

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA MINERA
Y METALURGICA



ESTUDIO TERMODINAMICO DEL PROCESO DE
CLORURACION PARA LA RECUPERACION DE
PLOMO Y PLATA DE MINERALES OXIDADOS

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO METALURGISTA

WILFREDO ALEX TRUJILLO YBARRA

PROMOCION 85-II

LIMA - PERU

1991

DEDICATORIA

**CON TODO CARIÑO A MIS PADRES ABDENIO
Y ROSA, PARA QUIENES MI MAYOR
ESFUERZO QUE MATERIALIZE REPRESENTA
UN GRANITO DE ARENA COMPARADO AL
INMENSO AMOR QUE LES PROFESO.**

W.T.Y.

RECONOCIMIENTO

Deseo expresar mi mayor reconocimiento al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología - CONCYTEC - por el apoyo económico brindado para la feliz culminación de la presente Tesis.

WILFREDO TRUJILLO YBARRA

AGRADECIMIENTO

En estas líneas deseo resaltar la valiosa colaboración brindada para la elaboración del trabajo al Ing. Juan Zegarra Wuest, asimismo por sus valiosos consejos y observaciones a mis asesores: Ing. MsSc Edwilde Yoplac Castromonte y MsSc Oscar Silva Campos.

Deseo también destacar el apoyo brindado por profesionales de INGEMMET (metalurgia extractiva), UNI (facultad de metalurgia), MINERO PERU (división de Investigación y Desarrollo) a quienes le estoy eternamente agradecido.

W. TRUJILLO Y.

**ESTUDIO TERMODINAMICO DEL PROCESO DE
CLORURACION PARA LA RECUPERACION DE
PLOMO Y PLATA DE MINERALES OXIDADOS**

	<u>Págs.</u>
CAPITULO I : INTRODUCCION	05
1.1 Exposición de Motivos que Originó la Tesis	05
1.2 Alcances y Objetivos del Estudio	06
CAPITULO II : <u>ASPECTOS TEORICOS</u>	08
2.1 Introducción	08
2.2 Efecto de la Fuerza Iónica de la Solución sobre la Actividad del Ión Cloruro.	15
2.2.1 Teoría Clásica de la Disociación Electrolitica	15
2.2.2 Interacción Ión-Dipolo en las Soluciones de E lectrolitos.	17
2.2.3 Interacción Ión-Ión en las Soluciones de Elec trolitos.	24
2.2.4 Concentración y Actividad	26
2.2.5 Actividades Medias de Electrolitos	29
2.2.6 Soluciones Diluidas de Electrolitos	33
2.2.7 Electrolitos Fuertes en Soluciones de elevada Fuerza Iónica.	36
2.2.8 Determinación de actividades de Iones indivi dualmente, en soluciones de Cloruro.	57
2.3 Efecto Acomplejante del Ión Cloruro	73

	<u>Págs.</u>
2.4 Solubilidad del Metal en medio Cloruro	78
2.4.1 Solubilidad del Cloruro de Plomo	78
2.4.2 Solubilidad del Cloruro de Plata	85
2.4.3 Determinación Teórica de la Solubilidad de PbCl ₂ , y AgCl en medio clorurado concentrado por aplicación de las relaciones termodinámica.	92
2.5 Diagramas Tentativos Eh - Ph para los sistemas Plata Cloruro agua y plomo cloruro agua.	104
2.6 Diagrama Logaritmico de concentración de los siste mas:	112
Plata-cloruro-agua y plomo-cloruro-agua.	
2.6.1 Diagrama logarítmico	112
2.6.2 Sistema plata-cloruro-agua	113
2.6.3 Sistema plomo-cloruro-agua	114
2.6.4 Solubilidad de los probables sistemas lixivian tes no oxidantes: NaCl/HCl, Mg Cl ₂ /HCl y CaCl ₂ en medio acuoso a 20°C.	118
2.6.5 Relación de la actividad del ión cloruro con el PH del medio y su efecto en el diagrama E _h - PH.	119
2.7 Interpretación de los Diagramas binarios Eh-Ph de E quilibrio.	125

CAPITULO III : IMPLICANCIAS INDUSTRIALES DEL PROCESO DE CLORURACION

3.1 Procesos Hidrometalúrgicos de Cloruros como práctica	132
--	-----

	<u>Págs.</u>
pilotaje y patentes.	132
3.1.1. Proceso de Lixiviación de Falconbridge	132
3.1.2. Proceso de Lixiviación Clear (Duval)	137
3.1.3. El Proceso Cymet	141
3.1.4. El Proceso UBC - Cominco	144
3.1.5. Proceso Hoboken	149
3.1.6. Proceso Gullspang	150
3.1.7. Proceso Societe Le Nickel	153
3.1.8. Proceso Deepsea Ventures	154
3.1.9. Proceso Minimet	156
3.1.10 El Proceso Comprex	163
3.1.11 El Proceso Elkem - Spigerverket	171
3.2 Práctica Industrial en el Perú.	179
 CAPITULO IV : <u>TRABAJO EXPERIMENTAL</u>	
4.1 Características de la muestra	187
4.2 Plan general del trabajo	192
4.3 Trabajo Experimental y Resultados	193
4.3.1 Flotación	193
4.3.2 Cianuración	198
4.3.3 Cianuración-Cloruración	204
4.3.4 Cloruración	206
a) Sistema NaCl/HCl	
b) Sistema NaCl/FeCl ₃	225
c) Sistema NaCl/H ₂ SO ₄	232
4.3.5 Tostación - Cloruración	240
4.3.6 Aglomeración - Tostación - Cloruración	248

	<u>Págs.</u>
· 4.4 Análisis del Trabajo Experimental.	258
CAPITULO V : <u>CONCLUSIONES FINALES</u>	263
CAPITULO VI : <u>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</u>	269
 <u>Anexo</u>	
A.- Diagrama tentativo Eh-Ph para el sistema Hierro - Cloruro-Agua, a condiciones de 25 ^o C, 1 atm. de presión, y Actividad del Ión cloruro = 5 m.	278
B.- Reacciones de oxido - reducción, considerados para el diseño de los diagramas E _h -PH de los sistemas plata-cloruro-agua y plomo-cloruro-agua.	288
C.- Síntesis de la Evaluación económica del Proyecto de instalación de una planta semi-industrial de cloruración para la recuperación de plata, vía heap-leaching, cementación.	299
D.- Determinación de la actividad de Iones individualmente por medio de los números de Hidratación.	313

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 EXPOSICION DE MOTIVOS QUE ORIGINO LA TESIS

El presente estudio se motivó debido a los pocos trabajos de investigación presentados hasta la fecha en lo concerniente a los procesos termodinámicos de cloruración.

Incentivar a los profesionales e investigadores en la especialidad a realizar estudios en el presente tema y hacer publicaciones de sus manuscritos técnicos a través de Instituciones de la especialidad, universidades y/o otros.

En los manuscritos y/o tesis revisados hasta la fecha se tiene insuficientes trabajos de investigación en lo referente a la termodinámica de los diferentes procesos de lixiviación ácido clorurante. Generalmente, los trabajos presentados como tesis de grado inciden en aspectos tales como: escalamiento en el diseño de plantas, flow sheet tentativos en la recuperación de valores, flotación, consumo de energía, etc.

Además de lo mencionado anteriormente, el presente trabajo tiene por motivación otorgar el nivel legítimo - de importancia que simboliza la hidrometalurgia y que representa tentativamente el proceso más viable técnico e

conómico en el tratamiento de menas complejas y/o oxidadas, así como reduce considerablemente la polución del medio ambiente, comparado con los procesos convencionales como la fundición.

1.2 ALCANCES Y OBJETIVOS DEL ESTUDIO

La trascendencia del presente estudio es tener una concepción clara y objetiva de la importancia del conocimiento del proceso termodinámico de cloruración para que nos permita distinguir y sugerir el circuito conveniente para la lixiviación clorurante, precipitación y/o separación selectiva de los metales en solución, regeneración del medio lixivante, etc.

El presente estudio está basado en las reacciones químicas y electroquímicas correspondiente a un medio cloruro (solución saturada de cloruro de sodio) llevado a cabo con muestras de mineral oxidado de plomo y plata con alta presencia de óxidos de hierro (hematita) procedente de la Cía. Minera "Lucero del Norte" realizados las pruebas en los laboratorios del INGEMMET y la Escuela de Metalurgia (UNI).

El presente estudio trata sobre el análisis de las reacciones de oxi-reducción para el diseño de un diagrama tentativo de Eh-Ph para los sistemas de plata-cloruro agua, plomo-cloruro-agua y además fierro-cloruro-agua a

condiciones de presión y temperatura del medio (1 atm. y 25°C respectivamente).

El planteamiento para el diseño del diagrama Eh-PH- fue en base a la condición general en que fué llevada las pruebas: en medio saturado de cloruro de sodio (aproximadamente 300gr/lt de NaCl) y en presencia de HCl, H_2SO_4 ó $FeCl_3$.

El objetivo del presente estudio es además analizar y predecir termodinámicamente el comportamiento de los metales en el proceso de cloruración contando para ello con los diagramas E_h -PH, los cuales se ha diseñado teniendo en consideración la formación de complejos metal-cloruro, el efecto de la fuerza iónica del medio, la actividad del ión acomplejante cloruro, solubilidad del metal-cloruro, etc.-

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS

2.1 INTRODUCCION

Por el año 1860, era conocido que el cloruro cuproso descomponía al sulfuro de plata en una solución de sal muera caliente, este hecho sería el germen del nacimiento de una hidrometalurgia "directa" de sulfuros.

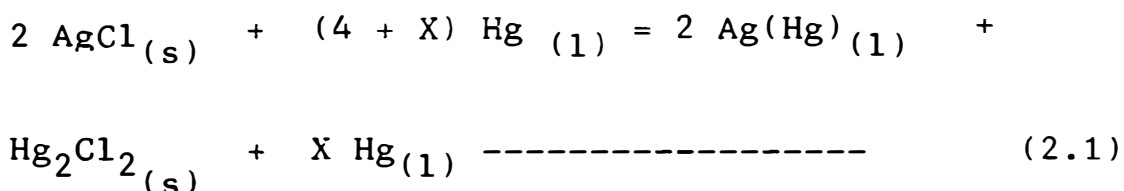
La hidrometalurgia subsecuente de la hidrometalurgia de cloruros muestra la evolución del tostado a un tosta do clorurante y a una continua preocupación por la amal gación de la plata, así como la recuperación de Cu - Pb, Zn - Au y Ag.

La vía hidrometalúrgica clorurante ha sido también - importante como el principio en la recuperación de meta les acompañantes menores, llamados "hospederos", tales como Indio, Cadmio, Platino, etc.

Procesos anteriores a la cianuración estaban basa dos en la cloruración química:

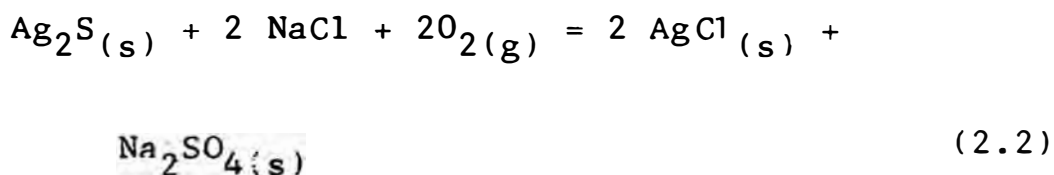
El proceso PATIO se inició comercialmente alrede dor de 1557 por Bartolomé de Medina quien usó para

el tratamiento de minerales de plata ricos de Pachuca en México. Dicho proceso consiste en hacer reaccionar el mineral húmedecido con sulfato de cobre, sal común y mercurio, el cloruro cuproso formado reacciona con el mineral de plata para formar cloruro de plata que luego es solubilizado en el mercurio de acuerdo a la reacción:



El proceso PAN (1861) añade al proceso patio cido sulfúrico, además del hierro como agente reductor a fin de precipitar la plata del cloruro de plata y evitar así mismo la formación de sulfuros y cloruros de mercurio.

La cloruración por tostación salina se aplicó poco antes de la cianuración, y opera a 600°C utilizando sal común en el orden de 5 á 15%.



La calcina que contiene al cloruro de plata es

lixiviado por distintos solventes:

- a) El proceso PATERN lava la calcina con agua caliente, lo lixivia luego con solución de Thiosulfato de sodio, y la plata disuelta es precipitado con sulfuro de sodio.
- b) El proceso AUGUSTINE utilizado en Alemania alrededor de 1863, lixivia la calcina con solución fuerte de sal comun para precipitar luego la plata con cobre metálico, y al cobre con hierro.
- c) El proceso TRANTON lixivia la calcina con solución de cloruro conteniendo cloro libre cloruro - férrico e hipoclorito de calcio, la plata disuelta es finalmente depositada catódicamente.

Los metales pueden ser lixiviados a partir de sus óxidos por reacción directa con una solución acuosa de un álcali ó de un ácido o por reacción con cualquiera de estos reactivos en presencia de un agente oxidante o reductor.

Las reacciones del primer tipo son representados por los procesos:

- a) El proceso clásico BAYER para la producción de alúmina, en este proceso la Bauxita (Óxido hidratado de aluminio) se somete a la digestión con sosa caustica para disolver la alúmina, dejando un re

siduo insoluble llamado "lodos rojos" que contiene la mayor parte de las impurezas. Este residuo se separa de la solución de aluminato sódico, y la alúmina disuelta se precipita de dicha solución en forma de trihidrato de aluminio, que se lava y calcina para producir el óxido de aluminio anhidro⁽¹²⁾

- b) El reciente proceso de JAROSITA para la recuperación de Zinc a partir de la lixiviación de la ferrita de zinc (contenido en calcina de zinc), el cual no se disuelve durante la lixiviación ácida standard a PH alrededor de 2, es solubilizado en la etapa de la lixiviación en caliente a un PH menor que 1, conjuntamente con el óxido y hidróxido de hierro. Con el objetivo de precipitar el hierro contenido en tales soluciones, el proceso-Jarosita representa una alternativa. Este proceso hace uso del hecho que en la presencia de iones sulfato y iones alcalinos, se precipitará un sulfato de hierro básico que es alcalino y complejo (Jarosita) para un PH de casi 1.5.

En vez de alcali se utiliza con mas frecuencia amoniaco en cuyo caso el precipitado puede describirse mediante la fórmula $NH_4[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$. La pre

cipitación se efectúa a temperaturas algo menores de 100°C.

Con respecto a las reacciones del segundo tipo, lo representa la lixiviación del óxido de uranio con ácido sulfúrico en presencia de oxígeno, y la lixiviación del di-óxido de manganeso con ácido sulfuroso.

En las tablas 2.1 y 2.2 se muestra respectivamente las constantes de ionización de los ácidos débiles y fuertes de uso más común.

TABLA No. 2.1

CONSTANTES DE IONIZACION A 25°C DE LOS ACIDOS
DEBILES MAS COMUNES

NOMBRE	FORMULA	Constantes de Ionización a 25°C (Disociación)		
		Primaria	Secundaria	Terciaria
Arsénico	H_3AsO_4	5×10^{-3}	8.3×10^{-8}	6×10^{-10}
Arsenioso	H_3AsO_3	6×10^{-10}	*	*
Carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	-
Fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Sulfhídrico	H_2S	5.7×10^{-8}	1.2×10^{-15}	-
Sulfúrico (o)	H_2SO_4	10	1.2×10^{-2}	-
Sulfuroso	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.24×10^{-8}	-
Hipocloroso	$HOCl$	3.5×10^{-8}		
Cianhídrico	HCN	7.2×10^{-10}		

(*) Desconocido

(o) El ácido sulfurico se disocia en dos etapas, como el valor de su primera disociación es muy alto, se le considera como ácido fuerte (42)

TABLA No. 2.2

ACIDOS FUERTES MAS COMUNES

NOMBRE	FORMULA	CONSTANTE DE IONIZACION
Acido : Yohídrico	HI	10^{11}
Acido Bromhídrico	HBr	10^9
Acido Perclórico	HClO_4	10^8
Acido Clorhídrico	HCl	10^3
Acido Nítrico	HNO_3	10^2
Acido Sulfúrico	H_2SO_4	10^1

Los ambientes oxidantes pueden ser obtenidos por la utilización de agentes oxidantes químicos. Así en medio fuertemente ácido el HNO_3 concentrado puede dar valores de E_r entre 0.73 y 1.25 V, el Cl_2 en presencia de HCl conc. puede dar 1.4 voltios. Para un medio moderadamente ácido o neutro el MnO_4^- puede dar $E_r = 1.51$ volt., el H_2O_2 1.77 voltios y el ClO^- 1.3 voltios; todos estos potenciales bastan para disolver a los minerales sulfurados de plata. Para un medio básico el ClO^- en presencia de NaOH puede dar $E_r = 0.9$ voltios, y $\text{O}_3(\text{g})$ en presencia de NaOH puede dar 1.24 voltios.

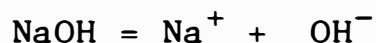
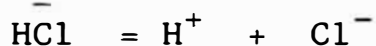
2.2 EFECTO DE LA FUERZA IONICA DE LA SOLUCION SOBRE LA ACTIVIDAD DEL ION CLORURO

2.2.1 TEORIA CLASICA DE LA DISOCIACION ELECTROLITICA

TEORIA DE ARRHENIUS⁽¹⁹⁾

Considera lo siguiente:

- a) Las moléculas (ácidos y bases fuertes, sales) al disolverse se disocian en iones, por ejemplo:



Se suponía que los iones en las soluciones se comportan como las moléculas de un gas ideal o sea que no reaccionan entre sí.

- b) La disociación de las moléculas en iones no es completa (grado de disociación = α)

- c) Según la ley de acción de masas:



$$[\text{MA}] = C (1 - \alpha), [\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot C$$

donde C es la concentración inicial de la sal: MA, y según la teoría de Arrhenius, la constante de disociación electrolítica se expresa como:

$$K = \frac{[\text{M}^+] [\text{A}^-]}{[\text{MA}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (2.3)$$

De acuerdo a la teoría de Arrhenius, la magnitud K es constante para el electrolito dado, la ecuación N.º.2.3 es aplicable solamente para electrolitos binarios simétricos donde se produce un catión y un anión.

La teoría de Arrhenius ha permitido interpretar fácilmente cualesquiera fenómenos, relacionados con los equilibrios iónicos, y, por lo tanto, ha constituido el fundamento de los análisis cuantitativo y cualitativo. Dicha teoría ha sido ampliamente aplicada para interpretar diferentes equilibrios ácido-base⁽¹⁹⁾, así como la determinación de las curvas de neutralización que caracterizan la variación del PH de la solución durante la neutralización del ácido ó de la base.

DEFICIENCIAS DE LA TEORIA CLASICA (Teoría de Arrhenius).

A la par que la teoría de Arrhenius ha sido ampliamente aplicada para interpretar diferentes equilibrios ácido base, adolecía de dos deficiencias considerables:

- 1.- Dicha teoría no toma en cuenta la interacción de los iones con los dipolos del agua o de otro disolvente, osea la interacción ión-dipolo, que es la base física de la formación de los iones en la solución al disolverse el electrolito.
- 2.- No se consideraba la interacción ión-ión, osea los iones se consideraban como partículas de un gas ideal

y por consiguiente, no se tomaba en cuenta la interacción de atracción de los cationes y los aniones y la interacción de repulsión de los iones con carga del mismo signo, condicionadas a las fuerzas de Coulomb.

2.2.2 INTERACCION ION-DIPOLO EN LAS SOLUCIONES DE ELECTROLITOS.

La interacción ión-dipolo permite explicar desde el punto de vista físico la formación y estabilidad de las soluciones de electrolitos.

Son dos los mecanismos fundamentales de la formación de las soluciones de electrolitos:

- La energía indispensable para destruir la red cristalina, y
- La energía de solvatación, o sea, el aumento de energía debido a la interacción de los iones con el disolvente.

Si estas energías son del mismo orden, puede considerarse correcta la deducción de que se destruye la red cristalina de la sal a causa de la interacción ión-dipolo.

El modelo de M. Born para determinar la energía de

la red cristalina conduce a la siguiente formula:

$$\Delta G = N_A \cdot A \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4 \pi \epsilon_0 \gamma_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right] \text{-----} \quad (2.4)$$

donde: A = Constante de Madelung (Depende del tipo de red cristalina)

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23})

z_e = Carga Iónica

ϵ_0 = Constante dielectrica del vacío

(0.88542×10^{-11} F/m)

γ_0 = Distancia de equilibrio entre los iones en la red cristalina.

