE EXPERIMENTAL .-

Gran parte de estas descripciones han sido mencionadas anteriormente, por esta razón en la parte experimental solamente se tocarán los puntos más importantes del proyecto, siendo estos :

- 1) Precipitación del trióxido de antimonio con carbonato de sodio y
- 2) Reuso de la solución de precipitación del trióxido de antimonio
- 3) Electrodeposición.

C-1 PRECIPITACION DEL TRIOXIDO DE ANTIMONIO CON CARBONATO DE SODIO.-

Para realizar el estudio de las condiciones óptimas de precipitación del Trióxido de Antimonio, se fué variando el PH conforme se agregaba la cantidad de carbonato de sodio; con ésta finalidad se usó una solución de lixiviación purificada, cuya composición expresada en g/l fué la siguiente :

Pb : .01            Bi : .02            As : 12.2            Sb : 76.6

A esta solución se le fué agregando carbonato de sodio lentamente, estando ésta con agitación mecánica.

El período de precipitación fué de 2 horas y a temperatura ambiente, siendo luego filtrada esta solución obteniendo 2 productos : solución de precipitación y precipitado. Ambos productos fueron ensayados por As y Sb.

De los datos obtenidos en estas pruebas se ha podido elaborar el siguiente cuadro

Volúmen usado por prueba : 500 ml.

Peso de Carbonato de Sodio (grs.)	pH	Solución(g/l)		Precipitado(%)		Peso de Precipitado (grs.)
		As	Sb	As	Sb	
25	3.0	10.4	52.5	.10	47.6	24.8
30	3.1	10.6	27.6	.09	46.1	50.2
35	3.3	9.4	16.7	.09	46.1	62.8
40	3.5	10.6	11.2	.07	44.6	71.2
45	3.7	10.6	7.4	.10	42.6	80.5
50	3.8	10.6	6.8	.10	40.0	88.4

pH	(1)	(2)	(3)	(2) + (3)	% Error	% Extracción
3.7	34.2	5.6	30.12	35.72	+4.44	88.07
4.0	34.2	9.1	24.40	33.50	-2.05	71.34

Esto nos demuestra que es innecesario subir el pH encima de 3.8

#### C-2 REUSO DE LA SOLUCION DE PRECIPITACION DEL TRIOXIDO DE ANTIMONIO.-

La solución de precipitación del trióxido de antimonio es incolora, siendo su composición promedio expresada en g/l:

Pb : .01      Bi : .1      As: 11.6      Sb: 9.9      Na: 33.7      F: 12.0

Con esta solución se realizaron 3 lixiviaciones en circuito cerrado, quiero decir que se reusó la misma solución en 3 oportunidades.



En cada reusada de la solución de precipitación, esta fué regulada para obtener las condiciones de lixiviación deseadas, siendo éstas :

NaF : 75 g/l      H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 75 g/l      y      Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 150 g/l

Las eficiencias obtenidas en las diferentes lixiviaciones

Primera reusada de la solución de precipitación : 90.0

Segunda reusada de la solución de precipitación : 91.5

Tercera reusada de la solución de precipitación : 88.7

Tal como puede verse, al reusarse la solución de precipitación reajustada a las condiciones de lixiviación dá una eficiencia de trabajo del orden del 90% aproximadamente.

Siguiendo paso a paso las pruebas desarrolladas, tenemos a la solución de lixiviación, cuyos análisis para las diferentes pruebas, expresado en g/l fueron :

	Pb	Bi	As	Sb
Primera solución de lixiviación	.02	.23	18.0	65.7
Segunda solución de lixiviación	.02	.46	24.9	64.2
Tercera solución de lixiviación	.02	.50	29.3	64.8

De estos análisis se observa :

- El plomo no representa problema alguno ya que se mantiene constante durante todo el proceso.
- El bismuto se va incrementando poco a poco, pero este con un buen control de sulfuro de sodio puede ser precipitado como sulfuro de bismuto.
- El arsénico tiene la tendencia a incrementarse conforme

se tiene mayor número de reusadas de la solución de precipitación.

- El antimonio se mantiene en el rango de 64 g/l como promedio para todas las lixiviaciones, habiéndose calculado la cantidad de polvo de antimonio a usar, para alcanzar la concentración mencionada.

De los residuos de lixiviación, tenemos los siguientes análisis expresados en %

	Pb	Bi	As	Sb
Residuo de primera lixiviación	15.0	9.4	1.0	15.8
Residuo de segunda lixiviación	18.7	9.7	1.3	19.8
Residuo de tercera lixiviación	20.5	9.1	1.1	18.3

De estos análisis se observa

- Que el plomo tiene una ligera tendencia a incrementarse.
- En cambio el bismuto, arsénico y antimonio tienden a permanecer constantes a lo largo de las diferentes lixiviaciones.

A estas soluciones de lixiviación no se las sometió al proceso de purificación, por conocerse de antemano su comportamiento. Por eso se pasó al proceso de precipitación.

El análisis de la solución de precipitación expresada en g/l fué como sigue

	Pb	Bi	As	Sb
Primera solución de precipitación	.02	.17	11.6	11.7
Segunda solución de precipitación	.03	.45	16.5	9.9

	Pb	Bi	As	Sb
Tercera solución de precipitación	.02	.35	20.8	10.4

De los análisis observamos que :

El contenido de plomo y antimonio, se mantienen constantes.

- En cambio el bismuto y el arsénico tienden a incrementar. Finalmente el análisis del precipitado expresado en % fué el siguiente :

	Pb	Bi	As	Sb
Primer precipitado	.03	.30	.1	63.7
Segundo precipitado	.02	.37	.2	63.3
Tercer precipitado	.02	.24	.2	62.5

De estos análisis podemos concluir expresando que : tanto el plomo, bismuto, arsénico y el antimonio mantienen su concentración en las diferentes pruebas realizadas, así como también se mantiene la eficiencia de precipitación en el orden del 70%.

### C-3 ELECTRODEPOSICION.-

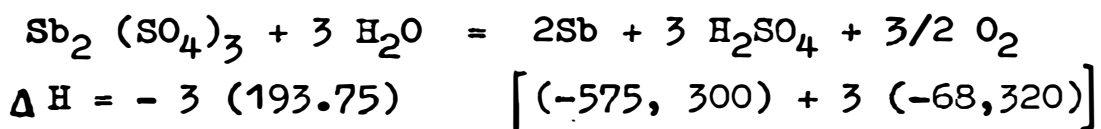
En esta operación se usó la solución de disolución del trióxido de antimonio, dando por consiguiente el respectivo sulfato de antimonio, la cual al paso de la corriente eléctrica se disociara en sus iones  $Sb^{+++}$  y  $SO_4^{--}$  ; por tanto el ión positivo irá a depositarse al cátodo y el ión negativo se combinará con el agua en la solución y formará el respectivo ácido sulfúrico.