$n = 1 + 18r_0^4 / \beta A \cdot e_0^2$, donde β es el coeficiente de compresibilidad de cristal.

El modelo más sencillo para calcular la energía de solvatación es el propuesto por M. Born, basado en la suposición que dicha energía de unión deber ser igual a la diferencia entre su energía potencial en vacío y en solución. (39)

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 \cdot e_0^2}{8 \pi \epsilon_0 \cdot \gamma_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} \right] \text{-----} \quad (2.5)$$

Si empleamos la ecuación de Gibbs-Helmholtz. según la cual:

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dt} \text{-----} \quad (2.6)$$

De la ecuación no. 2.6 también se puede obtener la expresión para la entalpia de solvatación:

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 \cdot e_o^2}{8 \pi \epsilon_o r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \cdot \frac{d\epsilon}{dt} \right] \text{---(2.7)}$$

La ecuación no. 2.7, se denomina de Born-Bjerrum.

De acuerdo a la ecuación no. 2.5, la energía de hidratación calculados a partir del modelo de Born son bastante considerables y pueden asegurar hasta cierto grado la destrucción de la red cristalina durante la formación de soluciones de electrolitos. Tal es la deducción qualitativa más importante de la teoría de Born, la cual demuestra que la solvatación de los iones es la causa principal de la formación y estabilidad de las soluciones de electrolitos.

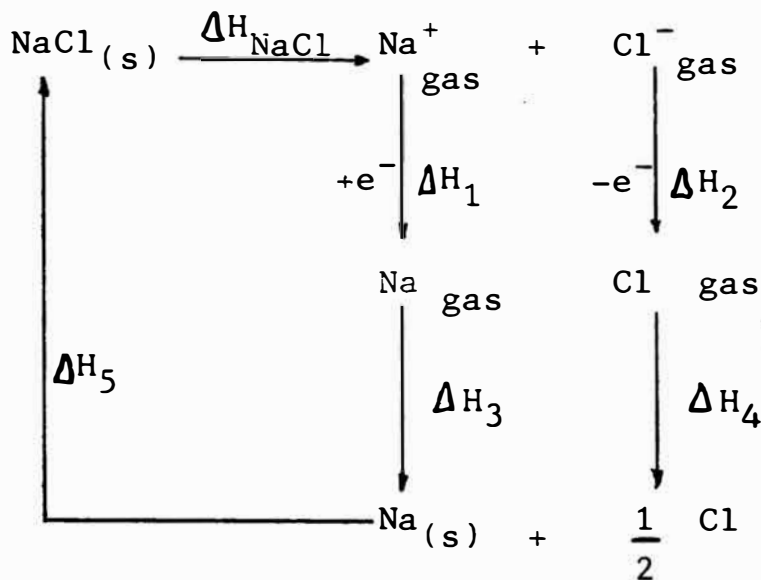
Así por ejemplo tenemos (ecuación no. 2.4):

$$\Delta G_{NaCl} = \frac{6.022 \times 10^{23} \times 1.747 (1.602 \times 10^{-19})^2}{4 \times 3.14 \times 0.8854 \times 10^{-11} (0.95+1.81) \times 10^{-10}} \times \left[1 - \frac{1}{7.5} \right] \cong 762 \text{ KJ/mol.}$$

y comparando para valorar la precisión de la fórmu la no. 2.4 con la variación de entalpia ΔH_{NaCl} durante la destrucción de la red cristalina de cloruro de sodio; la magnitud ΔH_{NaCl} puede determinarse con la ayuda del -

siguiente ciclo termodinámico:

$$\sum_i \Delta H_i = 0 \quad (\text{Ley de Hess})$$



$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -[\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5] = 772 \text{ KJ/mol}$$

como $T \Delta S_{\text{NaCl}} \cong 15 \text{ KJ/mol}$ (a 25°C), obtenemos:

$$\Delta G_{\text{NaCl}} \cong 757 \text{ KJ/mol}$$

lo cual se aproxima al valor calculado por la ecuación no.2.4. Los valores de las entalpias de solvatación experimentales y calculados según el modelo de Born para los cloruros de los metales alcalinos se comparan en la tabla siguiente:

TABLA No. 2.3

ΔH_s DURANTE LA HIDRATACION DE LOS CLORUROS DE
METALES ALCALINOS A 25°C

METODO DE CALCULO	ΔH_s KJ/mol				
	$L_i Cl$	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Mediante el ciclo termodinámico	-883	-768	-685	-664	-639
Según el modelo de Born.	-1549	-1120	-910	-857	-798

Los valores de ΔH de hidratación según Born exceden notablemente los experimentales, lo que indica el carácter bastante aproximado de las suposiciones en que se basa el modelo de Born.

Con el objeto de precisar la teoría de solvatación y no considerar la teoría continua (es decir el concepto del solvente como un medio continuo y homogéneo) y considerar la interacción entre los iones del electrolito y moléculas del solvente, era necesario tener a disposición los datos sobre la estructura y propiedades de la molécula del solvente y sobre las fuerzas responsables para los procesos de solvatación (interacción ión-solvente), con tal objeto se propusieron varios modelos tales como:

- Teoría de Webb
- Modelo de Arkel y de Boer
- Modelo de Ely y Evans
- Modelo de Bernal Fowler (1935)

La teoría de Bernal y Fowler⁽³⁹⁾ sobre los calores de hidratación es considerada la más aceptable, el cual considera la estructura casi-cristalina del agua. La naturaleza polar de la molécula de agua y su estructura triangular induce a cada molécula a ejercer un efecto orientado sobre sus vecinos más cercanos. El ángulo \angle H H en la molécula de agua es cercano al ángulo tetraédral y

por esta razón la estructura más probable del agua es uno tetraedral. El agua tiene una máxima densidad a 4°C y el descenso de la capacidad calorífica a 34.5°C , etc . La densidad del agua a una temperatura cercana al punto de hielo ($d_{\text{H}_2\text{O}}^{4^{\circ}\text{C}}$) es más alto que del hielo a una temperatura cercana al punto de fusión ($d_{[\text{H}_2\text{O}]}^{4^{\circ}\text{C}}$), siendo la razón

$$\frac{d_{\text{H}_2\text{O}}^{4^{\circ}\text{C}}}{d_{[\text{H}_2\text{O}]}^{4^{\circ}\text{C}}} = 1.1$$

Análisis con Rayos-X y otras técnicas indican que a una presión ambiental y temperatura cercana al hielo - una estructura casi-cristalina similar a la estructura - de la tridimita predomina.

Con el incremento de la temperatura la estructura - de la tridimita es substituido por uno irregular análogo a la estructura del cuarzo el cual tiene una mayor densidad que la tridimita.

La máxima densidad del agua a 4°C es atribuída al efecto simultáneo asociado a la transformación de tridimita a cuarzo y la expansión térmica.

La idea de la importancia de la estructura casi - cristalina del agua sugerida por Bernal y Fowler fué a

plicado por ellos y luego por otros investigadores para el cálculo del calor de hidratación.

2.2.3 INTERACCION ION-ION EN LAS SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Para describir la interacción ión-ión es necesario conocer la distribución de los iones en la solución y la naturaleza de las fuerzas que actúan sobre ellas. Por cuanto los iones y los dipolos del disolvente se encuentran en movimiento caótico, y los primeros pueden formar compuestos asociados, complejos y moléculas no disociadas, en general el problema de como se encuentran distribuidos los iones en la solución es sumamente complicado⁽¹⁹⁾.

P. Dedye y E. Huckel presentaron en 1923 un modelo desarrollado matemáticamente sin considerar parámetros empíricos, basados en la ecuación de Poisson, para el coeficiente de actividad de un ión aislado, obteniendo la siguiente relación:

$$\ln \gamma_i = - \frac{z_i^2 e_o^2}{8\pi (\epsilon \epsilon_o KT)^{3/2}} \sqrt{2 \times 10^3 N_A x I} \quad \text{-----(2.8)}$$

donde I es la fuerza iónica de la solución, que se determina por la correlación:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad \text{-----} \quad (2.9)$$

donde K= constante de Boltzman (1.3806×10^{-23} J/grad)

C_i = concentración analítica del ión i

$\epsilon, \epsilon_0, N_A$ han sido definidos anteriormente.

La ecuación principal de la teoría de Debye-Huckel - (relación no. 2.8) se obtuvo considerando lo siguiente:

- No tiene en cuenta la variación de la constante - dielectrica de la solución comparada con la del disolvente. En realidad la magnitud ϵ disminuye, ya que los dipolos del disolvente se orientan se gún el campo formado por los iones (efecto de sat uración dielectrica). En soluciones diluídas ese e fecto puede despreciar, ya que la parte de disol vente ligada a los iones es pequeña comparada con el total del mismo.
- La carga de los iones es supuesta difusa (continua) en la atmósfera iónica, se verifica bajo la condi ción que se desprecie el volúmen propio de los io nes, osea, en soluciones bastante diluidas. Sólo en estas condiciones es válida la ecuación de Poi sson. La primera aproximación de la teoría de Debye Huckel (ecuación no.2.8) es válida para solucio nes acuosas de electrolito uni-valente a 25°C si su concentración es ≤ 0.01 mol/et.

Dicha teoría considera sólo la interacción ión-

ión de Coulomb e ignora otros tipos de interacción (por ejemplo: ión-dipolo, la formación de asociados, complejos, etc)

2.2.4 CONCENTRACION Y ACTIVIDAD

Es importante recordar siempre que las constantes de las reacciones son verdaderas magnitudes termodinámicas relacionadas con la energía libre de reacción. Para utilizar constantes termodinámicas sería preciso sustituir en la Ley de acción de masas y expresiones relacionadas (producto de solubilidad, ecuación de Nernst, etc.) concentraciones por actividades. En las soluciones diluidas el error cometido al utilizar concentraciones es pequeño y en algunos casos despreciable, sobre todo si se tiene en cuenta que el error con que se conocen las constantes termodinámicas es, en el mejor de los casos, del orden de algunas unidades por ciento y en otros alcanza hasta el 10%⁽⁴⁹⁾.

La actividad está relacionada con la concentración por la igualdad:

$$a = \gamma \cdot C \text{ ----- (2.10)}$$

donde γ es el denominado factor de actividad (ó coeficiente de actividad). C es la concentración.

Para una disolución de molalidad m, el número de

moles de soluto es m , mientras que el número de moles de disolvente es $1000/M_1$ donde M_1 es el peso molecular del disolvente. La fracción molar N del soluto es entonces igual a:

$$m / \left(m + \frac{1000}{M_1} \right)$$

Por otro lado, para una disolución de molaridad C el número de moles de soluto es C , y el número de moles de disolvente es $(1000 \rho - CM_2)/M_1$, donde ρ es la densidad de la disolución y M_2 es el peso molecular del soluto. La fracción molar del soluto referida a molaridades es así:

$C / [c + (1000 \rho - cM_2) / M_1]$. Una ordenación de estos resultados da:

$$N = \frac{mM_1}{mM_1 + 1000} = \frac{cM_1}{c(M_1 - M_2) + 1000} \quad (2.11)$$

de la determinación de C y m se deduce:

$$c = \frac{m \cdot \rho}{1 + 0,001 mM_2} \quad (2.12)$$

donde M_2 es el peso molecular del soluto y ρ es la densidad de la disolución.

De la ecuación 2.11, se deduce que cuando $C \rightarrow 0$ la relación $c/m \rightarrow \rho_0$, donde ρ_0 es la densidad del disolvente puro, la relación no.2.11, se reduce a:

$$N^* = \frac{m^* M_1}{1000} = \frac{c^* M_1}{1000 \rho_0} \quad (2.13)$$

donde N^* , m^* y C^* corresponden a una disolución muy diluída. De las relaciones 2.11 y 2.13 se encuentra que:

$$\gamma_N = \gamma_m \cdot (1 + 0.001 m M_1) = \gamma_c \cdot \frac{\rho + 0.001 c (M_1 - M_2)}{\rho_0} \quad (2.14)$$

que da la relación entre los tres coeficientes de actividad en donde resulta evidente que en disoluciones diluídas, por ejemplo cuando C y m son menores de 0.1 aproximadamente los valores de γ_N , γ_m y γ_c son casi idénticos.

Cabe mencionar que los tres coeficientes de actividad mencionados anteriormente es producto de la elección de tres estados tipo es decir, basado en composiciones - expresadas en fracciones molares, en molalidades y molaridades respectivamente, es conveniente indicar además que las actividades de un constituyente dado de dos fases en equilibrio son iguales cuando se refieren al mismo estado tipo. Sin embargo, cuando para las dos fases se eligen estados tipo diferentes, las actividades no

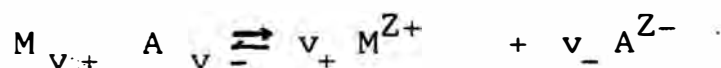
son iguales, aunque los potenciales químicos deban ser idénticos.

En vista que las composiciones expresadas en términos de molalidades y molaridades son más frecuentes, de la relación 2.14, se deduce:

$$\gamma_m = \gamma_c \cdot \frac{f - 0.001 \cdot c \cdot M_2}{f_0} \quad (2.15)$$

2.2.5 ACTIVIDADES MEDIAS DE ELECTROLITOS

Considerando un electrolito representado por la fórmula $M_{v_+} A_{v_-}$ que se ioniza en disolución dando el número v_+ de iones positivos M^{Z+} , de valencia Z_+ , y v_- iones negativos A^{Z-} , de valencia Z_- así:



Los potenciales químicos de cada uno de esos iones vienen dados por las ecuaciones generales:

$$u_+ = u_+^0 + RT \ln a_+ \quad \text{y} \quad u_- = u_-^0 + RT \ln a_- \quad (2.16)$$

donde u_+ y u_- son los potenciales químicos, y a_+ y a_- las actividades de los iones M^{Z+} y A^{Z-} , respectivamente-

en la disolución dada.

El potencial químico del electrolito en conjunto, re presentado por u_2 viene dado por:

$$u_2 = u_2^0 + RT \ln a_2 \text{ ----- (2.17)}$$

donde a_2 es la actividad del soluto.

Para un electrolito fuerte el potencial químico u_2 se puede tomar como igual a la suma de los potenciales químicos de los iones constituyentes; así:

$$u_2 = v_+ u_+ + v_- u_- \text{ ----- (2.18)}$$

Análogamente se puede elegir el estado tipo del e lectrolito fuerte como conjunto, de manera que su potencial químico u_2^0 en dicho estado sea igual a la suma de los potenciales químicos de los iones en sus respectivos estados tipos; de donde:

$$u_2^0 = v_+ u_+^0 + v_- u_-^0 \text{ ----- (2.19)}$$

Sustituyendo en la ecuación 2.18 los valores de u_+ , u_- y u_2 dados por las relaciones 2.16 y 2.17, tenemos

$$v_+ RT \ln a_+ + v_- RT \ln a_- = RT \ln a_2$$

$$a_2 = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad \text{-----} \quad (2.20)$$

Esta relación se emplea frecuentemente⁽³⁵⁾ para definir la actividad a_2 de un electrolito fuerte en función de las actividades de los iones constituyentes.

Si el número total de iones producidos por una molécula de un electrolito, esto es, $v_+ + v_-$, se representa por v , la actividad iónica media a_{\pm} del electrolito se define por:

$$a_{\pm} = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad \text{-----} \quad (2.21)$$

y de la ecuación (2.20)

$$a_2 = a_{\pm}^v \quad \text{-----} \quad (2.22)$$

La actividad de cada ión se puede escribir como el producto de su coeficiente de actividad γ por su concentración; si esta última se expresa en molalidades m , se deduce que:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+ \quad \text{y} \quad a_- = \gamma_- \cdot m_-$$

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \quad \text{y} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-} \quad \text{-----} \quad (2.23)$$

El coeficiente de actividad iónica media, γ_{\pm} del electrolito, dado por:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \quad (2.24)$$

se podrá representar del siguiente modo:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \frac{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}} = \frac{a_{\pm}^{\nu}}{m_{\pm}^{\nu}}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (2.25)$$

donde m_{\pm} molalidad iónica media del electrolito; se define por:

$$m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \quad (2.26)$$

considerando un electrolito fuerte completamente ionizado, se deduce lo siguiente:

$$m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} = m^{\nu} (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) \quad (2.27)$$

donde m representa la molalidad real del soluto.

Las relaciones entre los coeficientes de actividad-iónica media de un electrolito fuerte suponiendo completamente ionizado, es:

$$\gamma_N = \gamma_m (1 + 0.001 \nu \cdot m \cdot M_1) = \gamma_c \cdot \frac{\rho + 0.001c(M_1 - M_2)}{\rho_0}$$

de donde: $\gamma_m = \gamma_c \frac{\rho - 0.001 \cdot c \cdot M_2}{\rho_0}$ ----- (2.28)

donde m es la molalidad y C la molaridad del electrolito; M_1 y M_2 son los pesos moleculares del disolvente y del soluto respectivamente.

2.2.6 SOLUCIONES DILUIDAS DE ELECTROLITOS

La Fuerza Iónica

El concepto de la fuerza iónica fue presentado por Lewis G.N. y Randall M. ⁽⁴¹⁾ en 1921. Esta propiedad de se em pe ña un papel importante en la teoría de los electro litos, representada por I , se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (2.29)$$

donde C_i representa la concentración iónica real y Z_i es su valencia, efectuándose la suma para todos los iones -

presentes en la disolución.

Al calcular la fuerza iónica es necesario utilizar la concentración real de los iones, debiéndose tener en cuenta, especialmente en los electrolitos débiles, donde la disolución es incompleta.

En disoluciones diluidas el coeficiente de actividad de un electrolito fuerte dado es el mismo en todas las disoluciones de la misma fuerza iónica, aunque ello pueda ser causado por la presencia de otras sales; esta generalización no es válida al aumentar la concentración especialmente si se tiene la presencia de iones de elevada valencia.

TEORIA DE DEBYE-HUCKEL

En el ítem no.2.2.3 se presentó la ecuación para el coeficiente de actividad, obtenido por consideraciones teóricas (ecuación no.2.8). Reemplazando las constantes por sus valores numéricos, se obtiene:

$$\text{Log } \gamma_i = A_\gamma Z_i^2 \sqrt{I} \quad (2.30)$$

donde A_γ es una constante para el disolvente a la temperatura especificada. Así para una solución acuosa, $A_\gamma = 0.511$ a 25°C

En vista que no es factible la determinación experi

mental de γ_i de una especie iónica aislada, por cuanto los métodos existentes para su cálculo (tales como a partir de coeficientes osmóticos, medidas de F.E.M., solubilidad, etc) predicen el valor medio para los dos iones de un electrolito en particular, entonces, es preciso deducir de la ecuación no.2.30 una relación para el coeficiente de actividad iónica media, γ_{\pm} ;

De la relación no.2.24, tomando logaritmos:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \text{Log } \gamma_+ + \nu_- \text{Log } \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} \quad (2.31)$$

y de la relación 2.30:

$$\begin{aligned} \text{Log } \gamma_+ &= -A z_+^2 \sqrt{I} \\ \text{Log } \gamma_- &= -A z_-^2 \sqrt{I} \end{aligned}$$

aplicando la relación de electro neutralidad

$$\nu_+ \cdot z_+ = \nu_- \cdot z_-$$

donde las valencias z_+ y z_- son números sin incluir el signo, de la relación 2.31, tenemos:

$$\begin{aligned} \text{Log } \gamma_{\pm} &= -A z_+ \cdot z_- \sqrt{I} \\ \text{Log } \gamma_{\pm} &= -0.509 z_+ \cdot z_- \sqrt{I} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Las diversas formas de la ecuación No.2.32, que se

conoce como la "ley límite" de Debye-Huckel, expresa la variación del coeficiente de actividad iónica media de un soluto con la fuerza iónica del medio.

Según la ecuación no.2.32, el coeficiente de actividad debería disminuir uniformemente al aumentar la fuerza-iónica, pero en cambio los valores reales de γ_{\pm} pasan por un mínimo y luego aumentan (Ver figura No.2.1)

La "Ley Límite" derivado de aproximaciones y hipótesis realizados en su deducción son rigurosamente aplicables únicamente para disoluciones muy diluidas.

En un medio muy concentrado de cualquier electrolito e incluso en sistemas multi-iones (electrolitos diferentes), cada caso merece un tratamiento particular y las propiedades son a veces muy diferentes de las que se pueden predecir. En realidad se trata de un disolvente - de propiedades diferentes al agua, particularmente de constante dielectrica inferior⁽¹⁸⁾. Se pueden definir entonces nuevas constantes correspondientes a dicho disolvente.

2.2.7 ELECTROLITOS FUERTES EN SOLUCIONES DE ELEVADA FUERZA IONICA

Actualmente se siguen emprendiéndose múltiples in

tentos de deducir las correlaciones cuantitativas para propiedades termodinámicas de soluciones que abarquen un intervalo más amplio de concentraciones que la teoría clásica de Debye - Huckel.

Científicos, ingenieros e hidrometalurgistas frecuentemente requiere valores razonablemente exactos de propiedades termodinámicas de soluciones acuosas. El problema es particularmente agudo cuando no se tienen valores medidos para una solución particular de un electrolito, o cuando se encuentre en un sistema de elevada fuerza iónica en interacción con otros iones (sistemas multiiones).

Los coeficientes de actividad de electrolitos fuertes en soluciones acuosas ha sido últimamente correlacionados gráficamente por H.P. Meissner⁽⁴³⁾ (1972) utilizando datos de Robinson y Stoke⁽⁵⁴⁾ (1965), Harned y Owen (1958)⁽³⁰⁾ y Wu y Hamer (1969). En los materiales de referencia también se considera a Akerlof y Thomas (1934)⁽²⁾.

Las gráficas presentadas por Pitzer K.S. y Brewer (1961) y la revisión de la obra "Thermodynamics" de Lewis G.N. y Randall M. sugirieron a Leroy A. Bromley⁽¹³⁾ establecer la siguiente ecuación empírica para proveer un buen ajuste para muchos de los datos sobre sales fuertes ionizadas:

$$\text{Log } \gamma_{\pm}^{\circ} = \frac{-A_{\gamma} |Z_{+} \cdot Z_{-}| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(B - B) \cdot I}{(1 + aI)^n} + B \cdot I + C \cdot I^2 \quad (2.33)$$

donde : A_{γ} = constante de Debye - Huckel para el coeficiente de actividad ($0.511 \text{ Kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, a 25°C).

Algunas determinaciones indicaron que el valor óptimo de n fué 2. Con los datos preparados por Robinson y Stokes (1968)⁽³⁵⁾ y Wu y Hamer (1969) se determinó ρ para cada tipo de valencia de la sal a 25°C . Excepto para valen cias del tipo 3 - 1 (por ejemplo LiCl_3), 4-1, y 1-3 el cual da valores de ρ de 1.4, 1.6 y 1.4 respectivamente, to dos los otros tipos incluyendo 1-1, 2-1, 1-2, 2-2, 3-2 y 1-4 reportaron $\rho = 1.0 \pm 0.2$.

El ajuste de todos los tipos para $\rho = 1.0$ fué razonablemente satisfactorio.

El valor de ρ demostró también su independencia - de la temperatura por su aplicación para los datos de NaCl de 0 a 100°C .

El valor de "a" (constante de la ecuación no.2.33)- tiende hacia la unidad pero parece mantener la siguiente relación:

$$a \cdot |Z_{+} \cdot Z_{-}| \cong 1.5$$

donde $|Z_+ \cdot Z_-|$ indica el valor absoluto del producto de las valencias del catión y del anión.

El valor de C (constante arbitraria) fue establecido para poder sostener relaciones no consistentes para cualquier valor de B, y los valores individuales de C toma la forma de la curva de distribución de probabilidad casi normal alrededor de $C = 0$, por tal efecto hasta una fuerza iónica de seis se le asignó el valor de cero.

Se estableció una relación entre B_0 y B a 25°C para depender sobre $|Z_+ \cdot Z_-|$ como sigue:

$$\frac{B_0 - B}{|Z_+ \cdot Z_-|} = 0.06 + 0.6 B \quad (2.34)$$

y también se comprobó su independencia de la temperatura en el rango de 0 a 100°C .

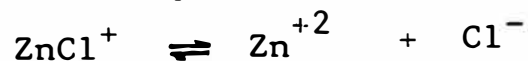
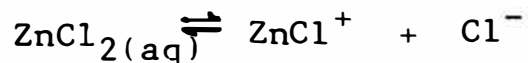
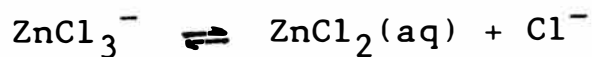
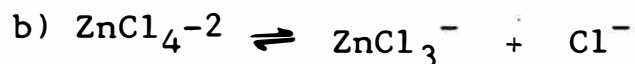
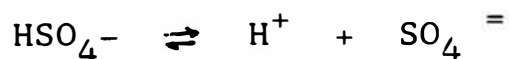
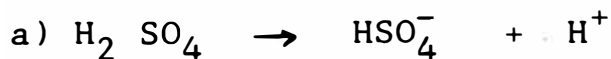
Para la determinación de las constantes tales como f , a, B, B_0 , C y las relaciones empíricas mostradas arriba, se obtuvieron también en forma independiente por numerosas pruebas individuales, utilizando datos de coeficiente osmótico, entalpías de solución, capacidad calorífica además de las pruebas utilizando coeficientes de actividad, obteniéndose un razonable ajuste en todos los casos.

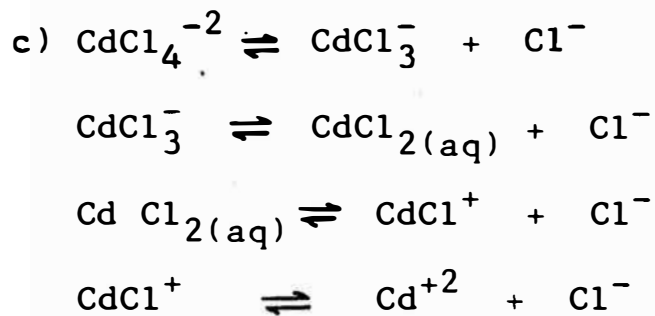
Con las constantes empíricas simples, la ecuación final para el coeficiente de actividad de este modo llega a ser:

$$\log \gamma_{\pm}^{\circ} = \frac{-A_8 |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6B) |Z_+ Z_-| \cdot I}{(1 + \frac{1.5}{|Z_+ \cdot Z_-|} \cdot I)^2} + B \cdot I. \quad (2.35)$$

Una lista completa de valores ajustados de B a 25°C con la tendencia de ρ igual a 1, determinado por el método de los mínimos cuadrados hasta para una fuerza iónica de seis es mostrado en la tabla no.2.5

La ecuación no.2.35 es satisfactoria para todas las sales fuertes (casi completamente ionizadas). Ejemplos para el cual esto no es satisfactorio incluye los sulfatos de los metales bivalentes, ácido sulfurico y los haluros de zinc y cadmio debido a la asociación fuerte del ión (Davies C.W., 1962 - ref.no.20)





El error máximo promedio en el coeficiente de actividad para cada sal con datos hasta $I = 6$ es 5,1% excluyendo las sales arriba mencionadas.

NUEVAS RELACIONES DE γ_{\pm}°

Considerando $\Gamma_{\pm}^{\circ} = \gamma_{\pm}^{\circ} \cdot |z_+ \cdot z_-|^{-1/2}$; a la temperatura de 25°C, la ecuación no.2.35 puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
 \text{Log } \Gamma_{\pm}^{\circ} &= \frac{-0.511 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6B) \cdot I}{\left(1 + \frac{1.5 \cdot I}{|z_+ \cdot z_-|}\right)^2} + \\
 &\quad \frac{B}{|z_+ \cdot z_-|} \cdot I \quad \text{-----} \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

donde Γ_{\pm}° es denominado "coeficiente de actividad reducida", y el superíndice "o" significa que se trata del electrolito individual puro en solución acuosa.

Los valores de "B" se establecen en la tabla no.2.5 pueden ser calculados a partir de los valores de la tabla no.2.6. Estos últimos serán utilizados únicamente -

cuando no es posible utilizar la tabla no.2.5.

CORRELACION DE LOS VALORES B

Leroy A. Bromley (1972)⁽¹⁵⁾, mostró que los valores de B podría ser aproximado como la suma de valores " B_i " de los iones individuales, del siguiente modo:

$$B_{\text{sal}} = B_{\text{cation}}^+ + B_{\text{anion}}^- + \rho_{\text{cation}}^+ \cdot \rho_{\text{anion}}^- \quad (2.37)$$

donde los valores B y ρ para cada ión se determinó experimentalmente y se estableció ser una buena aproximación para B cuando estaba comprendido en el rango de -0.48 a +0.23

Según sus análisis infirió que los valores B de los iones individuales para los metales alcalinos, alcalinos térreos, metales de transición, tierras raras, así como los haluros y los aniones alifáticos monobásicos estaría relacionado con la entropía de los iones acuosos dentro de cada grupo. Así también menciona que los valores individuales de ρ para los aniones tiene cierto paralelismo a las afinidades del protón para estos iones. Así el hidróxido, fluoruro, acetato y los aniones de ácidos débiles tienen valores de ρ negativos mientras que aquellos de ácidos fuertes tiende a tener valores positivos.

La variación de los valores de ρ para los cationes

es considerablemente menor que para los aniones y excepto para los metales alcalinos pesados y (NH_4^+ , y Tl^{+4}) - quien tiende cercanamente a cero para pequeños valores - negativos de ρ , la mayor parte tienen valores dentro de $+0.2 \pm 0.1$ (los valores en paréntesis han sido estima dos).

El error promedio en el cálculo de los valores B es 0.0092 para 114 sales -(esto no incluye 29 y 19 sales in dividuales y dobles respectivamente, estimados).

Si se omiten seis valores pésimos, 5 de los cuales tienen datos muy limitados a saber TlCl , TlNO_3 , KClO_4 , - NH_4Br , NH_4NO_3 y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, el error promedio es reducido a 0.006

PRECAUCION

La aplicación de la correlación deducida anteriormente - (ecuación no.2.36) esta afecto a un posible error en el cálculo del coeficiente de actividad del orden de 10%, pa ra la fuerza iónica, I, hasta 6.

Los valores "B" de los iones individuales están pro puestos a ser aplicables solamente para sales fuertes y no es admitido su cálculo en asociaciones químicas ión- ión fuertes, tales como ácido acético o yoduro de cadmio.

La correlación no parece ser favorable para compuestos de talio y amonio y es algo errático con nitratos, - probablemente por su incompleta ionización.

SOLUCIONES DE SALES MULTICOMPONENTES

Para el caso de un electrolito en solución acuosa compuesto únicamente por una sal "12" (1:cación, 2:anión) a una concentración tal que ocasione la fuerza iónica de la solución: I, se define γ_{12}° , como el coeficiente de actividad de dicha sal.

$$\text{Log } \gamma_{12}^{\circ} = - \frac{A \gamma |Z_1 \cdot Z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \dot{B}_{12} \cdot I \quad (2.38)$$

donde \dot{B}_{12} es definido por la relación:

$$\dot{B}_{12} \cong \frac{(0.06 + 0.6B) |Z_1 \cdot Z_2| \cdot I + B \cdot I}{(1 + 1.5 \sqrt{I})^2 |Z_1 \cdot Z_2|} \quad (2.39)$$

Relacionando las interacciones existentes con otros iones, tenemos:

$$F_1 = \dot{B}_{12} \cdot \bar{Z}_{12}^2 \cdot m_2 + \dot{B}_{14} \cdot \bar{Z}_{14}^2 \cdot m_4 + \text{-----} \quad (2.40)$$

$$F_2 = \dot{B}_{12} \cdot \bar{Z}_{12}^2 \cdot m_1 + \dot{B}_{32} \cdot \bar{Z}_{32}^2 \cdot m_3 + \text{-----} \quad (2.41)$$

donde $\bar{z}_{12} = \frac{z_1 + z_2}{2}$, y el valor de los números de carga son considerados en su valor absoluto.

En una solución multicomponente, el coeficiente de actividad de una sal "12" en particular, se define:

$$\text{Log } \gamma_{12} = - \frac{A_x |z_1 \cdot z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{v_1 F_1}{v} + \frac{v_2 F_2}{v} \quad (2.42)$$

donde v_1 y v_2 son los coeficientes estequiométricos de la sal "12", y por la relación de electroneutralidad del electrolito ($v_1 \cdot z_1 + v_2 \cdot z_2 = 0$) tenemos:

$$\text{Log } \gamma_{12} = - \frac{A_x |z_1 \cdot z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_1 \cdot z_2|}{z_1 + z_2} \left[\frac{F_1}{z_1} + \frac{F_2}{z_2} \right] \quad (2.43)$$

y para una sal compleja de v iones en la solución:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = - \frac{A_x \cdot \frac{\sum v_i z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{v}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{\sum v_i \cdot F_i}{v} \quad (2.44)$$

donde $v = \sum v_i$

Aunque numerosos otros iones pueden estar presentes, los iones "i" se refieren únicamente para aquellos en la solución, quienes se originan de la sal cuyo coeficiente de actividad es deseado.

Los valores de B pueden ser eliminados y el valor de F expresado en términos de valores de γ^0 , luego las ecuaciones 2.40 y 2.41 para F_1 y F_2 pueden ser escritas⁽¹³⁾:

$$F_1 = Y_{21} \text{Log } \gamma_{12}^0 + Y_{41} \text{Log } \gamma_{14}^0 + \frac{A \gamma \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

$$\left[z_1 z_2 Y_{21} + z_1 z_4 Y_{41} + \text{-----} \right] \dots \dots \dots (2.45)$$

$$F_2 = X_{12} \text{Log } \gamma_{12}^0 + X_{32} \text{Log } \gamma_{32}^0 + \text{-----}$$

$$\frac{A \gamma \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \left[z_1 z_2 X_{12} + z_3 z_2 X_{32} + \text{-----} \right] \dots \dots \dots (2.46)$$

Donde:

$$Y_{21} = \frac{\bar{z}_{12}^2 \cdot m_2}{I} = \left[\frac{z_1 + z_2}{2} \right]^2 \cdot \frac{m_2}{I}$$

$$Y_{41} = \frac{\bar{z}_{14}^2 \cdot m_4}{I}$$

$$X_{12} = \frac{\bar{z}_{12}^2 \cdot m_1}{I} \qquad X_{32} = \frac{\bar{z}_{32}^2 \cdot m_3}{I}$$

Charles L. Kusik y H.P. Meissner (1975)⁽³⁸⁾, proponen que el coeficiente de actividad reducida (definido como: $\Gamma_{12} = \gamma_{12}^{1/|z_1 \cdot z_2|}$ de un electrolito en particular "12" en una solución multicomponente acuoso de fuerza iónica total: I) puede ser estimado a partir de valores, Γ° , del electrolito individual puro en solución acuosa presentes en la mezcla, considerados a la fuerza iónica y temperatura de la mezcla. Meissner y Tester (1972)⁽⁴⁵⁾, relacionaron el coeficiente de actividad reducida de electrolitos típicos individuales en solución acuosa a 25°C con la fuerza iónica, para luego plasmarlo gráficamente, mostrada en la figura no.2.2, hasta para I (fuerza iónica) de 20.

Recientemente las relaciones obtenidas de la figura no.2.2 han demostrado ser aplicables para ácidos polibásicos y sus sales tales como H_3PO_4 , KH_2AsO_4 , etc, aunque el ácido sulfúrico parece ser una excepción se sugiere que es más conveniente utilizar sus valores tabulados.

Para utilizar la figura 2.2, es necesario conocer para una fuerza iónica dada por lo menos un valor de $\log \Gamma^\circ$ del electrolito en cuestión, a falta de valores experimentales, Γ° , puede ser estimado a partir de datos sobre presiones de vapor mínimas de soluciones acuosas del electrolito⁽⁴³⁾, en caso de ausencia de todo tipo de datos, Γ° , puede ser predecido por el método de

Meissner y Tester (1972)⁽⁴⁵⁾, o por el método de Bromley (1973)⁽¹³⁾.

Considerando el sistema de sales multicomponentes, particularmente para el caso simple de soluciones que no involucran más que dos cationes y dos aniones, identificándose cuatro posibles combinaciones del ión; las ecuaciones semiempíricas presentadas son:

$$\text{Log } \Gamma_{12} = 0.5 [X_1 \text{Log} \Gamma_{12}^{\circ} + Y_2 \text{Log} \Gamma_{12}^{\circ} + X_3 \text{Log} \Gamma_{32}^{\circ} + Y_4 \text{Log} \Gamma_{14}^{\circ}] \quad (2.47)$$

$$\text{Log } \Gamma_{32} = 0.5 [X_1 \text{Log} \Gamma_{12}^{\circ} + Y_2 \text{Log} \Gamma_{32}^{\circ} + X_3 \text{Log} \Gamma_{32}^{\circ} + Y_4 \text{Log} \Gamma_{34}^{\circ}] \quad (2.48)$$

$$\text{Log } \Gamma_{14} = 0.5 [X_1 \text{Log} \Gamma_{14}^{\circ} + Y_2 \text{Log} \Gamma_{12}^{\circ} + X_3 \text{Log} \Gamma_{34}^{\circ} + Y_4 \text{Log} \Gamma_{14}^{\circ}] \quad (2.49)$$

$$\text{Log } \Gamma_{34} = 0.5 [X_1 \text{Log} \Gamma_{14}^{\circ} + Y_2 \text{Log} \Gamma_{32}^{\circ} + X_3 \text{Log} \Gamma_{34}^{\circ} + Y_4 \text{Log} \Gamma_{34}^{\circ}] \quad (2.50)$$

donde X e Y son las fracciones de fuerza iónica defi
nidos como:

$$X = \text{fracción catiónica, } I_1 / I_c \text{ ó } I_3 / I_c$$

$$Y = \text{fracción aniónica, } I_2 / I_a \text{ ó } I_4 / I_a$$

Estas ecuaciones también aplicables a temperaturas-
de hasta 100°C, son fácilmente extendibles para sistemas
conteniendo más de cuatro iones.

Como ilustración, consideremos un sistema de tres
iones, a 25°C, saturado con NaNO₃, el cual contiene
Ca(NO₃)₂: 5.27 m, y NaNO₃: 5.3 m.

Por definición resulta que la fuerza iónica total,
es I = 21.11.

Designando Ca⁺², NO₃⁻, y Na⁺ como iones 1, 2 y 3 -
respectivamente, tenemos que:

$$X_1 = \frac{0.5 [5.27 \times (+2)^2]}{0.5 [5.27 (2)^2 + 5.3(1)^2]} \approx 0.8$$

$$Y_2 = 1.0 \quad \text{y} \quad X_3 = 0.2$$

mientras que Y₄ es obviamente cero en este caso. Substi
tuyendo en la ecuación no.2.48, tenemos:

$$\begin{aligned} \text{Log } \Gamma_{\text{NaNO}_3} = \text{Log } f_{32} &= 0.5 [0.8 \times 0.01939 + 1 \times (-0.6888) + 0.2 \times (-0.6888)] \\ &= -0.4055 \Rightarrow \Gamma_{\text{NaNO}_3} = 0.393 \end{aligned}$$

versus un valor de 0.38 calculado a partir del producto de solubilidad.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Estudios sobre el efecto de la temperatura en el coeficiente de actividad de soluciones de electrolitos, han sido realizados por H.P. Meissner⁽⁴⁵⁾, C.L. Kusik, Jefferson W. Tester y Leroy A. Bromley⁽¹³⁾.

Los dos primeros determinan de manera experimental y lo muestran gráficamente, una relación generalizada, a la temperatura de 25°C, entre el parámetro Γ° , denominado por ellos "coeficiente de actividad reducida" $\Gamma^{\circ} = \gamma_{\pm}^{\circ 1/|z_1 z_2|}$ y la fuerza iónica de la solución, I , (ver figura no.2.2) y afirman que la curva completa para cualquier electrolito fuerte puede ser predecido por medio de esta figura a partir de un valor de Γ° a 25°C - válido para $I = 2$ ó mas alto.

La figura 2.2 solamente puede ser utilizada para predecir valores de γ_{\pm}° para cualquier electrolito fuerte en solución acuosa dentro del rango de temperatura de 0 a 100°C, esto último debido a que una familia de curvas similar a la figura 2.2 podría probablemente ser diseñado para el rango de temperatura mencionado.