La celda de electrodeposición fué de material plaxiglass (1/4"), los cátodos durante las 25 pruebas realizadas fueron los mismos, siendo estos de material de cobre electrolítico (1/8") y los ánodos fueron de varias calidades, tales como : aleación plomo-antimonio, aleación plomo-plata, grafito, acero inoxidable, aluminio, malla de aleación de plomo, cobre y talio, plomo electrolítico y plomo bullón. De todas estas calidades de ánodos, todos a excepción del plomo bullón dieron grandes problemas en lo que respecta a la corrosión; en cambio el plomo bullón dió una corrosión de 0.02%/hora. Esta corrosión del plomo bullón no perjudica el proceso electrolito, pero si ocasiona que se tenga presencia del material corroído en el fondo de la celda, en forma de pequeñas lajas. Para evitar este inconveniente se usó diafragmas en los ánodos mencionados, siendo estos de tela, cuya denominación es conocida como Dynel 700 B.

La composición promedio de estos ánodos de plomo bullón fué la siguiente expresada en % :

Cu : .01	Pb : 96.4	Ag : .42	Bi : .90
As : .30	Sb : 1.37	Sn : .003	

La reacción que tiene lugar dentro de la celda electrolítica en el proceso de electrodeposición es la siguiente :





# ANALISIS CUALITATIVO

LABORATORIO ESPECTROGRAFICO - DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES

Al Director del Departamento de Investigaciones

Reporte No. 186

SOLICITADO POR: <u>LUIS CHAVEZ</u>	DEPARTAMENTO <u>RESEARCH (LABORATORIO HAZBRO)</u>	No. DE CUENTA <u>1-765-39-59</u>
MUESTRAS (1) <u>CORROSION ANODICA</u> (2) _____ (3) _____	LAB. ESPECTRO- GRAFICO NO. <u>1258-VIII-75</u>	

FILM No. 334-A

ELEMENTOS	M U E S T R A			ELEMENTOS	M U E S T R A		
	1	2	3		1	2	3
Ag		V		Na	m		
Al	S			Nb			
As	S			Ni		V	
Au		ND		Os		ND	
B		ND		P		ND	
Ba		ND		Pb	M		
Be		ND		Pd		ND	
Bi		V		Pt		ND	
C				Re		ND	
Ca	S			Rh		ND	
Cd		V		Ru			
Ce				Sb	m		
Co		ND		Sc		ND	
Cr		V		Si	W		
Cs				Sn		V	
Cu	W			Sr		V	
Fe	W			Ta		ND	
Ga		ND		Te		ND	
Ge		ND		Th			
Hf				Ti		ND	
Hg		ND		Tl		V	
In		ND		U*			
Ir		ND		V		V	
K		ND		W		ND	
La		ND		Y		ND	
Li		ND		Zn		ND	
Mg		V		Zr		ND	
Mn		ND					
Mo		ND					

\* Radioactividad detectada por el contador Geiger  
 Los elementos que no están reportados no han sido investigados  
 Para límites de detección más bajos y elementos no investigados ver manual de métodos espectroquímicos  
 Observaciones

M - Mayor componente (probable sobre 10%)  
 m - Menor componente (probable 1% - 10%)  
 S - Trazas fuertes (probable 0.1% - 1%)

W - Trazas débiles (probable 0.01% - 0.1%)  
 V - Trazas muy débiles (menos que 0.01%)  
 ND - Investigado pero no detectado

FECHA  
28 AGOSTO 1975  
 FIRMA  
José Reyes

$$\Delta H = 199,010 \text{ cal.}$$

De acuerdo a la ley de Thompson :

$$\Delta E = \frac{H}{23060n}$$

donde  $n =$  valencia.

Finalmente reemplazando valores en la fórmula tenemos :

$$E = \frac{199010}{23060 \times 3} = 2.87 \text{ voltios.}$$

Las mejores condiciones de operación en la electrodeposición fueron las siguientes :

Densidad de corriente	:	10 amp./pie <sup>2</sup> .
Flujo	:	20 ml/min.
Temperatura	:	ambiente.
Cola inglesa	:	-----
Thiourea	:	0.05 lbs./T.C.
Espaciamiento	:	3"
Anodos	:	plomo bullón con diafragmas.
Cátodos	:	cobre electrolítico.

En las primeras pruebas se usó una sola celda, en cambio en las últimas se usaron hasta 3 celdas en cascada, tal como se puede apreciar en el cuadro de resultados que se ad junta a la tesis.

La composición promedio del electrolito de antimonio tuvo el siguiente análisis expresado en g/l :

Pb : .003                      Bi : .03                      As : .75                      Sb : 70.0

De esta solución después de someterla a la electrodeposición dió un depósito catódico cuya composición expresado en % fué :

Pb : 0.04            Bi : .05            As : .4            Sb : 97.4

La solución gastada denominada spent entra de nuevo al circuito, precisamente en la etapa de disolución, para aprovechar el contenido de antimonio y ácido sulfúrico.

Finalmente a este depósito catódico se le sometió a fusión reductora por contener oxígeno, siendo esta fusión realizada a 700°C con el uso del 5% en peso de antracita fina.

El análisis en % de este metal es como sigue :

Pb : .01            Bi : .02            As : .3            Sb : 99.6

El metal obtenido con esta composición, actualmente tiene gran demanda en el mercado mundial.

TERCERA PARTE



### III INGENIERIA DEL PROCESO.

#### A) CALCULOS GENERALES .-

##### 1.- BASE DE CALCULOS .-

Las condiciones iniciales de operación, especialmente en lo que corresponde a la lixiviación han sido tomadas teniendo en cuenta parte de la bibliografía, variándose luego estas condiciones de acuerdo a las exigencias que requería el proceso.

Los cálculos se han realizado a base de las mejores condiciones obtenidas en la lixiviación (Método Modificado).

Es importante mencionar que en las etapas de purificación y disolución, el método de determinar el consumo óptimo de reactivo se ha hecho en forma práctica; no así en las etapas de lixiviación y precipitación.

Así mismo en el caso de la electrodeposición, las condi-ciones iniciales han sido tomadas de la experiencia que se tiene en estos trabajos realizados en el laboratorio de Investigaciones de Centromín Perú.

Estas condiciones luego se variaron porque así lo ha requerido el proceso.

##### 2.- CALCULO DE REACTIVOS .-

El cálculo de reactivos se hará en base a las diferentes etapas del proceso, tal como sigue :

#### ETAPA DE HIDROMETALURGIA .-

EN LIXIVIACION :

Para los calculos de consumo de reactivo para 150 g/l  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mezclado en proporción de 1 : 1 se parte de las condiciones:

NaF : 75 g/l                       $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 100 g/l

La reacción para producir en fluoruro de sodio es la siguiente :



Donde la concentración del carbonato de sodio es casi pura (99.5%); por lo que para facilidad del cálculo se ha considerado como 100%, y la concentración del ácido fluorhídrico es de 269 g/l.

De acuerdo a la ecuación vemos que con 40 grs. de ácido fluorhídrico se produce 84 grs. de fluoruro de sodio, entonces con la concentración de nuestro ácido tendremos que usar :

$$40/.269 = 148.7 \text{ ml HF/l.}$$

Las mejores condiciones de lixiviación se alcanzaron con 30% de exceso en el consumo de HF, es decir :

$$148.7 \times 1.3 = 193.3 \text{ ml HF/l.}$$

Con esta cantidad del ácido obtenemos una concentración de 84. g/lNaF.