De acuerdo a la figura no.2.2 sostienen que un cam

bio de temperatura desde el punto de hielo hasta el pun to de ebullición no tiene efecto sobre el valor de γ_{\pm}° a cualquier fuerza iónica para soluciones de electrolitos que representen la línea a trazos (curva punteada) - ver figura no.2.2.

Para los sistemas cuya curva a 25°C de $\text{Log } \Gamma^{\circ}$ vs I se sitúa arriba o bajo de la curva punteada en la figura 2.2, un cambio en la temperatura, a I constante, en el rango desde 0°C hasta 150°C causará una desviación en Γ° . Para sistemas cuya curva se sitúa arriba de la curva punteada en la figura 2.2, un incremento en la temperatura - siempre resultará en una disminución en Γ° . Para sistemas con curvas bajo esta curva punteada, un incremento - en la temperatura causa un incremento en Γ° .

En vista que la curva isotérmica de un electrolito - dado a 25°C no necesariamente coincide con aquel a otra diferente temperatura, y que únicamente aquellos puntos los cuales se ubican sobre la línea a trazos de la figu ra no.2.2 (ó denominado línea de referencia) designado - por el subscrito "ref" están relativamente inafectados - por la temperatura (para tales puntos $(\partial \text{Log } \Gamma_{\text{ref}}^{\circ} / \partial T)_I$ es obviamente cero), el efecto de la temperatura sobre - $\text{Log } \Gamma_T^{\circ}$, puede ser estimada hasta para una fuerza ióni - ca de 20 por la siguiente relación⁽⁴⁴⁾:

$$\text{Log } \Gamma_T^{\circ} = (1.125 - 0.005t) \text{Log } \Gamma_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} - (0.125 - 0.005t) \cdot \text{Log } \Gamma_{\text{ref}}^{\circ} \quad (2.51)$$

donde $\text{Log } \Gamma_T^{\circ}$, $\text{Log } \Gamma_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ y $\text{Log } \Gamma_{\text{ref}}^{\circ}$ están todos a la fuerza iónica (valor) en cuestión mientras la temperatura de la solución " t " es en $^{\circ}\text{C}$.

Para ilustrar la aplicación de la ecuación No. 2.51: cuando I es 16, el valor de $\text{Log } \Gamma$ para el HCl es reportado por Harned y Owen (1958) a ser 1.6179 a 25°C . A partir de la línea quebrada de la figura No.2.2, $\text{Log } \Gamma_{\text{ref}}^{\circ}$ es 0.18 cuando I es 16. Substituyendo dentro de la ecuación No. 2.51 y resolviendo para la temperatura de 50°C , $\text{Log } \Gamma_{50}^{\circ}$ es fijado a ser 1.39 comparado con el valor 1.373 determinado experimentalmente por Harned y Owen's- (30) a las mismas condiciones.

Este método de estimar valores de Γ° , se aplicará únicamente en la ausencia de valores experimentales.

Leroy A. Bromley (1970) y Likke (1972) también formularon relaciones para la variación de B (correspondiente a la ecuación 2.35) con la temperatura aunque no indicaron el método de calcular sus constantes:

$$B = B^{\circ} \ln \left(\frac{T-243}{T} \right) + \frac{B_1}{T} + B_2 + B_3 \ln T \quad (2.52)$$

$$\text{ó } B = \frac{B^{\circ}}{T - 230} + \frac{B_1}{T} + B_2 + B_3 \ln T \quad (2.53)$$

donde " T " es la temperatura absoluta del sistema en cuestión ($^{\circ}\text{K}$), y B° , B_1 , B_2 y B_3 son constantes a determinar.

EFECTO DE LA ASOCIACIÓN DE IONES

La asociación fuerte del ión ocurre únicamente en algunas sales tales como los sulfatos de metales bivalentes, haluros de cadmio, etc, esto no es apreciable en muchos electrolitos denominados sales "fuertes" tales como nitrato de plata, nitrato de potasio y hidroxido de litio (Davies 1962),⁽²⁰⁾. Bromley L.A.⁽¹³⁾ propone una correlación semiempírica para concentraciones bajas (0.01 m), considerando que únicamente un producto de asociación ión-ión es importante, por ejemplo $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$, CdCl^+ etc.

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = [\text{Ecuación N}^{\circ} 2.35] - \frac{2m(v-1)}{2303K.v} \quad (2.54)$$

donde K es la constante de disociación para el ión asociado. Ello es aplicado para concentraciones bajas aunque

la corrección puede ser mayor.

Para altas concentraciones sugiere aplicar dos co
rrelaciones:

-Para sales del tipo de valencia 1 - 1 y 2 - 2:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = [\text{Ecuación No.2.35}] - E \cdot \alpha \cdot \sqrt{I} [1 - e^{-\alpha \cdot \sqrt{I}}] \quad (2.55)$$

-Para sales del tipo 2-1, 1-2 y otras sales no simétri
cos:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = [\text{Ecuación No.2.35}] - E \cdot \text{Ln}(1 + \alpha^2 \cdot I) \quad (2.56)$$

El valor de α parece ser cercano a la unidad para -
sales 1-1 y alrededor de 70 para sales 2-2.

Usando el valor de $\alpha = 70$, los valores de B y E com
putados a partir de datos de Pitzer (1972)⁽⁵²⁾ para los
sulfatos bivalentes son mostrados en la tabla no.2.4. Puede
de ser notado que aún cuando estos datos se extienden -
hasta alrededor 4 molal (correspondiendo $I = 16$) el ajus
te es en orden de magnitud mejor que con la simple cons
tante B (ecuación no.2.35) hasta $I = 6$ dado en la tabla
no.2.6.

También están incluidos en la tabla no.2.4 los valo

res calculados de la constante de disociación asumiendo que la ecuación es también válido a muy bajas concentraciones como a altas. Para ello debe ser válido:

$$K = \frac{2.303 (v - 1)}{2.303 \cdot \nu \cdot E \cdot \alpha^2 \cdot I} \quad (2.57)$$

De acuerdo con Pitzer⁽⁵²⁾ tabla 2.4 el valor de K no es convenientemente correcto pero es todavía notable considerando la naturaleza empírica y sencilla de la ecuación.

Los valores para CaSO_4 fueron determinados de datos entre 10^{-4} y 0.02 molal únicamente.

Por extrapolación a altas concentraciones, es estimado que $B_{\text{CaSO}_4} = 0.1$ y $E_{\text{CaSO}_4} = 0.005$ representando mejor. El valor de I (fuerza iónica) para ser usado en todas las ecuaciones es el valor aparente o sea omitiendo todo tipo de asociación del ión.

TABLA No. 2.4

CONSTANTES EMPIRICOS DETERMINADOS PARA LOS SULFATOS METALICOS DIVALENTE A 25°C

Las constantes en la ecuación no.2.56 han sido determinados a partir de los datos del coeficiente de actividad - de Pitzer's (1972). Los datos usados fueron hasta 4m (I=16). Se fijó α igual a 70. σ representa la desviación standard de $\log \gamma$

SAL	B	E	σ	K ^(*)	K ₁ (Pitzer)
BeSO ₄	0.1385	0.00654	0.045	0.0034	0.0022
Mg SO ₄	0.1042	0.00464	0.009	0.0048	0.0042
Ca SO ₄	0.4463	0.01143	0.002	0.0019	0.0036
Mn SO ₄	0.1226	0.00599	0.027	0.0037	0.0045
Co SO ₄	0.1244	0.00498	0.006	0.0044	0.0049
Ni SO ₄	0.1056	0.00524	0.008	0.0042	0.0045
Cu SO ₄	0.1285	0.00640	0.008	0.0035	0.0040
Zn SO ₄	0.1008	0.00483	0.009	0.0046	0.0050
Cd SO ₄	0.0988	0.00526	0.014	0.0042	0.0040

(*) El valor K está calculado a partir de la ecuación No.2.57 y están incluidos únicamente para comparación. No usar para otros propósitos.

2.2.8 DETERMINACION DE ACTIVIDADES DE IONES INDIVIDUALMENTE, EN SOLUCIONES DE CLORURO

Roger G. Bates, Staples B.R. -ref. no.6 y 7- y otros han derivado una expresión para la separación de la actividad media de la sal dentro de las contribuciones de especies iónicas individuales, por medio de la ampliación de la teoría de hidratación para soluciones de electrolitos. Es supuesto que en soluciones más concentrados el ión Cl^- no es hidratado, aunque esta es una suposición no - termodinámica existe evidencia considerable para sustentarlo (28 y 32).

Basado en la convención⁽⁶⁾ que $h_{\text{Cl}^-} = 0$, donde h representa el número de hidratación es decir el número de moles de agua ligado a un mol de soluto, entonces es posible usar la ecuación de Gibbs - Duhem para separar γ_{\pm} en sus componentes cationicos y aniónicas, correspondientes a cloruros disociados del tipo de sales MCl y MCl_2 .

a) Para cloruros del tipo uni-valentes (MCl) esto conduce a:

$$\text{Log } \gamma_{\text{M}^+} = \text{Log } \gamma_{\pm} + 0.00782 \text{ h.m.}\emptyset \quad (2.58)$$

$$\text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-} = \text{Log } \gamma_{\pm} - 0.00782 \text{ h.m.}\emptyset \quad (2.59)$$

b) Para cloruros de metales divalentes (MCl_2), se derivó:

$$\text{Log } \gamma_{M^{+2}} = 2 \text{ Log } \gamma_{\pm} + 0.00782 \text{ h.m.}\phi + \text{Log}[1+0.018(3-h).m] \quad (2.60)$$

$$2 \text{ Log } \gamma_{Cl^{-}} = \text{Log } \gamma_{\pm} - 0.00782 \text{ h.m.}\phi - \text{Log} [1+0.018(3-h).m] \quad (2.61)$$

donde para la sal en cuestión: m = concentración molal, -
 ϕ = coeficiente osmótico y h = número de hidratación.

Es notorio la similaridad entre las ecuaciones de
 (a) y (b)

Mezclas de Cloruros Uni-Valentes

El modelo de hidratación⁽⁵⁹⁾ el cual tiene en consideración las diferencias en la interacción entre varios iones y el solvente, puede ser combinada con la termodinámica para mezclas de electrolitos para establecer las actividades de iones individuales en una mezcla de dos solutos con un anión común no hidratado.

Teniendo en consideración las pruebas de lixiviación no-oxidante para el mineral oxidado de plomo y plata realizado anteriormente al presente estudio, la mezcla de HCl - NaCl es de particular interés.

Con el objeto de calcular las actividades de H^{+} y Cl^{-} , la expresión formulada por Bates R. y Robinson R. -

-ref. 7- para dos electrolitos del tipo 1-1 (designando como - ACl y BCl respectivamente) en un medio de fuerza iónica total constante fué la siguiente⁽⁵⁵⁾.

$$\text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-} = Y_A \text{Log } \gamma_{\text{A}^+} + Y_B \text{Log } \gamma_{\text{B}^+} - 0.00782 \text{ h.m. } \Phi \quad (2.62)$$

$$\text{Log } \gamma_{\text{A}^+} = 2 \text{Log } \gamma_{\text{A}^+} - \text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (2.63)$$

donde: $Y_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$, $Y_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$, $h = Y_A h_A + Y_B h_B$

$$m = m_A + m_B$$

Observamos que es utilizado el número variable de hidratación (h) resultado de un promedio ponderado másico del número de hidratación de cada electrolito (h_A y h_B respectivamente).

El coeficiente osmótico, Φ , se define como la razón entre la presión osmótica real y la ideal de la disolución dada (la presión osmótica es el exceso de presión que se debe aplicar a una disolución para impedir el paso a ella de disolvente cuando los dos líquidos están separados por una membrana semipermeable, esto es, que permita el paso libre de las moléculas del disolvente, pero no las del soluto), Φ puede ser determinado gráficamente del siguiente modo:

Derivando a partir de la expresión de Gibbs-Duhem(a

presión y temperatura constante):

$$\sum n_i \cdot du_i = 0 \quad (2.64)$$

donde n_i = fracción molar del soluto " i "

u_i = potencial químico del soluto (el cual es equivalente a: $u_i + RT \ln a_i$ ó $u_i + v_i \cdot RT \ln a_i$)

donde v_i representa el número de iones formados de la sal " i " obtenemos;

$$\frac{1000}{18} d \ln a_w^\pm + \sum v_i m_i d \ln (\gamma_i^\pm \cdot m_i^\pm) = 0 \quad (2.65)$$

donde a_w^\pm = actividad iónica media del agua.

Por la relación del coeficiente osmótico:

$$\phi = \frac{-1000 \ln a_w^\pm}{18 \sum v_i m_i} = \frac{-55.51 \ln a_w^\pm}{\sum v_i m_i} \quad (2.66)$$

derivando (2.66) y reemplazando en (2.65)

$$d(\phi \sum v_i m_i) = \sum v_i m_i d \ln (\gamma_i^\pm \cdot m_i^\pm) \quad (2.67)$$

integrando:

$$\phi = 1 + \frac{1}{\sum v_i m_i} \int_0^{m_i} \sum_i v_i m_i d \ln \gamma_i^\pm \quad (2.68)$$

$$\phi = 1 + \frac{\sum v_i m_i \ln \gamma_i^\pm}{\sum v_i m_i} - \frac{\sum_i v_i \int_0^{m_i} \ln \gamma_i^\pm dm_i}{\sum v_i m_i} \quad (2.69)$$

luego la ecuación 2.69 es más conveniente para ser evaluado gráficamente.

1.- Considerando la mezcla de HCl-NaCl con concentraciones molales m_1 y m_2 respectivamente tenemos:

$$\phi = 1 + Y_1 \ln \gamma_1^{\pm} + Y_2 \ln \gamma_2^{\pm} - \frac{1}{m_1 + m_2} \left[\int_0^{m_1} \ln \gamma_1^{\pm} dm_1 + \int_0^{m_2} \ln \gamma_2^{\pm} dm_2 \right] \quad (2.70)$$

haciendo

$$A_1 = \int_0^{m_1} \ln \gamma_1^{\pm} dm_1 \quad A_2 = \int_0^{m_2} \ln \gamma_2^{\pm} dm_2$$

además:

$$v_1 = v_2 = 2 \quad Y_1 = \frac{m_1}{m} \quad Y_2 = 1 - Y_1$$

luego:

$$\phi = 1 + Y_1 \ln \gamma_1^{\pm} + Y_2 \ln \gamma_2^{\pm} - \frac{1}{m_1 + m_2} [A_1 + A_2] \quad (2.71)$$

2.- Considerando la mezcla de HCl-CaCl₂, a concentraciones m_1 y m_2 respectivamente, tenemos:

$$\phi = 1 + \frac{v_1 m_1 \ln \gamma_1^{\pm} + v_2 m_2 \ln \gamma_2^{\pm}}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_1 \int_0^{m_1} \ln \gamma_1^{\pm} dm_1 + v_2 \int_0^{m_2} \ln \gamma_2^{\pm} dm_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} \quad (2.72)$$

donde $v_1 = 2$, $v_2 = 3$, tenemos:

$$\phi = 1 + \frac{2m_1 \ln \gamma_1^{\pm} + 3m_2 \ln \gamma_2^{\pm}}{2m_1 + 3m_2} - \frac{2A_1 + 3A_2}{2m_1 + 3m_2} \quad (2.73)$$

haciendo $Y_1 = \frac{m_1}{m_1 + 1.5m_2}$, $Y_2 = 1 - Y_1$ tenemos :

$$\phi = 1 + Y_1 \ln \gamma_1^{\pm} + Y_2 \ln \gamma_2^{\pm} - \frac{A_1 + 1.5A_2}{m_1 + 1.5m_2} \quad (2.74)$$

Mezclas de cloruro univalente y bivalente

Jansz J.J.C. -ref.35- derivó una correlación para poder-estimar las actividades iónicas individuales para una mezcla de electrolitos del tipo 1-1 y 1-2 (número de valencia del anión y catión respectivamente), siendo ello de gran importancia en vista del posible uso como lixivante el sistema HCl - MgCl₂ ó HCl - CaCl₂.

Considerando una mezcla de dos cloruros A y B de composición ACl y BCl₂ de concentraciones m_A y m_B, m = m_A + m_B y $Y_A = \frac{m_A}{m}$, $Y_B = \frac{m_B}{m}$ -

La relación de Gibbs - Duhem puede escribirse como:

$$\begin{aligned} -\frac{55.51}{m} d \ln a_w &= Y_A d \ln \left[m_A (m_A + 2m_B) (\gamma_A^+ \cdot \gamma_{Cl^-}) \right] \\ &+ Y_B d \ln \left[m_B (m_A + 2m_B)^2 \cdot \gamma_B^+ \cdot \gamma_{Cl^-}^2 \right] \end{aligned} \quad (2.75)$$

Separando las contribuciones iónicas, la ecuación - 2.75 se convierte:

$$\begin{aligned} -\frac{55.51}{m} d \ln a_w &= Y_A d \ln (m_A \gamma_A^+) + Y_B d \ln (m_B \gamma_B^+) + \\ &(Y_A + 2Y_B) d \ln a_{Cl^-} \end{aligned} \quad (2.76)$$

La misma relación también se deberá aplicar a los iones hidratados. Si el anión Cl^- es supuesto no-hidratado y considerando los números de hidratación de las sales A y B como: h_A y h_B respectivamente, la ecuación (2.76) se convierte en:

$$\frac{-55.51}{m} d \text{Ln} \bar{a}_W = \gamma_A d \text{Ln}(m'_A \gamma_A^{+'}) + \gamma_B d \text{Ln}(m'_B \gamma_B^{+'}) + (\gamma_A + 2\gamma_B) d \text{Ln} \bar{a}_{\text{Cl}^-} \quad (2.77)$$

donde el superíndice " ' " indica aquella cantidad referido a especies hidratadas.

Considerando que $m' = \frac{m}{1 - 0.018 h.m}$ con $h = \gamma_A \cdot h_A + \gamma_B \cdot h_B$, se obtiene:

$$h d \text{Ln} \bar{a}_W + \gamma_A d \text{Ln}(m_A \gamma_A^+) + \gamma_B d \text{Ln}(m_B \gamma_B^+) = \gamma_A d \text{Ln}(m'_A \gamma_A^{+'}) + \gamma_B d \text{Ln}(m'_B \gamma_B^{+'}) \quad (2.78)$$

$$h \text{Ln} \bar{a}_W + \gamma_A \text{Ln} \gamma_A^+ + \gamma_B \text{Ln} \gamma_B^+ = \gamma_A \text{Ln} \gamma_A^{+'} + \gamma_B \text{Ln} \gamma_B^{+'} - \text{Ln} [1 - 0.018 h.m] \quad (2.79)$$

donde $m = m_A + m_B$

Si el coeficiente de actividad de la especie hidratada se representa en la escala de fracción molar (f_i) -

por el término de Debye-Huckel:

$$\ln f_i = |z_+ \cdot z_-| \ln f_{DH}$$

y transformando a la escala de molalidad:

$$\ln \gamma_+^i = \ln f_+^i - \ln \left[1 + 0.018 \sum_i v_i m_i' \right]$$

la siguiente expresiones son obtenidas;

$$\ln \gamma_A^+ = \ln f_{DH}^A - \ln \left[\frac{1 + 0.018(2-h_A) \cdot m_A}{1 - 0.018 h \cdot m} + \frac{(3-h_B) \cdot m_B}{1 - 0.018 h \cdot m} \right] \text{-----} (2.80)$$

$$\ln \gamma_B^+ = 4 \ln f_{DH}^B - \ln \left[\frac{1 + 0.018(2-h_A) m_A + (3-h_B) m_B}{1 - 0.018 h \cdot m} \right] \text{----} (2.81)$$

Por sustitución de las ecuaciones (2.80 y 2.81) en la ecuación 2.79 tenemos:

$$h \ln a_w + Y_A \ln \gamma_A^+ + Y_B \ln \gamma_B^+ = Y_A \ln f_{DH}^A + 4 Y_B \ln f_{DH}^B - (Y_A + Y_B) \ln \left\{ 1 + 0.018 [(2-h_A) m_A + (3-h_B) m_B] \right\} \text{-----} (2.82)$$

Si los valores experimentales para el coeficiente - de actividad media son válidos, el término de Debye-Huckel puede ser sustituido:

$$\ln f_{DH}^A = \ln \gamma_B^{\pm} + \frac{h_A}{2} \ln a_w + \ln [1 + 0.018(2-h_A)m_A] \quad (2.83)$$

$$2 \ln f_{DH}^B = \ln \gamma_B^{\pm} + \frac{h_B}{2} \ln a_w + \ln [1 + 0.018(3-h_B)m_B] \quad (2.84)$$

luego, utilizando el coeficiente osmótico en vez de la actividad del agua tenemos:

$$\phi = \frac{-\ln a_w}{0.018(2m_A + 3m_B)}$$

la ecuación 2.82, resulta:

$$\begin{aligned} \gamma_A \ln \gamma_A^{\pm} + \gamma_B \ln \gamma_B^{\pm} &= \gamma_A \ln \gamma_A^{\pm} + 2 \gamma_B \ln \gamma_B^{\pm} + 0.018 \phi \left[\gamma_A \frac{h_A}{2} \right. \\ &+ \left. \gamma_B \frac{h_B}{3} \right] (2m_A + 3m_B) + \gamma_A \ln [1 + 0.018(2-h_A)m_A] \\ &+ 2 \gamma_B \ln [1 + 0.018(3-h_B)m_B] - (\gamma_A + \gamma_B) \ln \{ \\ &1 + 0.018[(2-h_A)m_A + (3-h_B)m_B] \} \quad (2.85) \end{aligned}$$

después sustituyendo:

$$\gamma_A \ln \gamma_A^{\pm} + \gamma_B \ln \gamma_B^{\pm} = 2 \gamma_A \ln \gamma_A^{\pm} + 3 \gamma_B \ln \gamma_B^{\pm} - (\gamma_A + 2 \gamma_B) \ln \gamma_{Cl}^-$$

y convirtiendo a logaritmos comunes, una expresión es obtenida para el coeficiente de actividad del Cl^- no-hidratado en la solución conteniendo cloruro univalente y bivalente:

haciendo:

$$1 + 0.018(2-h_A)m_A = X_A$$

$$1 + 0.018 (3 - h_B) m_B = X_B$$

se tiene:

$$\begin{aligned} (\gamma_A + 2\gamma_B) \text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-} &= \gamma_A \text{Log } \gamma_A^{\pm} + \gamma_B \text{Log } \gamma_B^{\pm} - \\ 0.00782 \phi \left(\gamma_A \cdot \frac{h_A}{2} + \gamma_B \cdot \frac{h_B}{3} \right) (2m_A + 3m_B) & \\ - \gamma_A \text{Log } X_A - 2\gamma_B \text{Log } X_B + \text{Log}(X_A + X_B - 1) & \\ \text{-----} & \quad (2.86) \end{aligned}$$

Para la mezcla de HCl (A) v MgCl₂ (B), la actividad del ión H⁺ es calculado a partir de:

$$\text{Log } \gamma_{\text{H}^+}^+ = 2 \text{Log } \gamma_A^{\pm} - \text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-}$$

En el anexo D, se muestra un ejemplo práctico para la de terminación de la actividad de iones individuales.

T A B L A N° 2.5

Valores de la constante empírica: "B" , de Bromley L.A. (13)
 (ver la ecuación N°2.35) para cada sal a 25°C. Determinado por
 el método de los mínimos cuadrados de $\text{Log } \gamma$ hasta I (fuerza iónica)
 igual a 6.0 (Los datos de γ se obtuvieron de Wu y Hamer (1969),
 Robinson y Stokes (1965) y Pitzer (1972); σ es la desviación stan-
 dard en el valor de $\text{Log } \gamma$).

Sal	B	σ	Sal	B	σ
<u>1-1 sales</u>	Kg/mol			Kg/mol	
AgNO ₃	-0.0828	0.027			
CsAc	0.1272	0.010	Na Cap-		
CsBr	-0.0039	0.015	rylate	-0.1419	0.060
CsCl	0.0025	0.017	NaCl	0.0574	0.002
CsF	0.0906	0.004	NaClO ₃	0.0127	0.005
CsI	-0.0188	0.007	NaClO ₄	0.0330	0.007
CsNO ₃	-0.1173	0.004	NaCNS	0.0758	0.011
CsOH	0.1299	0.003	NaF	0.0041	0.0006
HBr	0.1734	0.004	Na For-		
HCl	0.1433	0.003	mate	0.0519	0.008
HClO ₄	0.1639	0.019	NaH ₂ AsO ₄	-0.0291	0.006
HI	0.2054	0.004	NaH ₂ PO ₄	-0.0460	0.033
HNO ₃	0.0776	0.019	NaI	0.0994	0.002
KAc	0.1188	0.009	NaNO ₃	-0.0128	0.002

(continua de la tabla N°2.5)

KBr	0.0296	0.003	NaOH	0.0747	0.010
KBrO ₃	-0.0884	0.003	NH ₄ Br	-0.0066	0.013
KCl	0.0240	0.0005	NH ₄ Cl	0.0200	0.005
KClO ₃	-0.0739	0.003	NH ₄ ClO ₄	-0.0640	0.011
KClO ₄	-0.1637	0.000	NH ₄ I	0.0210	0.004
KCNS	0.0137	0.007	NH ₄ NO ₃	-0.0358	0.011
KF	0.0565	0.006	<u>1-2 sales I = 3m</u>		
KH ₂ AsO ₄	-0.0798	0.003	Cs ₂ SO ₄	-0.0012	0.004
KH ₂ PO ₄	-0.1124	0.008	H ₂ SO ₄	0.0606	0.175
KI	0.0428	0.008	K ₂ CO ₃	0.0372	0.015
KNO ₃	-0.0862	0.013	K ₂ CrO ₄	-0.0003	0.003
KOH	0.1131	0.011	K ₂ HAsO ₄	0.0296	0.015
LiAc	0.0722	0.005	K ₂ HPO ₄	-0.0096	0.006
LiBr	0.1527	0.017	K ₂ SO ₄	-0.0320	0.005
LiCl	0.1283	0.009	Li ₂ SO ₄	0.0207	0.003
LiClO ₃	0.1442	0.004	Na ₂ CO ₃	0.0089	0.006
LiClO ₄	0.1702	0.006	Na ₂ CrO ₄	0.0096	0.006
LiI	0.1815	0.007	Na ₂ HAsO ₄	0.0022	0.016
LiNO ₃	0.0938	0.014	Na ₂ HPO ₄	-0.0265	0.011
LiOH	-0.0097	0.022	Na ₂ SO ₄	-0.0204	0.008
RbAc	0.1239	0.008	Na ₂ S ₂ O ₃	-0.0005	0.005
RbBr	0.0111	0.004	(NH ₄) ₂ SO ₄	-0.0287	0.024
RbCl	0.0157	0.005	Rb ₂ SO ₄	-0.0091	0.005
RbF	0.0650	0.006	<u>1-3 sales I = 6m</u>		
RbI	0.0108	0.005	K ₃ AsO ₄	0.0551	0.033
RbNO ₃	-0.0869	0.023	K ₃ Fe(CN) ₆	0.0195	0.003
TlAc	-0.0224	0.014	K ₃ PO ₄	0.0344	0.031
TlCl	0.0372	0.002	Na ₃ AsO ₄	0.0159	0.033
TlClO ₄	-0.1288	0.0005	Na ₃ PO ₄	0.0043	0.037
TlNO ₃	-0.2340	0.003	<u>4-1 sales I = 10m</u>		
NaAc	0.1048	0.009	ThCl ₄	0.1132	0.056
NaBr	0.0749	0.0009	Th(NO ₃) ₄	0.0894	0.079
NaBrO ₃	-0.0278	0.002			

(continua de la tabla N°2.5)

1-4 sales I = 10m

$K_4Fe(CN)_6$ 0.0085 0.009

$K_4Mo(CN)_8$ 0.0110 0.018

2-1 sales I = 3m

$BaAc_2$ 0.0357 0.015

$BaBr_2$ 0.0852 0.004

$BaCl_2$ 0.0638 0.007

$Ba(ClO_4)_2$ 0.0936 0.012

BaI_2 0.1254 0.003

$Ba(NO_3)_2$ -0.0545 0.001

$Ba(OH)_2$ -0.0240 0.003

$CaBr_2$ 0.1179 0.009

$CaCl_2$ 0.0948 0.005

$Ca(ClO_4)_2$ 0.1457 0.003

CaI_2 0.1440 0.007

$Ca(NO_3)_2$ 0.0410 0.007

$CdBr_2$ -0.1701 0.237

$CdCl_2$ -0.1448 0.180

CdI_2 -0.2497 0.383

$Cd(NO_3)_2$ 0.0719 0.017

$CoBr_2$ 0.1361 0.012

$CoCl_2$ 0.1016 0.004

CoI_2 0.1683 0.013

$Co(NO_3)_2$ 0.0912 0.002

$CuCl_2$ 0.0654 0.017

$Cu(NO_3)_2$ 0.0797 0.005

$FeCl_2$ 0.0961 0.004

$MgAc_2$ 0.0339 0.015

$MgBr_2$ 0.1419 0.012

$MgCl_2$ 0.1129 0.010

$Mg(ClO_4)_2$ 0.1760 0.009

MgI_2 0.1695 0.014

$Mg(NO_3)_2$ 0.1014 0.004

$MnCl_2$ 0.0869 0.005

$NiCl_2$ 0.1039 0.007

$Pb(ClO_4)_2$ 0.0987 0.003

$Pb(NO_3)_2$ -0.0606 0.034

$SrBr_2$ 0.1038 0.005

$SrCl_2$ 0.0847 0.002

$Sr(ClO_4)_2$ 0.1254 0.008

SrI_2 0.1339 0.005

$Sr(NO_3)_2$ 0.0138 0.012

UO_2Cl_2 0.1157 0.015

$UO_2(ClO_4)_2$ 0.2267 0.022

$UO_2(NO_3)_2$ 0.1296 0.010

$ZnBr_2$ 0.0911 0.057

$ZnCl_2$ 0.0364 0.043

$Zn(ClO_4)_2$ 0.1755 0.019

ZnI_2 0.1341 0.060

$Zn(NO_3)_2$ 0.1002 0.006

2-2 sales I = 4m

$BeSO_4$ -0.0301 0.110

$CdSO_4$ -0.0371 0.064

$CuSO_4$ -0.0364 0.066

$MgSO_4$ -0.0153 0.051

$NiSO_4$ -0.0296 0.052

$ZnSO_4$ -0.0240 0.046

3-1 sales I = 6m

$AlCl_3$ 0.1089 0.018

$CeCl_3$ 0.0815 0.010

$Co(EN)_3Cl_3$ -0.0251 0.016

$CrCl_3$ 0.1026 0.015

$Cr(NO_3)_3$ 0.0919 0.010

$EuCl_3$ 0.0867 0.009

$Ga(ClO_4)_3$ 0.1607 0.019

$LaCl_3$ 0.0818 0.011

$LaNO_3$ 0.0868 0.034

$NdCl_3$ 0.0815 0.011

$PrCl_3$ 0.0805 0.009

$SeCl_3$ 0.0969 0.016

$SmCl_3$ 0.0848 0.010

YCl_3 0.0882 0.014

3-2 sales I = 15m

$Al_2(SO_4)_3$ -0.0044 0.041

$Cr_2(SO_4)_3$ 0.0122 0.014

TABLA N°2,6

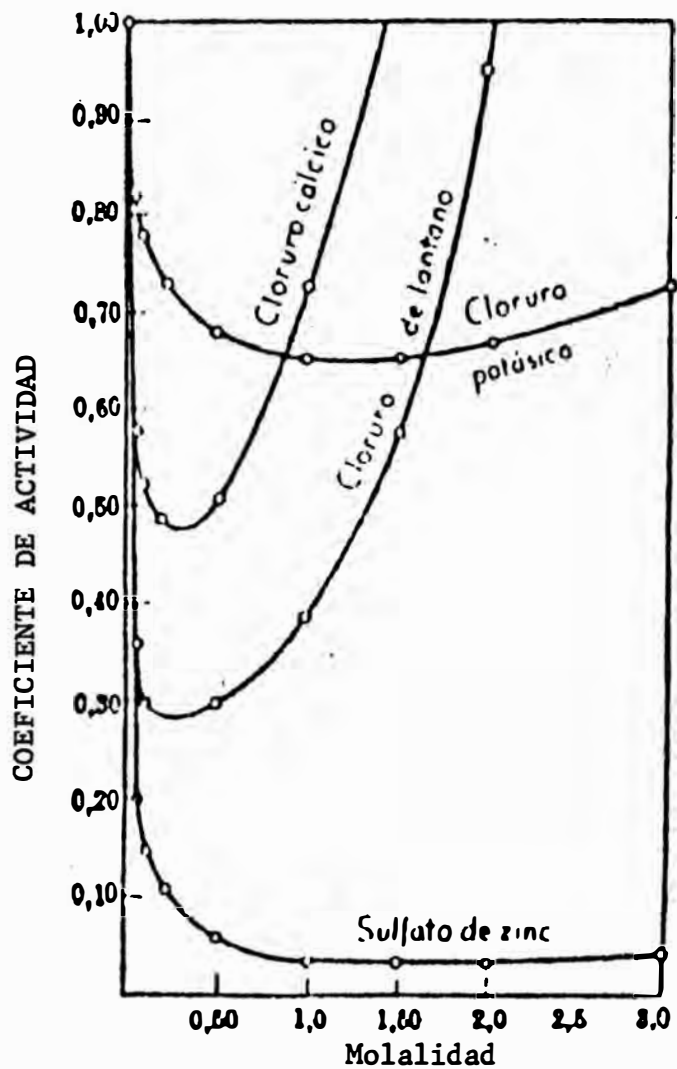
Valores individuales de B, y δ (para cada ión) en solución acuosa a 25°C (Bromley L.A.⁽¹³⁾), correspondiente a la ecuación N°2.37

$$B \text{ (Kg/Mol)} = B_+ + B_- + \delta_+ \cdot \delta_-$$

Catión	B ₊	δ_+	Anión	B ₋	δ_-
H ⁺	0.0875	0.103	Nd ⁺⁺⁺	0.035	(0.27)
Li ⁺	0.0691	0.138	Sm ⁺⁺⁺	0.039	(0.27)
Na ⁺	0.000(°)	0.028	Eu ⁺⁺⁺	0.041	(0.27)
K ⁺	-0.0452	-0.079	Ga ⁺⁺⁺	0.000	(0.2)
Rb ⁺	-0.0537	-0.100	*Co(en) ₃ ⁺⁺⁺	-0.089	(0)
Cs ⁺	-0.071	-0.138	Th ⁺⁺⁺⁺	0.062	0.19
NH ₄ ⁺	-0.042	-0.02			
Tl ⁺	-0.135	-0.02			
Ag ⁺	-0.058	(0)	F ⁻	0.0295	-0.93
Be ⁺⁺	(0.1)	(0.2)	Cl ⁻	0.0643	-0.067
Mg ⁺⁺	0.057	0.157	Br ⁻	0.0741	0.064
Ca ⁺⁺	0.0374	0.119	I ⁻	0.089	0.196
Sr ⁺⁺	0.0245	0.110	ClO ₃ ⁻	0.005	0.45
Ba ⁺⁺	0.0022	0.098	ClO ₄ ⁻	0.002	0.79
Mn ⁺⁺	0.037	(0.21)	BrO ₃ ⁻	-0.032	0.14
Fe ⁺⁺	0.046	(0.21)	IO ₃ ⁻	(-0.04)	(0)
Co ⁺⁺	0.049	0.21	NO ₃ ⁻	-0.025	0.27
Ni ⁺⁺	0.054	(0.21)	H ₂ PO ₄ ⁻	-0.052	0.20
Cu ⁺⁺	0.022	0.30	H ₂ AsO ₄ ⁻	-0.03	0.05
Zn ⁺⁺	0.101	0.09	CNS ⁻	0.071	0.16
Cd ⁺⁺	0.072	(0.09)	OH ⁻	0.076	-1.0(°)
Pb ⁺⁺	-0.104	0.25	CrO ₄ ⁻⁻	0.019	-0.33
UO ₂ ⁺⁺	0.079	0.19	SO ₄ ⁻⁻⁻⁻	0.000	-0.40
Cr ⁺⁺⁺	0.066	0.15	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻⁻	0.019	(-0.7)
Al ⁺⁺⁺	0.052	0.12	HPO ₄ ⁻⁻⁻⁻	-0.010	-0.57
Se ⁺⁺⁺	0.046	(0.2)	HAsO ₄ ⁻⁻⁻⁻	0.021	-0.67
Y ⁺⁺⁺	0.037	(0.2)	CO ₃ ⁻⁻⁻⁻	0.028	-0.67
La ⁺⁺⁺	0.036	0.27	PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	0.024	-0.70
Ce ⁺⁺⁺	0.035	(0.27)	AsO ₄ ⁻⁻⁻⁻	0.038	-0.78
Pr ⁺⁺⁺	0.034	(0.27)	Fe(CN) ₆ ⁻⁻⁻⁻	0.065	(0)
			Fe(CN) ₆ ⁻⁻⁻⁻	0.054	(0)
			Mo(CN) ₈ ⁻⁻⁻⁻	0.056	(0)

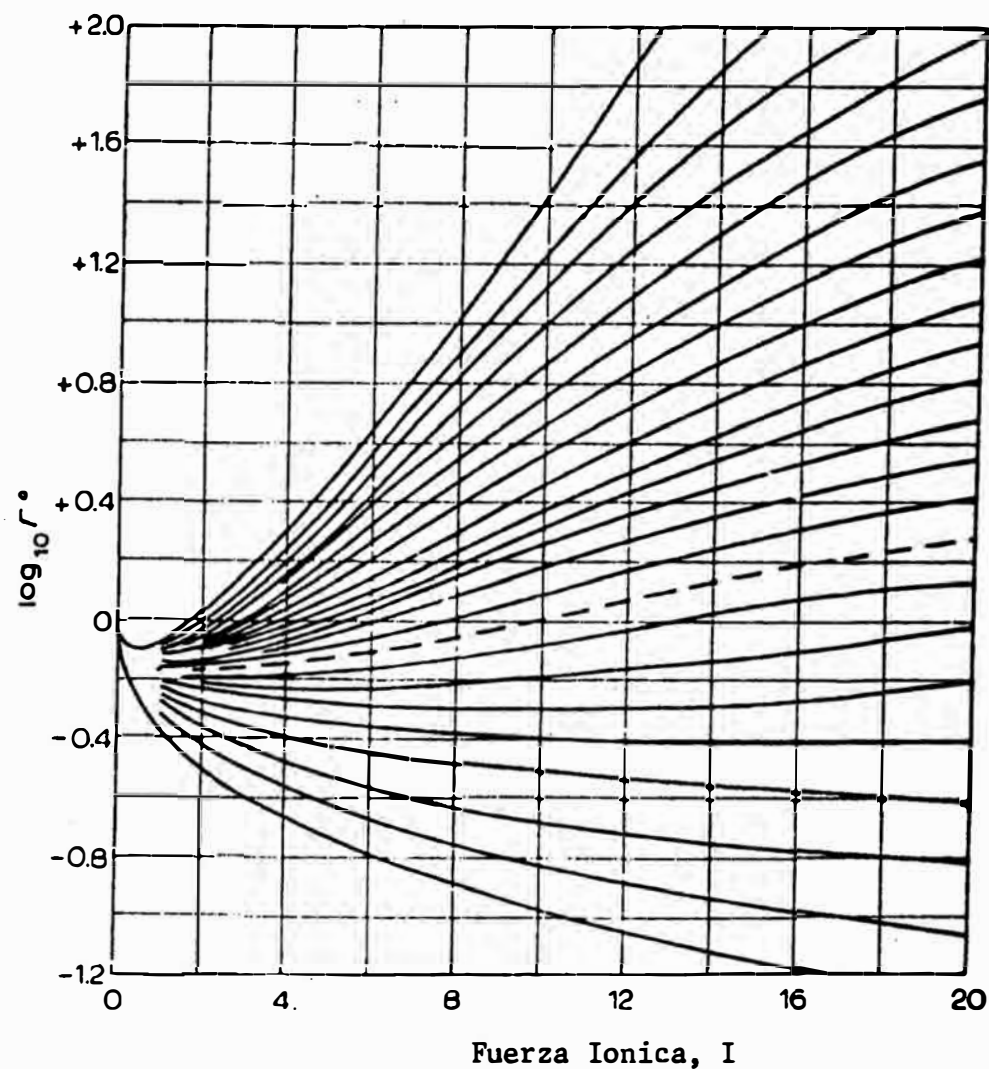
(°) Por conveniencia el valor de B_{Na⁺} y δ_{OH^-} se estableció igual a cero y -1 respectivamente.