Para la concentración de 75 g/l usaremos :

$$75 \times 133.3/84 = 117.3 \text{ mlHF.}$$

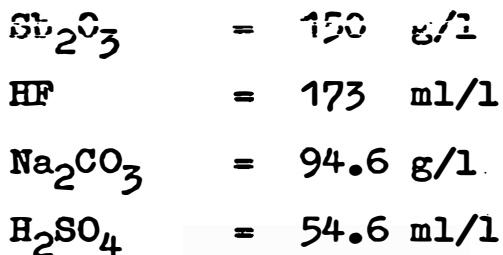
Siendo el consumo de carbonato de sodio de :

$$106 \times 75/84 = 94.6 \text{ gr. Na}_2\text{CO}_3/\text{l.}$$

La densidad del ácido sulfúrico que se produce en Centro mún Perú es de 1.83 g/l, ó sea que para alcanzar la concentración de 100 g/l de este ácido, usaremos :

$$100/1.83 = 54.6 \text{ mlH}_2\text{SO}_4/\text{l}.$$

Resumiendo, tendremos que el consumo de reactivo para la lixiviación es el siguiente :



EN PURIFICACION :

La reacción que se tiene es la siguiente :



Como el contenido de bismuto en la solución de lixiviación es muy baja, se ha determinado la cantidad óptima de sulfuro de sodio, bajando el contenido de éste, de 6 grs. a 4 grs/l; dándonos muy buenos resultados.

EN PRECIPITACION :

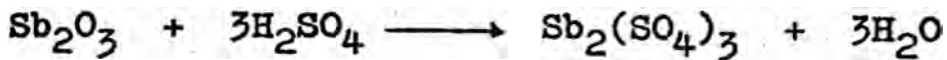
La reacción que se tiene en esta etapa es la siguiente :



El consumo de carbonato de sodio necesario para obtener una alta eficiencia de precipitación es a PH : 3.8 siendo el consumo de este reactivo de 50 grs/l.

EN DISOLUCION :

La reacción que se tiene es la siguiente :



En esta etapa se prepara una solución de 100 g/l de ácido sulfúrico, usándose el volúmen necesario que asegure un contenido de antimonio en el electrolito de 70 g/l.

#### ETAPA DE ELECTROMETALURGIA

Para estas pruebas se usaron hasta 3 celdas de material plaxiglass de dimensiones : 15 1/2" x 4 3/4" x 7 1/2" , siendo los ánodos y cátodos del mismo tamaño, cuyas dimensiones fueron de 6 1/2 x 3 3/4" y de la sección sumergida de 5 1/2 x 3 3/4.

La densidad de corriente óptima fué de 10 amp/pie<sup>2</sup>, siendo el número de cátodos de 4 y ánodos de 5.

La intensidad de corriente para nuestras pruebas fué de :

$$I = 10 \times 8 \times 5.5 \times 3.75/144$$

$$I = 11.5 \text{ amp.}$$

El flujo ha sido calculado a base de las celdas de plomo que tenemos en la refinería de La Oroya, las cuales trabajan con un flujo de 4 gal/minuto y 8600 amperios; esto relacionado a nuestro caso nos dá :

$$\text{Flujo} = 11.5 \times 4 \times 3.785 \times 1000/2600$$

$$\text{Flujo} = 20 \text{ ml/minuto.}$$

Respecto al consumo de reactivos de adición, de acuerdo a las condiciones óptimas de operación, mejor resultado se ha obtenido con 0.05 lb/T.C. de thioúrea, es decir por día y por celda se consumirá :

$.05 \times 454 \times 1000 \times 1.514 \times 115 \times 24/907,200 = 10.5 \text{ mg/día.}$

#### ETAPA DE PIROMETALURGIA.-

Tal como se mencionó anteriormente, para realizar la reducción del antimonio electrolítico se usó el 5% en peso de antracita fina.

#### 3.- BALANCE DE MATERIAS .-

Se adjunta ecuaciones de balance, teniendo solamente en cuenta el elemento básico para nuestra tesis; es decir el antimonio.

Este cuadro de balance se ha hecho tomando como base 1T.M. de polvos de antimonio (1 : 1); teniéndose en cuenta tanto el proceso propuesto así como también el modificado.

En la lixiviación se ha tenido en cuenta la siguiente ecuación :

$$\text{Sb en polvos de fundición} = \text{Sb en solución de lixiviación} + \text{Sb en residuo de lixiviación.}$$

En purificación se tuvo en cuenta la siguiente ecuación :

$$\text{Sb en solución de lixiviación} = \text{Sb en solución purificada} + \text{Sb en residuo de purificación.}$$

En precipitación se tuvo la siguiente ecuación :

$$\text{Sb en solución purificada} = \text{Sb en precipitado} + \text{Sb en solución de precipitación.}$$

En disolución la ecuación fué :

$$\text{Sb en precipitado} = \text{Sb en solución.}$$

En el proceso electrolítico, se tuvo la siguiente ecuación:

Sb en solución electrolítica = Sb en cátodos + Sb en solución spent.

Finalmente en la fusión reductora la ecuación de balance fué :

Sb en cátodos = Sb en metal reducido + Sb en escoria + Sb que volatiliza.

## B) EQUIPO DE EXPERIMENTACION .-

Respecto al equipo de experimentación se hará una descripción de estos en forma detallada.

### 1.- EQUIPO BASICO.-

- Recipiente cilíndrico de material plaxiglass (1/4"), transparente de 20 lts. de volúmen. Este recipiente cilíndrico fué usado en las operaciones de lixiviación, purificación, precipitación y disolución.
- Agitado de 1750 RPM como máximo, debiendo trabajar en las diferentes en 1/4 de su velocidad.
- Paleta de material plástico, la cual se usó en todas las operaciones hidrometalúrgicas.
- Filtro de loza de 18" de diámetro.
- Frasco de vidrio de 25/T.S. de capacidad.
- Celda de material plaxiglass de (1/4), de dimensiones: 15 1/2" x 4 3/4" x 7 1/2".
- Anodos de plomo bullón, cuya área a sumergirse es de 5 1/2" x 3 3/4" x 1/4", estando esta superficie perforada con orificios de 1/4"; los cuales favorecerán el

libre paso del electrolito a travez de la celda.