(*) Significa TRI-(etilendiamina de cobalto III). Los valores en paréntesis han sido estimados.



COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS DE DIVERSOS TIPOS DE VALENCIA.

FIGURA N° 2.1



CURVAS GENERALIZADAS DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD REDUCIDA γ° , versus LA FUERZA IONICA, I, PARA EL RANGO DE I=1.0 HASTA 20 (ref. 45)

FIGURA N° 2.2

TABLA No. 2.7

COEFICIENTE DE ACTIVIDAD MEDIA Y COEFICIENTE DE
 ACTIVIDAD DEL ION H^+ y Cl^- DE SOLUCIONES ACUOSAS PURAS
 DE NaCl y HCl a 25°C, DETERMINADO EN BASE A LA RELACION
 DE BROMLEY L.A. -Ref.13 y BATES R.G. y ROBINSON R.A.- ref. 6 y 7 -

m molalidad	NaCl				HCl					
	γ_{\pm}	a_{\pm}	γ'_{Cl^-}	a_{Cl^-}	γ_{\pm}	a_{\pm}	γ'_{Cl^-}	a_{Cl^-}	γ'_{H^+}	a_{H^+}
0.1	0.776	0.0776	nc	nc	0.80	0.08	nc	nc	nc	nc
0.5	0.680	0.34	nc	nc	0.765	0.38	nc	nc	nc	nc
1.0	0.656	0.656	nc	nc	0.81	0.81	0.770	0.770	0.862	0.862
1.5	0.658	0.987	nc	nc	0.90	1.35	0.783	1.174	1.035	1.552
2.0	0.672	1.34	0.659	1.32	1.01	2.02	0.805	1.61	1.27	2.54
2.5	0.69	1.73	0.654	1.63	1.15	2.88	0.83	2.09	1.58	3.96
3.0	0.72	2.16	0.652	1.95	1.31	3.95	0.87	2.61	2.00	5.99
3.5	0.75	2.63	0.650	2.27	1.52	5.32	0.908	3.18	2.54	8.89
4.0	0.78	3.15	0.649	2.60	1.75	7.02	0.94	3.76	3.27	13.09
4.5	0.82	3.73	0.649	2.92	2.03	9.15	0.99	4.45	4.17	18.80
5.0	0.87	4.36	0.649	3.24	2.36	11.81	1.03	5.18	5.38	26.94
5.5	0.92	5.06	0.649	3.57	2.75	15.12	1.089	5.99	6.93	38.15
6.0	0.97	5.83	0.650	3.90	3.20	19.22	1.147	6.88	8.94	53.66

nc = no calculado

TABLA No. 2.8

**COEFICIENTES DE ACTIVIDAD INDIVIDUALES DE H⁺ y Cl⁻ PARA EL SISTEMA NaCl/HCl
EN SOLUCION ACUOSA A 25^o C. DEDUCIDO A PARTIR DE LAS RELACIONES DE BROMLEY L.A.**

-Ref. No.13- y ROBINSON R.A. -Ref. No.7.

NaCl (m)	HCl (m)															
	0.2		0.4		0.6		0.8		1.0		1.25		1.5		2.0	
	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}
0.5	0.779	0.696	0.802	0.718	0.829	0.745	0.885	0.756	0.954	0.764	1.052	0.778	1.166	0.793	1.45	0.827
1.0	0.845	0.683	0.88	0.713	0.920	0.747	0.99	0.764	1.07	0.778	1.19	0.797	1.326	0.816	1.657	0.858
1.5	0.942	0.69	0.988	0.725	1.038	0.763	1.122	0.784	1.221	0.80	1.36	0.823	1.519	0.846	1.907	0.895
2.0	1.085	0.694	1.143	0.732	1.206	0.773	1.308	0.795	1.428	0.814	1.59	0.84	1.788	0.863	2.25	0.916
2.5	1.290	0.690	1.364	0.729	1.443	0.77	1.570	0.793	1.719	0.812	1.927	0.838	2.16	0.863	2.74	0.916
3.0	1.546	0.688	1.638	0.728	1.737	0.770	1.894	0.793	2.08	0.813	2.336	0.838	2.631	0.864	3.34	0.918
3.5	1.866	0.687	1.980	0.728	2.103	0.771	2.298	0.794	2.528	0.814	2.846	0.839	3.212	0.865	4.10	0.92
4.0	2.263	0.688	2.405	0.729	2.556	0.773	2.80	0.796	3.084	0.815	3.478	0.841	3.93	0.867	5.03	0.92
4.5	2.76	0.690	2.93	0.73	3.121	0.774	3.422	0.798	3.776	0.817	4.27	0.842	4.83	0.868	6.20	0.92
5.0	3.37	0.69	3.59	0.732	3.82	0.777	4.20	0.80	4.63	0.818	5.24	0.844	5.95	0.869	7.64	0.922
5.5	4.13	0.692	4.398	0.734	4.68	0.78	5.15	0.803	5.70	0.821	6.45	0.847	7.32	0.871	9.44	0.924
6.0	5.06	0.694	5.39	0.738	5.75	0.784	6.32	0.806	7.0	0.825	7.95	0.85	9.03	0.874	11.67	0.927

TABLA No. 2.9

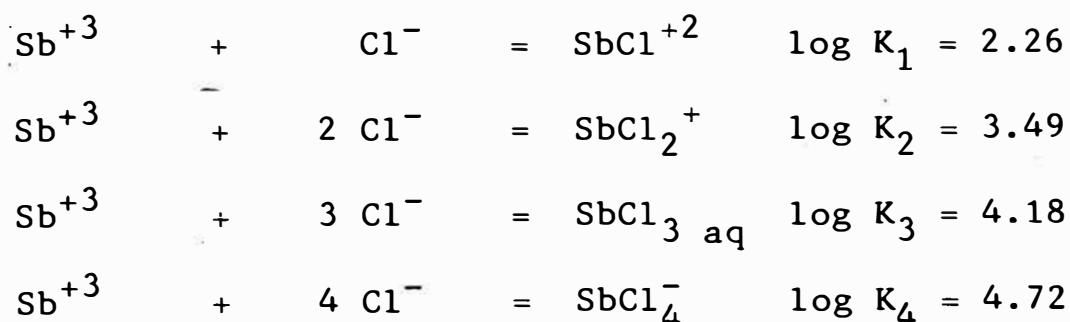
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD INDIVIDUALES DE H⁺ y Cl⁻ PARA EL SISTEMA CaCl₂/HCl EN SOLUCION ACUOSA A 25°C
DETERMINADO A PARTIR DE LA RELACION DE Bromley L.A. - ref. 13 y Jansz J.J. - ref. 35

Ca Cl ₂ (m)	HCl (m)															
	0.2		0.4		0.6		0.8		1.0		1.25		1.5		2.0	
	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}	γ _{H⁺}	γ _{Cl⁻}
0.5	0.629	1.043	0.627	1.137	0.635	1.228	0.665	1.289	0.701	1.347	0.756	1.419	0.82	1.49	0.978	1.636
1.0	0.967	1.068	0.988	1.157	1.016	1.249	1.077	1.309	1.147	1.367	1.248	1.441	1.363	1.515	1.640	1.670
1.5	1.528	1.158	1.585	1.244	1.649	1.334	1.77	1.388	1.91	1.44	2.102	1.506	2.322	1.572	2.841	1.716
2.0	2.466	1.278	2.58	1.365	2.704	1.458	2.933	1.506	3.191	1.552	3.55	1.611	3.957	1.671	4.920	1.801
2.5	4.05	1.412	4.264	1.505	4.486	1.605	4.90	1.649	5.36	1.69	6.015	1.745	6.754	1.80	8.45	1.92
3.0	6.788	1.554	7.152	1.656	7.539	1.764	8.276	1.806	9.109	1.844	10.27	1.894	11.59	1.944	14.73	2.058
3.5	11.51	1.704	12.14	1.815	12.81	1.934	14.12	1.972	15.61	2.00	17.70	2.05	20.08	2.098	25.74	2.204

2.3 EFEECTO ACOMPLEJANTE DEL ION CLORURO

El anión cloruro tiene la propiedad de formar complejos en ciertos metales univalentes, divalentes trivalentes e incluso en los de valencia cuatro y seis, del siguiente modo:

Por ejemplo: antimonio (III) (Ver tabla no.2.10)



Las constantes ilustrada arriba, representa las constantes termodinámicas acumulativa de formación, K_1 hasta K_4 , del complejo.

Tales constantes termodinámicos corresponden para medios de fuerza iónica alrededor de cero y a temperaturas de 20 a 25°C, osea son sistemas en donde los valores de las concentraciones de los iones son cercanamente iguales a sus respectivas actividades.

En estudios sobre el equilibrio de sulfuros en sistemas acuosos⁽⁶²⁾ considera que las concentraciones son aproximadamente iguales a las actividades (o concentraciones efectivas) si los primeros son menores que 10^{-3} mo

lal.

En cálculos de equilibrio en medios de altas concentraciones iónicas se debe tener en cuenta las correcciones debida a la fuerza iónica, por ejemplo:



en el equilibrio, la constante termodinámica de disociación, K_d se define:

$$K_d = \frac{C_A \cdot C_X}{C_{AX}} \quad (2.89)$$

para disoluciones diluídas, donde "C" simboliza la concentración. En medios de fuerza iónica, I, elevadas;

$$K_d = \frac{a_A \cdot a_X}{a_{AX}} \quad (2.90)$$

donde "a" simboliza la actividad (o concentración efectiva), la relación 2.90, es equivalente a :

$$K_d = \frac{\gamma_A \cdot C_A \cdot \gamma_X \cdot C_X}{\gamma_{AX} \cdot C_{AX}}$$

y suponiendo que las moléculas no disociadas tienen coeficientes de actividad aproximadamente iguales a la unidad,⁽⁴⁹⁾ entonces:

$$K_d = \frac{C_A \cdot C_X}{C_{AX}} \cdot \gamma_A \cdot \gamma_X \quad (2.91)$$

de donde:

$$\frac{C_A \cdot C_X}{C_{AX}} = \frac{K_d}{\gamma_A \cdot \gamma_X} = K'_d \quad (2.92)$$

K'_d es denominado la constante aparente de disociación (ó potenciales normales aparente en las reacciones-red/ox) a una fuerza iónica determinada, I.

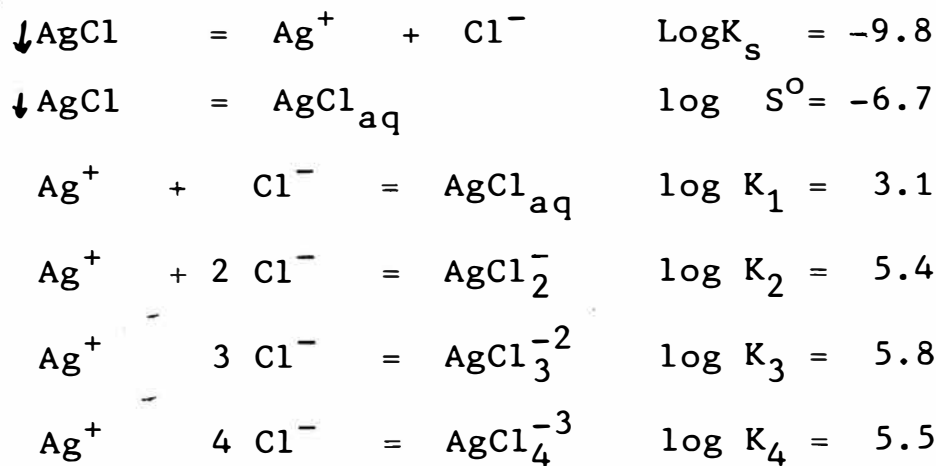
Luego por la relación 2.92, es posible utilizar en cálculos de equilibrio (y expresiones relacionadas, tales como, producto de solubilidad, ecuación de Nernst, etc) para una fuerza iónica I, las concentraciones, pero se deberá tener presente las correspondientes constantes aparentes definidas para un valor de I.

Merece especial atención el comportamiento de ciertos cloruros "insolubles" tales como AgCl, PbCl₂, CuCl - quienes en soluciones concentradas de cloruros (tales como NaCl, CaCl₂, MgCl₂) su insolubilidad se ve afectado a temperatura ambiente y con mayor intensidad a elevada temperatura.

De acuerdo al interés del presente trabajo, se ana

lizará los sistemas plata-cloruro y plomo-cloruro en soluciones acuosas concentradas de NaCl; admitiremos que una sustancia cualquiera es soluble cuando su disolución saturada puede alcanzar la concentración igual o superior a 10^{-2} molal, se considerará poco soluble en caso contrario.

SISTEMA PLATA CLORURO



donde K_s representa la constante del producto de solubilidad y S^0 es la solubilidad molecular.

SISTEMA PLOMO CLORURO

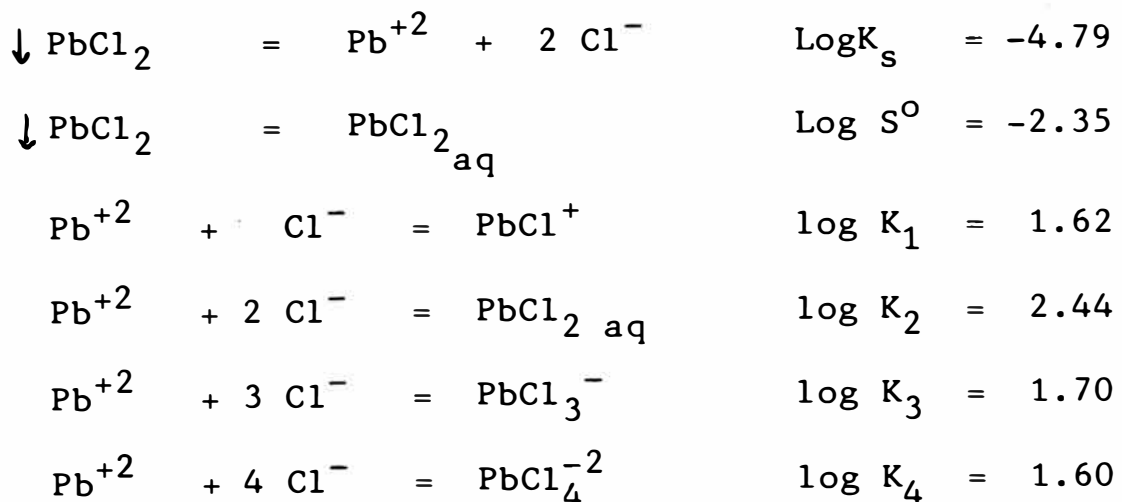


TABLA No. 2.10

CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS METAL-CLORURO REFERIDOS A UN MEDIO ACUOSO
 DE FUERZA IONICA APROXIMADAMENTE CERO A LA TEMPERATURA DE 20-25°C
 (Dean J.A. - ref. No. 21)

METAL	Log K ₁	Log K ₂	Log K ₃	Log K ₄	METAL	Log K ₁	Log K ₂	Log K ₃	Log K ₄
Americio (III)	1.17				Plutonio (III)	1.17			
Antimonio(III)	2.26	3.49	4.18	4.72	Plata (I)	3.04	5.04	5.8	5.30
Bismuto (III)	2.44	4.70	5.0	5.6	Talio (I)	0.52			
Cadmio	1.95	2.50	2.60	2.80	Talio (III)	8.14	13.60	15.78	18.0
Cobre (I)		5.5	5.7		Torio	1.38	0.38		
Cobre (II)	0.1	-0.6			Estaño (II)	1.51	2.24	2.03	1.48
Curio (III)	1.17				Estaño (IV)				
Oro (III)		9.8			Uranio (IV)	0.8			
Indio	1.42	2.23	3.23		Uranio (VI)	0.22			
Fierro (II)	0.36				Zinc	0.43	0.61	0.53	0.20
Fierro (III)	1.48	2.13	1.99	0.01	Circonio	0.9	1.3	1.5	1.2
Plomo	1.62	2.44	1.70	1.60	Platino (II)		11.5	14.5	16.0
Manganeso (II)	0.96								
Mercurio (II)	6,74	13.22	14.07	15.07					
Paladio (II)	6.1	10.7	13.1	15.7					

2.4 SOLUBILIDAD DEL METAL EN MEDIO CLORURO

2.4.1 SOLUBILIDAD DEL CLORURO DE PLOMO

Trabajos de investigación sobre la solubilidad del PbCl_2 como función de la temperatura y varias concentraciones de co-electrolitos han sido realizados por algunos investigadores⁽⁶⁰⁾, quienes presentan resultados-gráficos y superficies de solubilidad tridimensional del PbCl_2 , de sistemas pseudo-binarios.

En base a determinaciones experimentales, presentaron isotermas de solubilidad como función de la concentración de cloruro total (mol/lt) para el sistema acuoso $\text{PbCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ a varias temperaturas (Fig. No.2.3). El nivel mínimo correspondiente para una "aparente" solubilidad de PbCl_2 es evidente entre 0.7 y 1.5 M HCl a todas las temperaturas.

La acomplejación aniónica a alta concentración de cloruro no incrementa significativamente la solubilidad del PbCl_2 a temperaturas moderadas.

Una mayor representación gráfica en la forma de una superficie tridimensional de solubilidad se muestra en la figura No.2.4.

La superficie es relativamente plana a bajas tempe

raturas, pero es distintamente curvada alrededor de 50°C. La superficie es también más inclinada a lo largo del eje de temperatura debido al calor endotérmico de solución (el aumento de la solubilidad del plomo con la temperatura refleja el calor endotérmico de solución).

La más alta solubilidad del PbCl_2 sobre esta superficie fue 117 mM PbCl_2 a 100°C en agua pura, comparado a sólo 65mM PbCl_2 en 3M de HCl (ver fig. No.2.3 y 2.5).

SISTEMA ACUOSO PbCl_2 - NaCl

Este sistema ha sido analizado⁽⁴⁶⁾ especialmente a 25°C; mediciones de solubilidad del Pb como función de la temperatura en 1.0, 2.0 y 3.0 M de NaCl se muestra en la figura No.2.6.

La solubilidad mostrada en la figura No.2.6 es excesivamente mayor que el correspondiente sistema PbCl_2 -HCl (fig.2.3), el efecto del aumento de la concentración de NaCl es notable. Esto indicaría que el NaCl es disociado en mayor extensión que el HCl y bajo una fuerza iónica total de 3 M la actividad del cloruro es alto en NaCl que en HCl⁽⁴⁶⁾.

En la presencia de 1.0 M de NaCl, la solubilidad del PbCl_2 es comparable a en 3.0 M HCl. La solubilidad

en 3.0 M NaCl es también alto que en 0.1 M HCl, aunque no tan alto como en agua pura.

SOLUCIONES CON CONCENTRACIONES ALTAS DE CLORURO

En la determinación de la solubilidad del PbCl_2 en medios concentrados del ión cloruro (presentes como sales de cobre CuCl_2 , NaCl ó CaCl_2) han sido analizados por algunos investigadores⁽³³⁾.

Estudios realizados⁽⁵⁶⁾ sobre la solubilidad del plomo en soluciones de cloruro conteniendo solamente un catión, se reproduce en la fig.2.7 a 25°C., de donde se observa que el PbCl_2 es menos soluble en soluciones de CaCl_2 , NaCl y HCl que con respecto a agua pura para concentraciones de la sal menores que 2.0, 4.0 y 6.2 M respectivamente, debido al efecto conocido "ión común" del ión cloruro. Pero arriba de estas concentraciones la solubilidad del plomo sube drásticamente, debido al incremento de la actividad del cloruro quien favorece la formación de complejos de cloruro de plomo (PbCl_i^{2-i} , donde $i = 1$ hasta 4).

Considerando los procesos hidrometalúrgicos de cloruro desarrollados para la recuperación de plomo a partir de menas y concentrados de sulfuros, existen varios métodos para la separación del plomo a partir de la solución mezcla de co-electrolitos tales como: cementación,-

electrowinning, extracción por solventes, y crystaliza
ción de PbCl_2 por enfriamiento del licor. La última téc
nica mantiene el máximo potencial para la producción de
plomo de alta pureza al mínimo costo, cuando es utiliza
do conjuntamente con la electrólisis de sales fundidas.