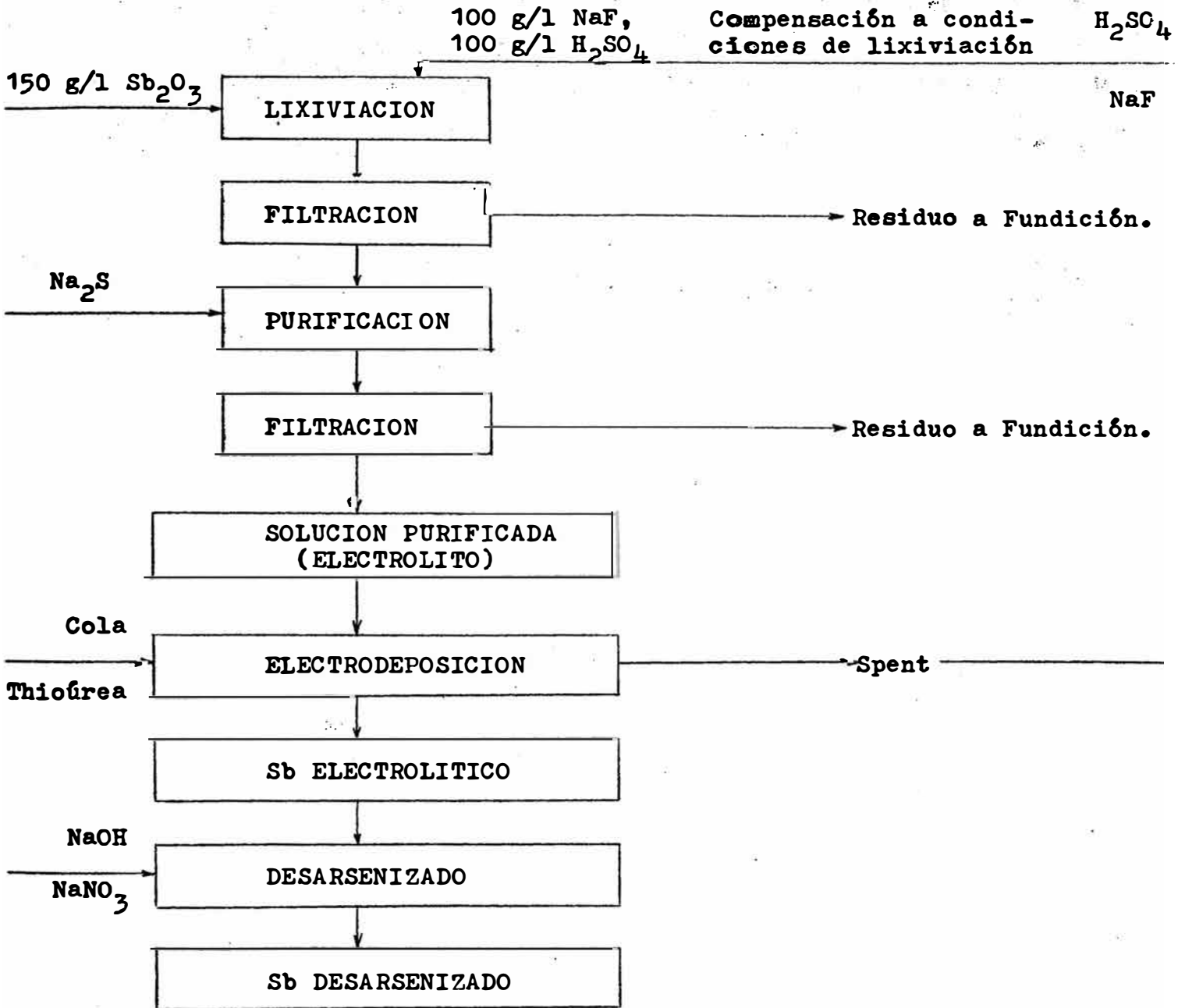
- Cátodos de cobre refinado de 1/8", cuya área sumergida es de 5 1/2" x 3 3/4".
- Tanque de alimentación de electrolito, de material plaxiglass, el cual suministrará solución electrolítica a la celda en operación.
- Frascos de 500 ml. para alimentación de reactivo.
- Diafragmas para ánodos de material Dynel 700 B.
- Rectificador de corriente, cuyas especificaciones son las siguientes : 6269 B de Power Supply Hewlett-Packard 0-40 V, 0-50 A.
- Amperímetro de rango de 0 a 25 amperios.
- Voltímetro de rango de 0 a 5 voltios.
- Mangueras de plástico suave de 1/4" para flujo de electrolito.
- Horno a petróleo.  
Crisol de fierro.

## 2.- EQUIPO AUXILIAR.-

- Bomba de vacío de 15" de Mercurio.
- Papel de filtro N<sup>o</sup> 2 ó tela de filtro Dynel 700 B.
- Balanza de precisión de 0 a 10 grs. para pesar reactivos de adición.
- Balanza comercial de 0 a 50 Kgs. para pesar otros reactivos.

FLOW SHEET DEL PROCESO DE OBTENCION DEL Sb ELECTROLITICO.