Datos sobre la solubilidad de plomo en medio cloru
ro es también importante para el diseño y operación de
plantas de purificación de zinc y cobre y otros metales-
base por extracción por solventes a partir de solucio
nes que contienen plomo por cuanto la mayoría de los ex
tractantes comunes también atrapa plomo a partir de solu
ciones de cloruro dentro de condiciones apropiadas⁽³⁴⁾.

La fig. No.2.8 muestra la variación de la solubili
dad del plomo con la concentración del cloruro presente
(determinado experimentalmente para 5 a 10 M de cloruro
total, excluyendo el cloruro debido a la disolución de
 PbCl_2) en solución, ambos en el punto de ebullición y a
 25°C .

Los puntos de ebullición de varias soluciones se
muestra en la tabla No.2.11. La figura No.2.8 muestra la
considerable diferencia en la solubilidad del plomo en
tre los dos sistemas investigados (ambos sistemas contie
nen además 0.88 M CuCl_2 y 1 M HCl) por ejemplo la máxima

TABLA No. 2.11

PUNTOS DE EBULLICION (°C) DE SOLUCION A VARIAS CONCENTRACIONES
DEL ION CLORURO (Holdich R.G. - ref. No. 33)

SAL	TEMPERATURA (°C) DE EBULLICION						
	CONCENTRACION TOTAL DE CLORURO (M)						
	5	6	635	7	8	9	10
Na Cl	104	106	107	-	-	-	-
Ca Cl ₂	104	107	-	109	111	113	115

solubilidad en el punto de ebullición utilizando NaCl y CaCl_2 a 6.35 M de cloruro total son 0.26 y 0.15 M respectivamente. Ello es probablemente al efecto de actividad del cloruro mas favorable en la solución de NaCl que en CaCl_2 , a concentraciones altas de cloruro.

La fig. No.2.7 también reproduce esta observación a rriba de 4 M de cloruro total a 25°C . Sin embargo, la efectividad de NaCl como fuente de actividad de cloruro es limitado por su solubilidad, siendo el valor de 6.35M de cloruro total el máximo posible. El uso de CaCl_2 como origen de actividad de cloruro provee soluciones estables hasta 13.5M de cloruro total con el correspondiente in cremento en la solubilidad del plomo.

Es interesante la siguiente observación, la solubi lidad del plomo a 6.35 M de cloruro total en soluciones- conteniendo NaCl es equivalente a una solución con 8.5 M de cloruro total conteniendo CaCl_2 , comparados ambos en la curva correspondiente al punto de ebullición; estas soluciones corresponden para concentraciones de 3.59 M NaCl y 2.87 M CaCl_2 (el cloruro restante proviene de 0.88 M CuCl_2 y 1 M HCl) y para la fuerza iónica total aproxi madamente de 7 y 12 respectivamente.

La fig. No.2.9 muestra la influencia de la tempera-

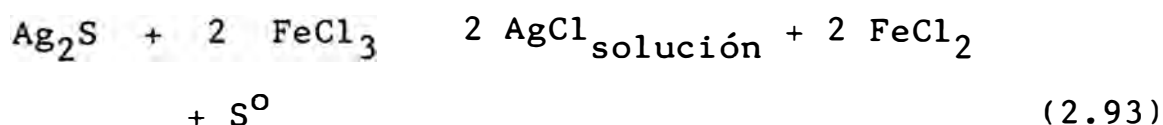
tura en la solubilidad del plomo. Las curvas correspondientes a soluciones de NaCl y CaCl₂ muestran tendencias similares, descendiendo siempre la concentración del plomo linealmente entre el punto de ebullición y 50°C, en aproximadamente 0.14 M de diferencia en la solubilidad del plomo entre estas dos temperaturas para concentraciones altas de cloruro (mayor que 6 M), y 0.09 M de diferencia a baja concentración (5M). Por trabajos experimentales realizados indican que durante el enfriamiento controlado de estas soluciones la masa de cristales blancos de PbCl₂ se incrementa sin formación alguna de sales dobles (el cual reduciría la pureza de estos cristales), la pureza de dichos cristales obtenida de soluciones 3.6 M CaCl₂ (y cloruro total 10 M) saturado de plomo durante el enfriamiento de 90 a 15°C reportan 99.2% PbCl₂ (contenido de plomo) y no se detecta la presencia de calcio.

La fig. 2.9 muestra también la variación de la solubilidad del PbCl₂ con la temperatura en agua desionizada. Las curvas de las fig. No.2.7 y 2.9 permite estimar la solubilidad para cualquier concentración de cloruro dentro del rango analizado y para temperaturas de la solución entre 15°C y el punto de ebullición. Esto cubre la mayor parte de las soluciones de interés comercial en la lixiviación oxidativa. Por ejemplo, si una solución lixivante conteniendo 6.35 M cloruro total compuesto de PbCl₂, NaCl, CuCl₂ y HCl es enfriada a partir del punto

de ebullición a 50°C, antes de ulteriores tratamientos - hidrometalúrgicos, se debe esperar una concentración de plomo de 0.12 M para la siguiente etapa. Esto puede ser considerado como una carga circulante en plomo, si la solución lixivante no es purificado, regenerada y luego retornado a la etapa de lixiviación. La cristalización - de PbCl₂, es decir, la recuperación de plomo, no tendría lugar a concentraciones por debajo de 0.12 M y esta concentración representará una reducción en la concentración de cloruro libre de alrededor 0.5 M, debido a la formación del complejo PbCl₄⁻²

2.4.2 SOLUBILIDAD DE CLORURO DE PLATA

De los numerosos métodos hidrometalúrgicos adecuados para el tratamiento de los concentrados de sulfuros, la lixiviación con cloruro férrico es uno de los más atractivos. La plata está usualmente presente como un mineral sulfurado para su recuperación el sulfuro debe ser convertido a cloruro y el AgCl producido debe disolverse en la solución:



Debido a la importancia de tener AgCl en solución - algunos investigadores⁽²⁴⁾, han publicado resultados experimentales de la solubilidad de AgCl en medio FeCl₃-HCl

para un rango de temperatura y concentraciones probables de usos industriales.

SOLUCIONES FeCl_3 - HCl

La fig. No.2.10 muestra las solubilidades determinadas experimentalmente de AgCl en un medio de 0.3 M HCl y con teniendo varias concentraciones de FeCl_3 . La solubilidad incrementa gradualmente con el aumento de la temperatura para todas las concentraciones de hierro estudiadas. Por ejemplo, a 90°C la solución conteniendo 0.1 M FeCl_3 disolvería solamente 40 mg AgCl/lt , mientras una concentración comercial conveniente: 2 M FeCl_3 disolvería 900 mg AgCl/lt a aquella temperatura y alrededor de 250 mg/lt a temperatura ambiente.

Solubilidades mayores ≈ 250 mg/lt son suficientes para asegurar que toda la plata presente en la mayoría de los concentrados de sulfuros podría pasar a solución como AgCl .

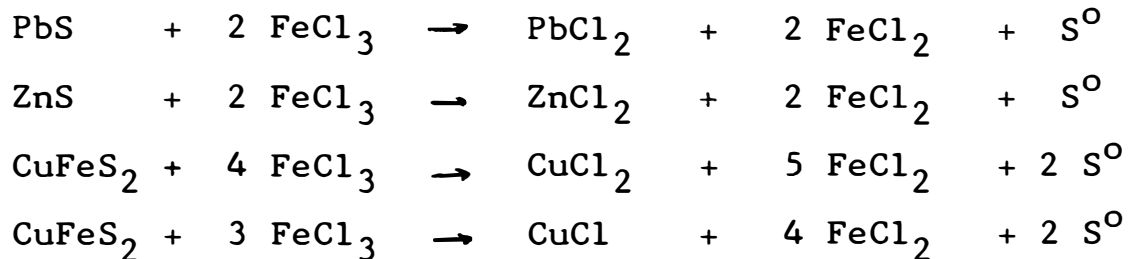
La fig. No.2.11 muestra las solubilidades de AgCl - determinadas experimentalmente ⁽²⁴⁾, en solución conteniendo 0.1 M FeCl_3 y a varias concentraciones de HCl .

A una temperatura dada, la solubilidad sube rápidamente con el incremento de la concentración de HCl , de

una manera análoga a lo observado con el incremento de la concentración de FeCl_3 .

Concentraciones ácidas diluidas tienen relativamente un modesto efecto en la solubilidad de AgCl , especialmente a bajas temperaturas.

SOLUCIONES CONTENIENDO FeCl_2 , ZnCl_2 ó CuCl_2



Las ecuaciones arriba escritas, indican que durante los procesos de lixiviación con cloruro férrico, el ión férrico es reducido con la formación de FeCl_2 y varios cloruros de metales base tales como ZnCl_2 , CuCl_2 ó PbCl_2 .

El efecto en la solubilidad del cloruro de plata por la formación de tales iones merece ser analizado. La fig. No.2.12 ilustra el efecto del incremento de la concentración de FeCl_2 en la solubilidad de AgCl en un medio 0.3 M $\text{HCl} - \text{FeCl}_2$. La solubilidad se incrementa sustancialmente con el incremento de ambos: temperatura y concentración de FeCl_2 .

En comparación con la fig. No.2.10 indica una alta solubilidad de AgCl aproximadamente doble en el sistema FeCl_2 relativo a un medio equimolar FeCl_3 . El aumento de la solubilidad en el medio FeCl_2 es probablemente atribuible al bajo nivel de acomplejación de $\text{Fe}^{+2} - \text{Cl}^-$, el ión férrico es conocido por formar complejos fuertes con el cloruro⁽¹⁰⁾, y estos reducen al menos tanto los iones cloruro aprovechables para acomplejar y solubilizar al cloruro de plata.

Estos datos sugieren también que la reducción del cloruro férrico a cloruro ferroso durante los procesos de lixiviación no tendrían un efecto adverso en la solubilidad de AgCl.

La figura No.2.13 presenta las curvas de solubilidad experimental obtenidas en un medio 1.0 M $\text{FeCl}_3 - 0.3$ M HCl, conteniendo también 1.0 M de FeCl_2 , CuCl_2 ó ZnCl_2 . Como es esperado (la figura 2.12), la presencia de FeCl_2 en la solución incrementa sustancialmente la solubilidad de AgCl a todas las temperaturas investigadas. El cloruro de cobre aumenta la solubilidad pero no en el mismo grado como FeCl_2 . El cloruro de plomo es escasamente soluble a 25°C, y la presencia de pequeñas concentraciones de PbCl_2 se espera que tenga un efecto no apreciable en la solubilidad de AgCl.

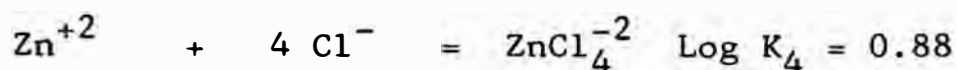
La figura No.2.13 también indica que la adición de 1.0 M $ZnCl_2$ al medio 1.0 M $FeCl_3$ - 0.3 M HCl , origina una ligera disminución a la solubilidad del $AgCl$. Esta influencia inesperada del $ZnCl_2$ fue examinada en detalle⁽²⁴⁾ y los resultados se presentan en la figura No.2.14 Aunque la solubilidad de $AgCl$ incrementa sistemáticamente con la subida de la temperatura prescindiendo de la concentración de $ZnCl_2$, no existe tal simple relación para el efecto de la concentración de $ZnCl_2$, en la solubilidad de $AgCl$ (examinado en 1.0 M $FeCl_3$ - 0.3 M HCl).

Las bajas tendencias de las curvas indica que la solubilidad cae invariablemente, aunque ligeramente, cuando la concentración es incrementada de 0.0 a 1.5 M $ZnCl_2$. A $90^{\circ}C$; la adición de 1.5 M $ZnCl_2$ a un medio 1.0 M $FeCl_3$ - 0.3 M HCl causa una caída de la solubilidad de $AgCl$ alrededor de 30%. Concentraciones arriba de 1.5 M $ZnCl_2$ incrementa la solubilidad $AgCl$ pero el efecto no es muy pronunciado.

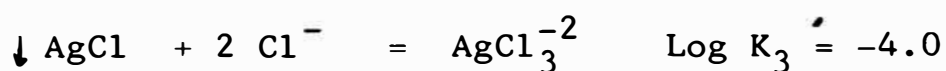
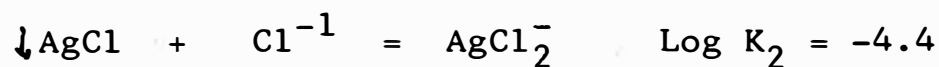
A temperaturas altas la solubilidad en un medio 3.0 M $ZnCl_2$ - 1.0 M $FeCl_3$ - 0.3 M HCl , es cercano a lo correspondiente para un medio $FeCl_3$ - HCl no conteniendo $ZnCl_2$. En general el $ZnCl_2$ tiene un modesto y algún efecto complejo en la solubilidad del cloruro de plata -

que debe estar relacionado con la formación de cloro complejos.

El cloruro de zinc tiene una fuerte tendencia hacia la formación de cloro complejos⁽¹⁰⁾.



Claramente la disolución de ZnCl_2 , no origina un incremento significativo a la concentración del ión cloruro libre, y por ello, esta sal tiene un pequeño efecto - en el acomplejamiento y solubilidad del cloruro de plata:



SOLUCIONES CONTENIENDO NaCl

Los cloruros alcalinos son reconocidos por incrementar - la solubilidad de AgCl , y el cloruro de sodio es el más adecuado y barato de estas sales.

Por lo tanto, la adición de NaCl a una solución lixivante FeCl_3 es un medio conveniente de incrementar la solubilidad de AgCl mientras que simultáneamente se eleva el punto de ebullición de la solución, permitiendo de este modo altas temperaturas de lixiviación.

La figura 2.15 muestra las curvas de solubilidad de AgCl en un medio 0.5 M FeCl₃ - 0.3 M HCl conteniendo varias concentraciones de NaCl.

La solubilidad de AgCl incrementa progresivamente - con la subida de temperatura prescindiendo de la concentración de NaCl. Posteriormente la presencia de NaCl eleva significativamente la solubilidad de AgCl dentro de todas las condiciones estudiadas.

En un medio 0.5 M FeCl₃ - 0.3 M HCl no conteniendo NaCl disuelve solamente \approx 200 mg AgCl/lt a 100°C, el mismo medio con 3 M NaCl solubiliza sobre 2000 mg AgCl/lt a esta temperatura.

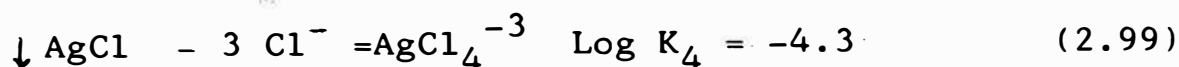
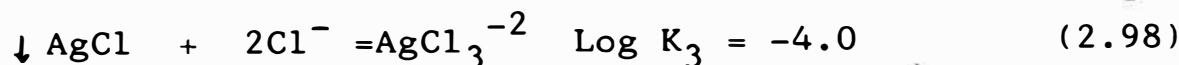
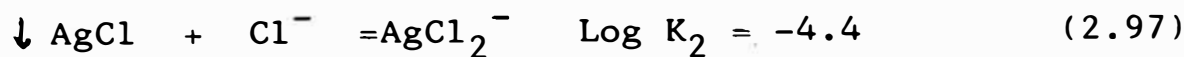
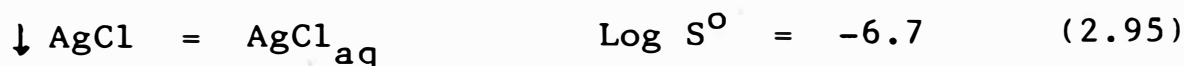
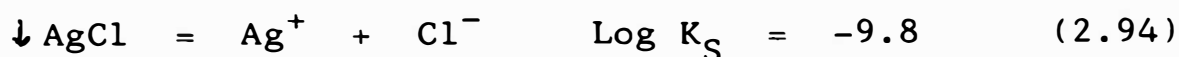
En soluciones conteniendo más de 2 M NaCl la solubilidad de AgCl excede a 300 mg AgCl/lt aún a 20°C.

La figura 2.16 ilustra la solubilidad de AgCl determinado experimentalmente⁽²⁴⁾ como una función de la temperatura para soluciones conteniendo 2.0 M NaCl - 0.3 M HCl y varias concentraciones de FeCl₃. La solubilidad se incrementa sistemáticamente con ambos incrementos: temperatura y concentración de FeCl₃. Para el medio más concentrado FeCl₃, la solubilidad excede 1500 mg AgCl/lt a 90°C, y solubilidades sobre 300 mg AgCl/lt son detectados aún a temperatura ambiente.

2.4.3 DETERMINACION TEORICA DE LA SOLUBILIDAD DE $PbCl_2$ y $AgCl$ EN MEDIO CLORURADO CONCENTRADO POR APLICACION DE LAS RELACIONES TERMODINAMICAS.

En un medio de alta concentración del ión cloruro, la solubilidad de ciertos compuestos metal-cloruro aumenta significativamente debido a la formación de moléculas cloro complejas.

SISTEMA PLATA-CLORURO



donde K_S = constante termodinámica de solubilidad, S^0 = constante de solubilidad molecular (la contribución de la especie molecular es de 0.1 - 1%, aproximadamente, de la solubilidad del compuesto progenitor en agua) y K_1 - hasta K_4 son constantes termodinámicas de equilibrio.

En general, podemos expresar la solubilidad total, S_T , -

del cloruro de plata como la suma de las concentraciones de todas las especies pertinentes:

$$S_T = C_{Ag^+} + C_{AgCl_{aq.}} + \sum_{i=1}^3 C_{AgCl_{(i+1)}^{-i}} \quad (2.100)$$

relacionando las concentraciones mutuamente con las diversas constantes termodinámicas de equilibrio (ecuaciones 2.94 hasta 2.99) de un modo riguroso, tenemos:

$$K_S = C_{Ag^+} \cdot \gamma_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (2.101)$$

$$S^0 = C_{AgCl_{aq.}} \cdot \gamma_{AgCl_{aq.}} \quad (2.102)$$

$$K_2 = \frac{C_{AgCl_2^-} \cdot \gamma_{AgCl_2^-}}{a_{Cl^-}} \quad (2.103)$$

$$K_3 = \frac{C_{AgCl_3^{-2}} \cdot \gamma_{AgCl_3^{-2}}}{a_{Cl^-}^2} \quad (2.104)$$

$$K_4 = \frac{C_{AgCl_4^{-3}} \cdot \gamma_{AgCl_4^{-3}}}{a_{Cl^-}^3} \quad (2.105)$$

Considerando que la concentración de plata en solución en un medio de modesta concentración de cloruro (2 M NaCl) excede a 300 mg AgCl/lit⁽²⁴⁾ equivalente a 2.09 mM AgCl ó 220 mg Ag/lit) aún a 20°C, la cual comparada con la concentración de iones cloruro en la solución, ge

neralmente del orden de 5000 a 6000 mM, es posible con un margen de un mínimo error considerar las actividades de especies portadoras de plata iguales a su concentración, es decir, consideramos los coeficientes de actividad de tales especies igual a la unidad (en las relaciones No.2.101 hasta 2.105). De este modo la solubilidad total (S_T) de plata se expresa así:

$$S_T = \frac{K_s}{a_{Cl^-}} + S^o + K_2 \cdot a_{Cl^-} + K_3 \cdot a_{Cl^-}^2 + K_4 \cdot a_{Cl^-}^3$$

equivalente a:

$$S_T = \frac{10^{-9.8}}{a_{Cl^-}} + 10^{-6.7} + 10^{-4.4} \cdot a_{Cl^-} + 10^{-4.2} \cdot a_{Cl^-}^2 + 10^{-4.33} \cdot a_{Cl^-}^3$$

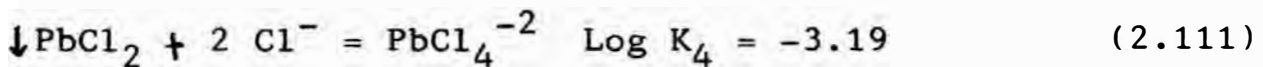
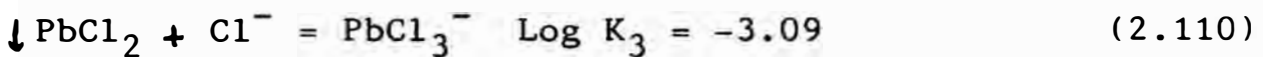
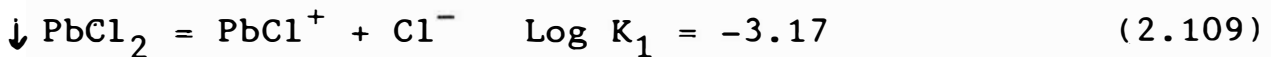
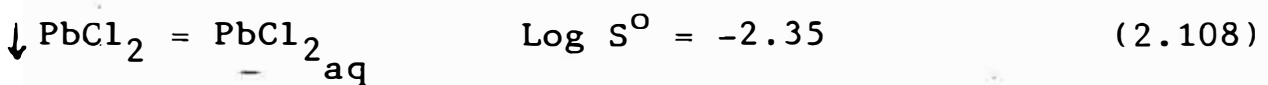
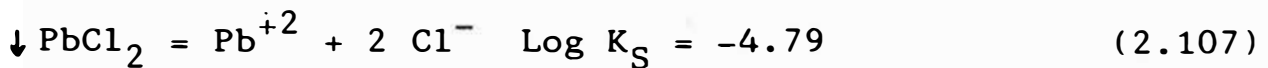
----- (2.106)

En la figura No.2.17 se muestra la variación de la solubilidad total de AgCl en función de la actividad del ión cloruro, en donde se aprecia el efecto sensible en la solubilidad, en el cual la curva presenta una pendiente ascendente conforme la actividad del ión Cl^- se eleva. Para una actividad del ión cloruro en un medio acuoso de 5 molal, el valor de la solubilidad correspondiente es aproximadamente 9 m molal (aproximadamente 1290 mgr. AgCl/Kg disolvente).