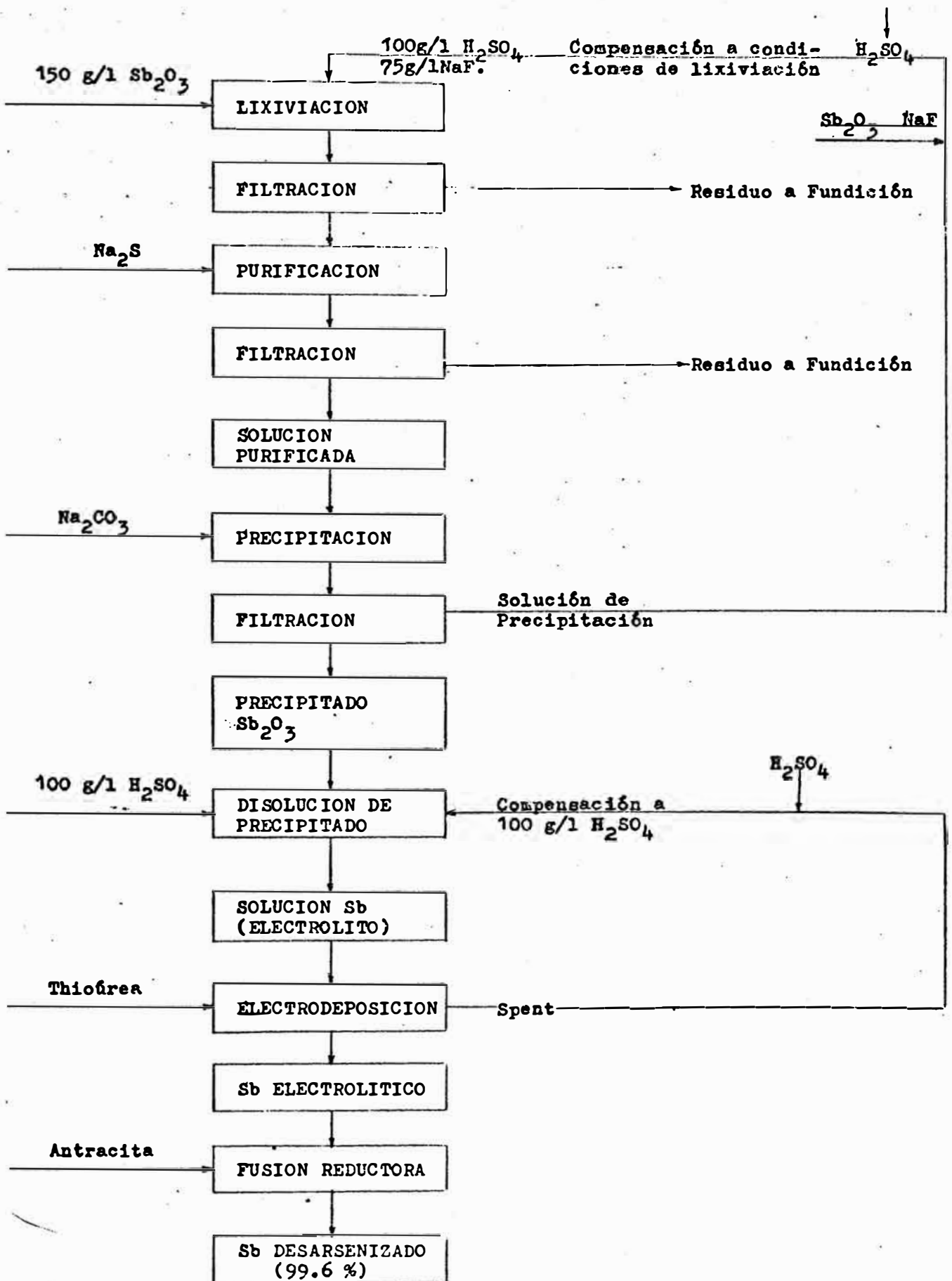
PROCESO PROPUESTO



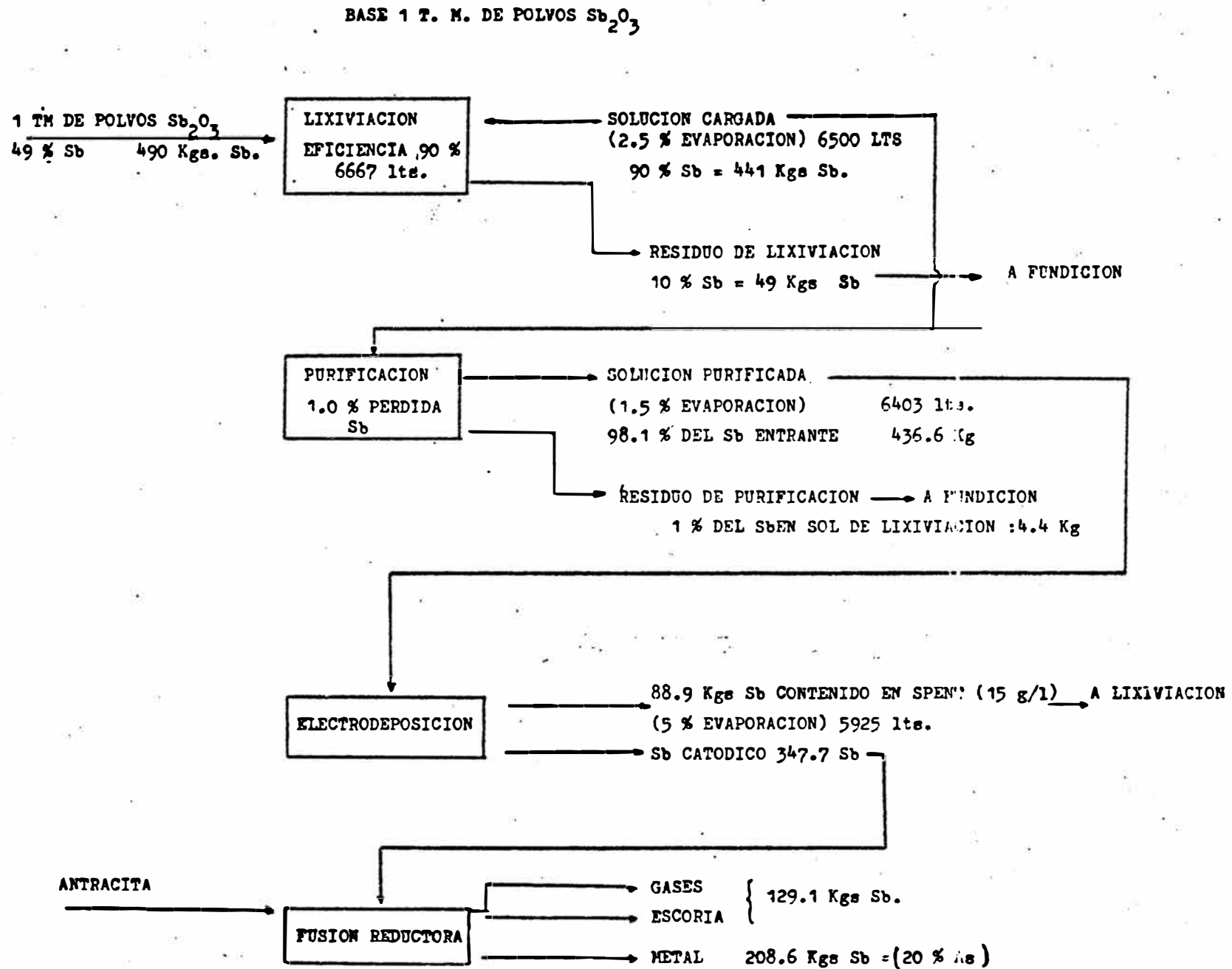


FLOW SHEET DEL PROCESO DE OBTENCION DEL Sb ELECTROLITICO.

PROCESO MODIFICADO

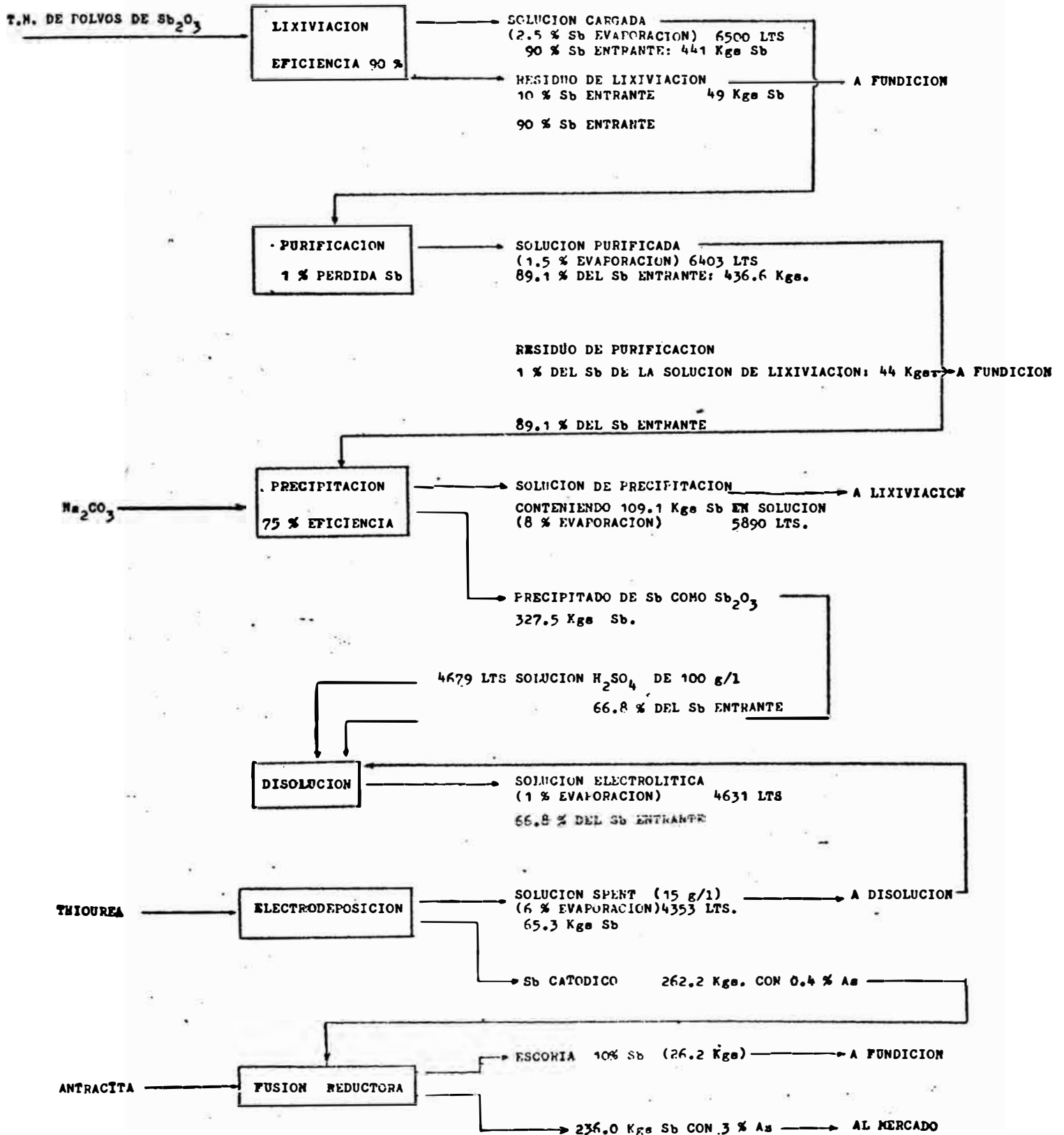


BALANCE METALURGICO DE Sb EN EL METODO PROPUESTO (1º METODO)



BALANCE METALURGICO DEL Sb EN EL METODO MODIFICADO  
 BASE: 1 T.M. DE POLVOS  $Sb_2O_3$  (20 METODO)

COMPENSACION A CONDICIONES DE LIXIVIACION



C) CUADRO DE RESULTADO DE PRUEBAS .-

CUADRO DE DATOS Y RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS

PARA LA OBTENCION DE ANTIMONIO ELECTROLITICO

<u>N° de Test</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Condiciones			
NaF (g/l)	100	100	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	150	150
Exceso HF (%)	32	30	30
Efic.Lixiv. (%)	88.6	88.4	89.0
Anodos	Pb-Sb (20%)	Pb-Sb (20%)	Pb-Ag(1%)
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	24	12	12
Flujo (ml/min.)	16	16	18
Temperatura (°C)	40	40	Ambiente
Voltaje (volt)	3.1	3.2	3.2
N° de celdas en funcionamiento	1	1	1
Cola (lbs/T.C.)	7	2.1	2.1
Thioúrea (lbs/T.C.)--		7	7
Tiempo de operac.	65h06'	46h21'	182h
Corrosión anódica ( % hora )	.22	.13	.077
Análisis de depósito Pb-Bi-As-Sb			
Celda N° 1	.13 - .05 18.0 - 67.6	.15 - .03 23.3 - 76.2	.41 - .04 15.0 - 78.4

<u>N° de Test</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Celda N° 2	-----	-----	-----
Celda N° 3	-----	-----	-----
Característica del depósito	buena adher. arborecente	buena adher. buena apar.	adherente
Efic. de corr. %	91.56	85.3	90.7
Efic. de electro-deposición Sb (%)	61.5	65.2	71.1
Kw-H/lb	1.00	1.10	.89
Kw-H/lb de Sb depositado	1.48	1.44	1.13

<u>Nº de Test</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
Condiciones			
NaF (g/l)	100	100	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	150	150
Exceso HF (%)	---	30	10
Efic. Lixiv. (%)	75.2	90.73	90.19
Anodos	Grafito	Grafito	Acero inoxi <u>da</u> ble.
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	12	24	12
Flujo (ml/min)	20	20	16
Temp. (°C)	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Voltaje (volt)	3.2	3.3	3.2
Nº de celdas en funcionamiento	1	1	1
Cola (lbs/T.C.)	2.1	2.5	2.5
Thioúrea(lbs/T.C.)	.7	1.0	1.0
Tiempo de operac.	84h18'	58h15'	11h45'
Corrosión anódica (% hora)	.015	.074	.56
Análisis del depó sito Pb-Bi-As-Sb			
Celda Nº 1	.03 - .02 18.0 - 78.9	.01 - .02 10.8 - 78.7	-----
Celda Nº 2	-----	-----	-----
Celda Nº 3	-----	-----	-----

<u>N° de Test</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
Característica del depósito	adherente	Regular	Muy débil
Efic. de corr. %	91.24	91.28	89.50
Efic. de electro deposición Sb(%)	71.99	68.1	-----
Kw-H/lb	1.05	1.09	.77
Kw-H/lb Sb depositado	1.33	1.39	-----

<u>N° de Test</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>
Condiciones			
NaF (g/l)	100	100	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	150	150
Exceso HF (%)	10	10	10
Efic.Lixiv.(%)	80.19	62.79	62.79
Anodos	Aluminio	Pb 97.2    Cu 1.0    Tl 1.8	Pb elect.
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	12	12	12
Flujo (ml/min)	16	20	20
Temp. (°C)	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Voltaje (volt)	3.2	3.2	3.0
N° de celdas en funcionamiento	1	1	1
Cola (lbs/T.C.)	2.5	7.0	6.6
Thioúrea (lbs/TC)	1.0	4.66	6.4
Tiempo de operac.	1h10'	53h25'	48h51'
Corrosión anódica (%/hora)	5.21	.187	.044
Análisis del depó sito Pb-Bi-As-Sb			
Celda N° 1	-----	.15 - .01 19.0-79.1	.12 - .1 16.1 - 78.0
Celda N° 2	-----	-----	-----
Celda N° 3	-----	-----	-----



<u>Nº de Test</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>
Característica del depósito	Muy débil	Débil	Débil
Efic. de corr. %	-----	91.19	95.26
Efic. de electro deposición Sb(%)	-----	72.13	74.30
Kw-H/lb	-----	.93	.91
Kw-H/lb Sb depositado	-----	1.19	1.16

<u>N° de Test</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
Condiciones			
NaF (g/l)	100	100	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	150	150
Exceso HF (%)	30	30	30
Efic. Lixiv. (%)	83.30	83.30	85.0
Anodos	Pb Bullón	Pb Bullón	Pb Bullón
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	12	18	12.25
Flujo (ml/min)	20	20	20
Temperatura (°C)	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Voltaje (volt)	3.1	3.2	3.2
N° de celdas en funcionamiento	1	1	1
Cola (lbs/T.C.)	12.23	2.9	2
Thioúrea (lbs/TC)	6.16	2.0	1
Tiempo de operac.	46h05'	51h30'	87h12'
Corrosión anódica (%/hora)	.007	.012	.02
Análisis del depósito Pb-Bi-As-Sb			
Celda N° 1	.12 - .1 15.4 - 80.9	.08 - .05 14.0 - 81.9	.04 - .1 20.4 - 79.0
Celda N° 2	-----	-----	-----
Celda N° 3	-----	-----	-----

Nº de Test	X	XI	XII
Característica del depósito	Débil	Regular	Regular
Efic. de corr. %	90.09	90.0	88
Efic. de electro deposición Sb (%)	74.85	73.7	70.4
Kw-H/lb	.9	1.08	-----
Kw-H/lb Sb depositado	1.11	1.32	-----

<u>Nº de Test</u>	<u>XIII</u>	<u>XIV</u>	<u>XV</u>
Condiciones			
NaF (g/l)	100	100	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	150	150
Exceso HF (%)	30	30	30
Efic. Lixiv. (%)	83.27	87.95	87.95
Anodos	Pb Bullón	Malla de Ti-Pt-Ag	Pb Bullón +6 % Sb
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	10	10	10
Flujo (ml/min)	20	20	20
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Voltaje(volt.)	3.2 (prom)	3.3	3.3
Nº de celdas en funcionamiento	3	1	1
Cola (lbs/T.C.)	3	1	-
Thioúrea (lbs/TC)	(orzan) 2	.6	-
Tiempo de operac.	24h30'	36h05'	48h41'
Corrosión anódica (%/hora)	.02	.22	.067
Análisis del depó sito Pb-Bi-As-Sb			
Celda Nº 1	.04 - .1 21.2- 79.1	.06 - .12 23.1 - 73.0	.20 - .13 18.6- 71.7
Celda Nº 2	.04 - .1 20.3- 79.9	-----	-----
Celda Nº 3	.04 - .09 19.6- 81.1	-----	-----

<u>Nº de Test</u>	XIII	XIV	XV
Característica del depósito	adherente arborecente	adherente buena apar.	adherente arborecente
Efic. de corr. %	88.21	93.42	90.80
Efic. de electro deposición Sb (%)	70.57	68.1	65.50
Kw-H/lb	1.02	.92	.89
Kw-H/lb Sb depositado	1.28	1.26	1.24

<u>N° de Test</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>
Condiciones			
NaF (g/l)	100	100	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	150	150
Exceso HF (%)	30	30	30
Efic. Lixiv. (%)	88.67	88.59	91.6
Anodos	1 <sup>o</sup> celda Pb bullón pasivado.  2da celda Pb bullón con diafragma.	Pb bullón con diafragma.	Pb bullón con diafragma.
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	10	10	10
Flujo (ml/min)	20	20	20
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Voltaje (volt)	3.2 3.3	3.4 3.4	3.2 3.3
N° de celdas en funcionamiento	2	2	2
Cola (lbs/T.C.)	-	-	-
Thiourea (lbs/TC)	.2	.2	.05
Tiempo de operac.	89h20' 83h05'	88h00' 83h45'	85h15' 82h00'
Corrosión anódica (%/hora)	.015 .018	.036 .040	.031 .018
Análisis del depósito Pb-Bi-As-Sb			

<u>N° de Test</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>
Celda N° 1	.13 - .04 15.0 - 62.1	.02 - .49 23.1- 60.6	.04 - .15 26.4- 55.1
Celda N° 2	.71 - .05 18.7 - 68.7	.02 - .45 20.1- 60.1	.11 - .10 20.1- 57.2
Celda N° 3	-----	-----	-----
Característica del depósito	Bueno	Bueno	Muy bueno
Efic. de corr. %	104.40 ( ) 111.71	117.41 116.53	106.0 108.2
Efic. de electro deposición Sb (%)	65.0 ( ) 76.6		
Kw-H/lb	.72 ( ) .67		
Kw-H/lb Sb depositado	1.16 ( ) .98		

No funcionó correctamente el rectificador.

<u>N° de Test</u>	<u>XIX</u>	<u>XX</u>	<u>XXI</u>
Condiciones			
NaF (g/l)	100	75	50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	75	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	125	150
Exceso HF (%)	30	30	30
Efic. Lixiv. (%)	90.0	81.65	80.65
Anodos	1° y 2° celda: Pb bullón 3° celda: Pb bullón con diafragma.	Pb-Te (.40%)	Pb bullón con diafragma.
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	10	10°	10
Flujo (ml/min)	20	20	20
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Voltaje (volt)	3.15 3.21 3.43	3.28 3.32 3.41	3.2 3.5
N° de celdas en funcionamiento	3	3	2
Cola (lb/T.C.)	-	-	-
Thioúrea (lb/TC)	.05	.05	.05
Tiempo de operac.	62h20' 57h45' 54h30'	86h25' 79h20' 66h25'	28h40'
Corrosión anódica (%/hora)	.017 .023 .012	.025 .017 .022	.044 .036
Análisis del depósito Pb-Bi-As-Sb			



<u>N° de Test</u>	XIX	XX	XXI
Celda N° 1	.05 - .10 24.4 - 64.1	.07 - .10 25.4 - 62.4	.05 - .15 30.2 - 48.3
Celda N° 2	.03 - .10 26.5 - 61.0	.04 - .10 25.1 - 61.9	.04 - .15 34.3 - 44.0
Celda N° 3	.03 - .12	.03 - .12	-----
Característica del depósito	Muy bueno	Bueno	Malo
Efic. de corr. %	94.55 96.43	80.90 89.68	88.30 85.00
Efic. de electro deposición Sb (%)	61.2 58.8 57.9	50.48 55.51 58.47	42.6 37.6
Kw-H/lb	1.00 .98 .89	1.03 .98 .95	1.08 .65
Kw-H/lb Sb depositado	1.55 1.61 1.52	1.61 1.59 1.38	2.22 1.47

El rectificador no trabajó en forma correcta.

<u>N° de Test</u>	XXII	XXIII	XXIV
Condiciones			
NaF (g/l)	75	75	75
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	150	150	150
Exceso HF (%)	30	30	30
Efic. de Lixiv. %	88.35	89.02	90.0
Anodos	Pb bullón con diafr.	Pb bullón con diafr.	Pb bullón con diafr.
Cátodos	Cu	Cu	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	10	10	10
Flujo (ml/min)	20	20	20
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Voltaje (volt)	3.4	3.3 3.4	3.3 3.5
N° de celdas en funcionamiento	1	2	2
Cola (lbs/T.C.)		-	-
Thioúrea (lbs/TC)	.05	.05	.05
Tiempo de operac.	71h50'	58h00' 63h50'	59h46' 61h20'
Corrosión anódica (%/hora)	.032	.028 .016	.019 .02
Análisis del depósito Pb-Bi-As-Sb			
Celda N° 1	.03 - .15' .70 - 94.5	.03 - .16 .3 - 96.5	.01 - .03 1.1 - 97.4
Celda N° 2	-----	.04 - .13 .3 - 98.5	.01 - .03 1.3 - 97.4

<u>Nº de Test</u>	XXII	XXIII	XXIV
Celda Nº 3	-----	-----	-----
Característica del depósito	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno
Efic. de corr. %	108.52	94.55 96.43	98.1 94.3
Efic. de electro deposición Sb (%)	102.7	91.00 95.00	95.4 91.8
Kw-H/lb	.75	1.00 .99	.71 .75
Kw-H/lb Sb Depositado	.80	1.04 1.00	.75 .79

El rectificador no trabajó en forma correcta.

<u>Nº de Test</u>	XXV
Condiciones	75
NaF (g/l)	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	150
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	30
Exceso HF (%)	90.0
Anodos	Pb Bullón con claragma.
Cátodos	Cu
D.C. (amp/pie <sup>2</sup> )	10
Flujo (ml/min)	20
Temperatura	Ambiente
Voltaje (volt)	3.3 3.4
Nº de celdas	2
Cola (lbs/T.C.)	
Thioúrea (lbs/TC)	---
Tiempo de operac.	65h20' 59h52'
Corrosión anódica (%/hora)	.013 .017
Análisis de depó- sito Pb-Bi-As-Sb	
Celda Nº 1	.01 - .02 1.3 - 97.4
Celda Nº 2	.01 - .02 1.1 - 97.4
Celda Nº 3	

<u>N° de Test</u>	XXV
Característica del depósito	Muy buena
Efic. de corr. %	96.50 95.42
Efic. de electro deposición Sb (%)	93.80 92.90
Kw-H/lb	.72 .76
Kw-H/lb Sb depositado	.77 .80

**C U A R T A   P A R T E**

#### IV.- RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES.-

1.- Es importante mencionar que el mérito de este trabajo es el usar un material recirculante que ocasiona malestar en las operaciones; así como también contaminación ambiental en la Planta de Residuos Anódicos. Partiendo de este material se ha logrado obtener un antimonio de alta pureza que en la actualidad no se hace en el país.

2.- Además este trabajo se ha realizado en un período de 10 meses, faltando reajustar algunas condiciones para poder patentar este proceso a la brevedad posible.

3.- De este estudio se ha podido optimizar las condiciones de lixiviación :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 150 g/l;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 g/l; NaF, 75 g/l; % de exceso HF, 30%; agitación mecánica; tiempo de cuatro horas y temperatura ambiente.

4.- En la etapa de purificación, con el uso de 4 g/l de sulfuro de sodio, se ha logrado bajar el contenido de bismuto de menos de 30 mg/l; incrementándose éste de acuerdo al número de reusadas de la solución de precipitación.

Las condiciones en la etapa de purificación son como sigue:  
4 g/l ó más de sulfuro de sodio, de acuerdo al número de reusadas; agitación mecánica; tiempo de 2 horas y temperatura ambiente.

5.- En la etapa de precipitación se ha logrado optimizar el porcentaje de precipitación de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , agregando carbonato de sodio a la solución purificada, hasta obtener un

pH 3.8 en la primera precipitación y pH 3.2 cuando se recircula la solución.

En esta etapa de precipitación, las condiciones óptimas fueron : carbonato de sodio hasta alcanzar el pH de 3.8, variando la cantidad de este reactivo de acuerdo al número de reusadas de esta solución; agitación mecánica; tiempo de 2 horas y temperatura ambiente.

6 .- En la etapa de disolución las condiciones óptimas obtenidas fueron : 100 g/l  $H_2SO_4$  como solución de disolución, usándose un volúmen que asegure una concentración de 70 g/l de Sb; agitación mecánica; tiempo de 1 hora y temperatura ambiente.

7 .- Finalmente con una fusión reductora a  $700^{\circ}C$  y 5% de antracita fina, aseguramos un antimonio metálico de 99.6% de pureza.

8 .- Es importante mencionar la gran diferencia entre los dos métodos mencionados en la tesis. Mientras que en el método propuesto se tiene una pérdida del 40% de antimonio al momento de fundir, obedeciendo esto más que todo por el hecho de tenerse un depósito catódico con alto contenido de arsénico ( 15 a 20%), y a mayor contenido de arsénico en el metal, se obtiene mayor pérdida de antimonio al momento de fundir. En cambio en el segundo método se tiene solamente una pérdida del 10% de antimonio; siendo lo más importante de este método la obtención de un antimonio me



tálico con 0.3% de arsénico.

Desde luego que la pérdida de antimonio en el horno es recuperada tanto en la escoria así como también en los recuperadores de polvos.

9 .- Se ha logrado trabajar con un ánodo que es relativa-mente barato (plomo bullón), el cual protegido con diafragmas de tela Dynel 700B asegura una buena operación electrolítica .

10.- Los cátodos de cobre a lo largo de las 25 pruebas realizadas han tenido un excelente comportamiento en el pro-ceso de la electrodeposición.

11.- El stripping ó deslaminado del depósito catódico, luego de terminada la electrodeposición fué realizada en forma sencilla, sin haberse usado sustancia ó solución alguna que recubra el cátodo.

12.- En esta tesis se ha determinado que no es necesario el uso de cola como reactivo de adición, para obtener un buen depósito. Es suficiente usar 0.05 lb/TC de thioúrea para conseguir este fin.

13.- Es conveniente el uso de material plástico ó plaxi-glass (a nivel de laboratorio) por ser el ácido fluorhídrico altamente corrosivo.

14.- De los resultados obtenidos en esta tesis podemos informar que todavía sigue en estudio el reuso de la solu-ción de precipitación (arsénico y sodio).

15.- Esta tesis ha sido encaminada a demostrar que es factible producir un antimonio metálico de alta pureza, partiendo de los polvos de fundición.

16.- Finalmente quiero mencionar que en esta tesis solamente se ha tenido en cuenta el aspecto de investigación; no así lo económico.

Q U I N T A . P A R T E

V .- BIBLIOGRAFIA.-

- The Science and Technology of the metal, its Alloys and Compounds.

Allison Butts.

Book Division.

Reinhold Publishing Corporation.

New York 1954.

- Metallurgy of the Non-Ferrous Metals.

W. H. Dennis.

London

Sir Isaac Pitman & Sons, Ltda.

- Extractive Metallurgy.

Joseph Newton.

John Wiley & Sons, Inc.

Non-Ferrous

Production Metallurgy.

John L. Bray.

New York

John Wiley & Sons, Inc.

1941.

- General Metallurgy.

H. O. Hoffman.

Mc Graw-Hill Book Company Inc.

1913.

- Handbook of Non-Ferrous Metallurgy.

Recovery of the Metals.

Donald M. Liddell

Second Edition.

Mc Graw Hill Book Company, Inc.

Chemical Engineers' Handbook.

John H. Perry.

Fourth Edition.

Mc Graw Hill Book Company, Inc.

- Chemical Abstract.

Varios Volúmenes, de 1911 a 1972.

- Ingeniería Electroquímica.

C. L. Mantell.

Editorial Reverte S. A. 1962.

- A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical  
Chemistry

Volúmen IX.

J. W. Mellor.

Longmans & Co.

- The Refining of Non-Ferrous Metals.

The Institution of Mining and Metallurgy.

London 1950.

The extraction of Non-Ferrous Metals.

E. R. Roberts.

Temple Press Limited.

London 1950.

- Evolutionary Operation.

An Example of Interpretation of Results and Decision  
Making.

Thomas T. Pocke.