Este valor también es corroborado por medio de la figura No.2.25 (diagrama logarítmico de concentración para el sistema plata-cloruro -capítulo II, item 2.6.2) en

donde para una actividad del ión cloruro igual a 5 molal (PCl = -0.7) corresponde la concentración de AgCl_4^{-3} = aproximado de 9.3 m molal ($\text{Log } C_{\text{AgCl}_4^{-3}} \cong -2.03$)

SISTEMA PLOMO-CLORURO



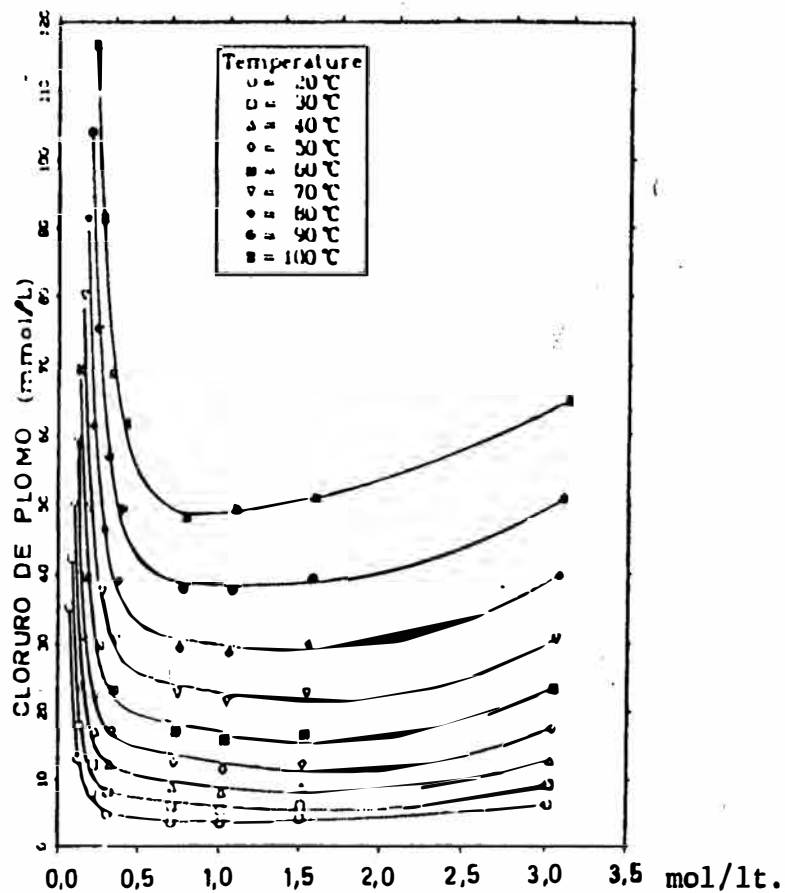
Solubilidad total: S_T

$$S_T = C_{\text{Pb}^{+2}} + C_{\text{PbCl}^+} + C_{\text{PbCl}_{2\text{aq}}} + C_{\text{PbCl}_3^-} + C_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$

En función de la actividad del ión cloruro:

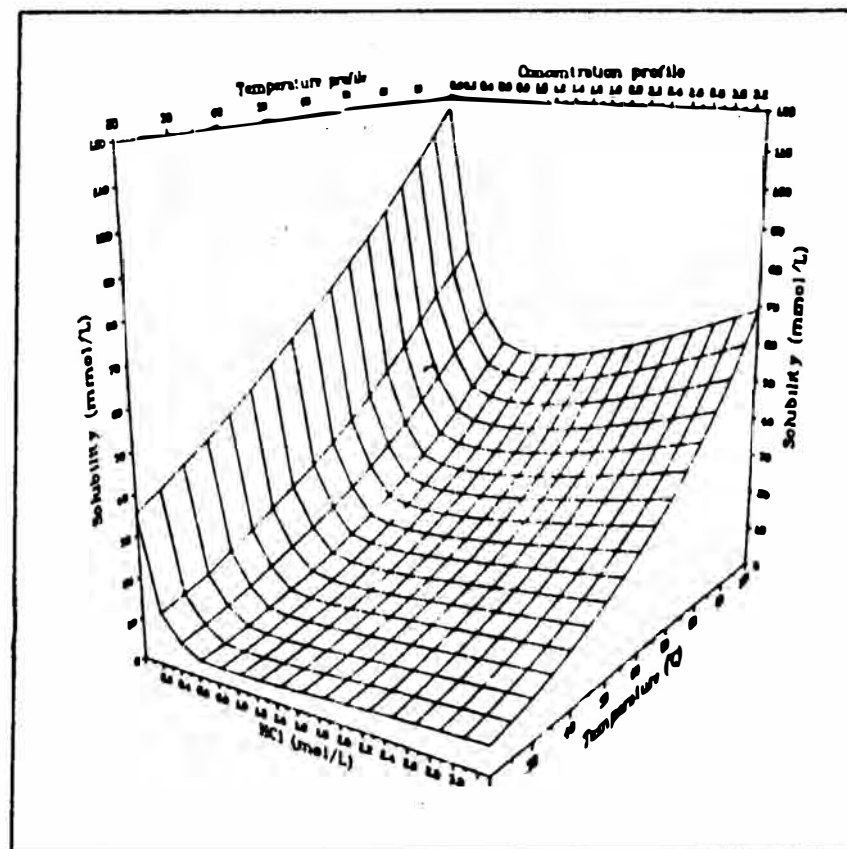
$$S_T = \frac{10^{-4.79}}{a_{\text{Cl}^-}^2} + \frac{10^{-3.17}}{a_{\text{Cl}^-}} + 10^{-2.35} + 10^{-3.09} \cdot a_{\text{Cl}^-} + 10^{-3.19} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (2.112)$$

En la figura No.2.18 se aprecia la variación de la solubilidad de PbCl_2 en función de la actividad del ión cloruro, en esta gráfica se observa que a baja actividad del ión cloruro la solubilidad de PbCl_2 es mucho mayor - comparado con AgCl .



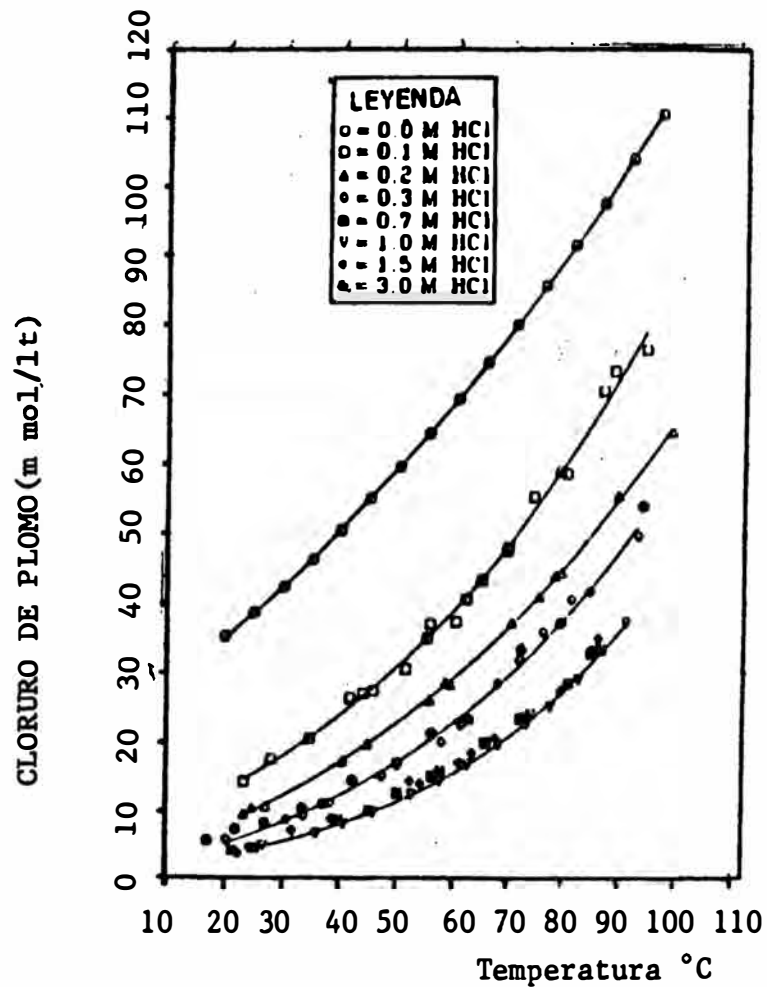
ISOTERMAS DE SOLUBILIDAD DE $PbCl_2$ EN
 FUNCION DE LA CONCENTRACION DE CL
RURO TOTAL EN SOLUCIONES ACUOSAS BI
NARIAS DE HCl (Tan.G - ref. N°60)

FIGURA N°2.3



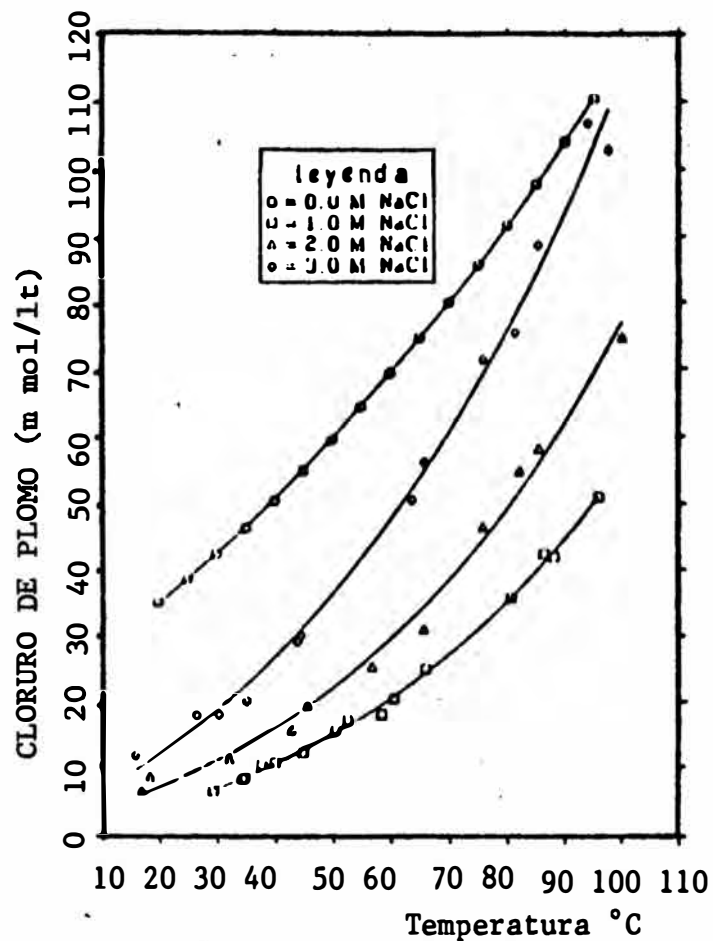
SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD DE $PbCl_2$ COMO FUNCION
 DE LA CONCENTRACION DE HCl Y DE LA TEMPERATURA -
 EN SOLUCION ACUOSA DE HCl (Tan G.- Ref. N°60).

FIGURA N° 2.4



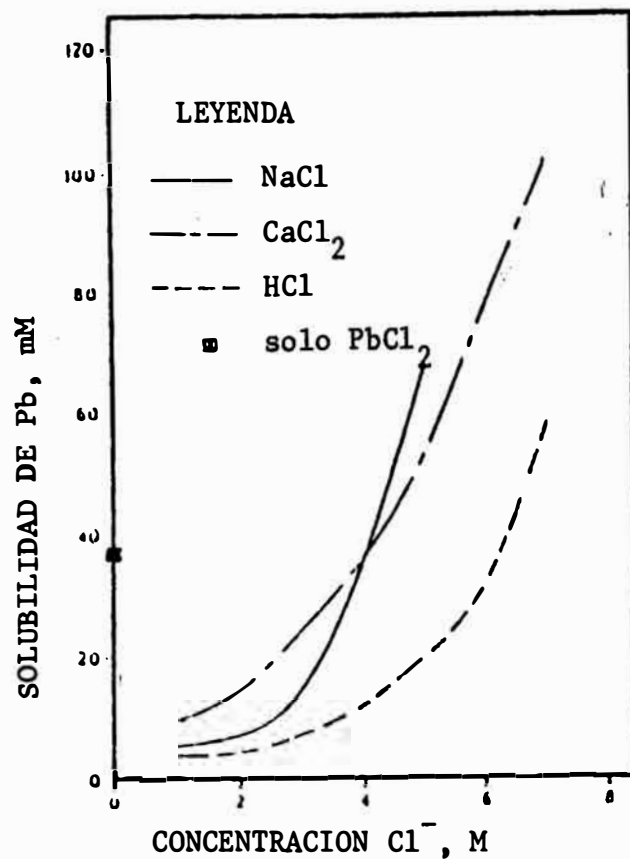
SOLUBILIDAD DE $PbCl_2$ EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA SOLUCIONES ACUOSAS BINARIAS DE HCl (Tan G.-ref.N°60)

FIGURA N°2.5



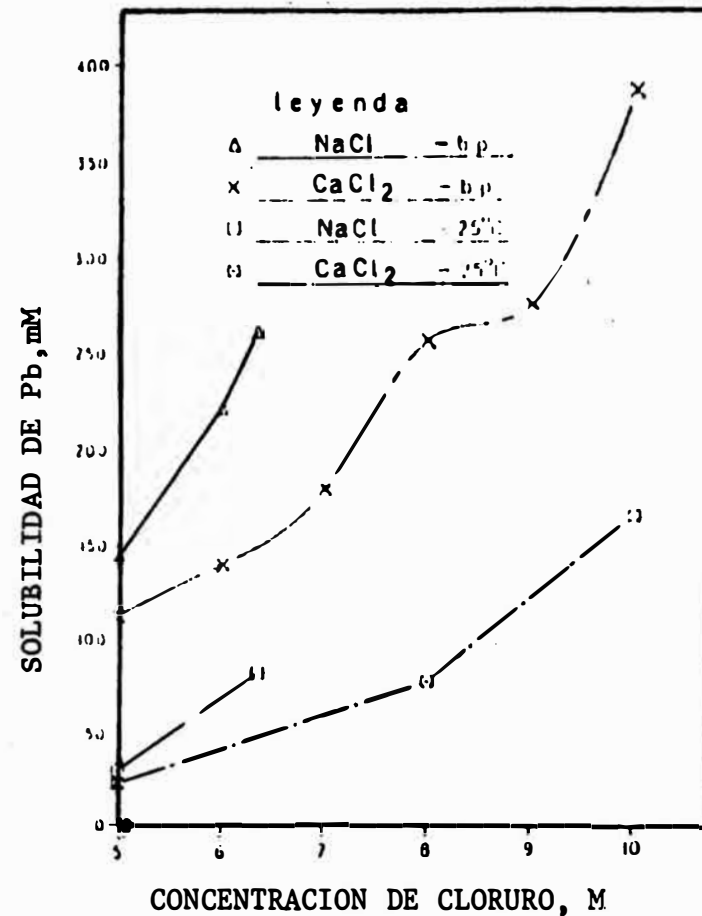
SOLUBILIDAD DE $PbCl_2$ EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA SOLUCIONES ACUOSAS BINARIAS DE NaCl (Tan G.-ref.N°60)

FIGURA N°2.6



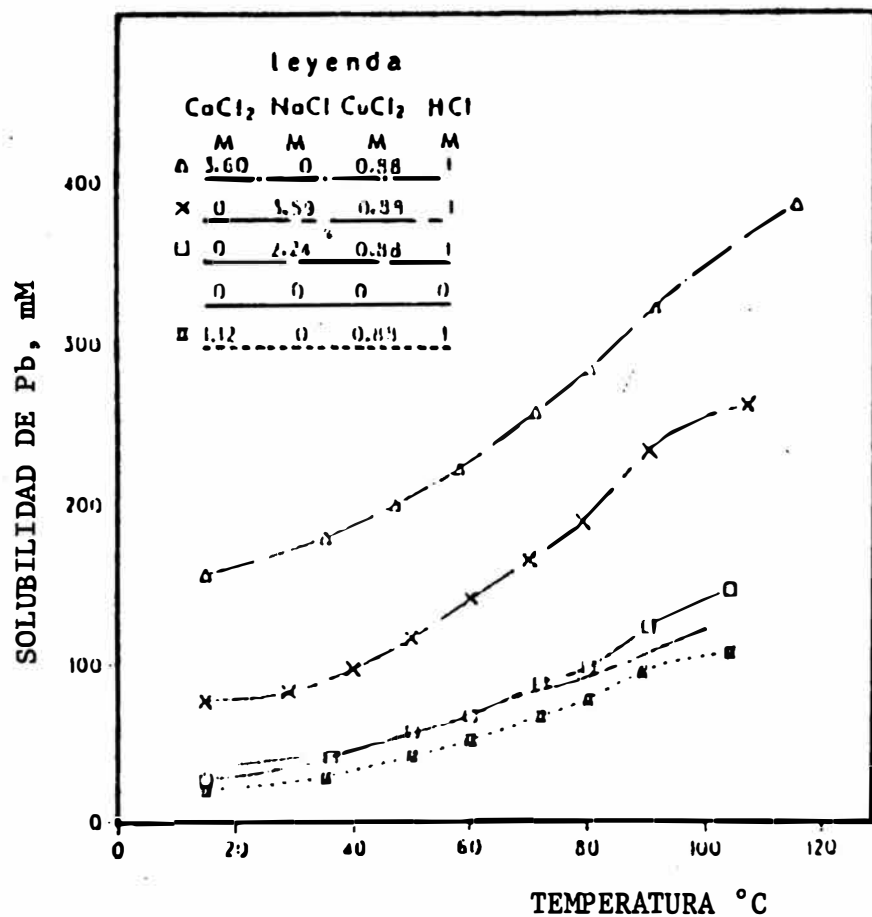
SOLUBILIDAD OBSERVADA DEL PLOMO EN SOLUCIONES DE NaCl, HCl (Holdich R.G.- ref. N°33) y CaCl₂ (Peters E.-ref. N°50) a 25°C

FIGURA N° 2.7



MEDICIONES EXPERIMENTALES DE LA SOLUBILIDAD DE Pb EN MEDIOS LIXIVIANTE DE CLORURO ACUOSO CONTENIENDO HCl : 1 M, CuCl₂ : 0,88M, versus LA CONCENTRACION DE NaCl ó CaCl₂ (Holdich R.G.- ref. N°33).

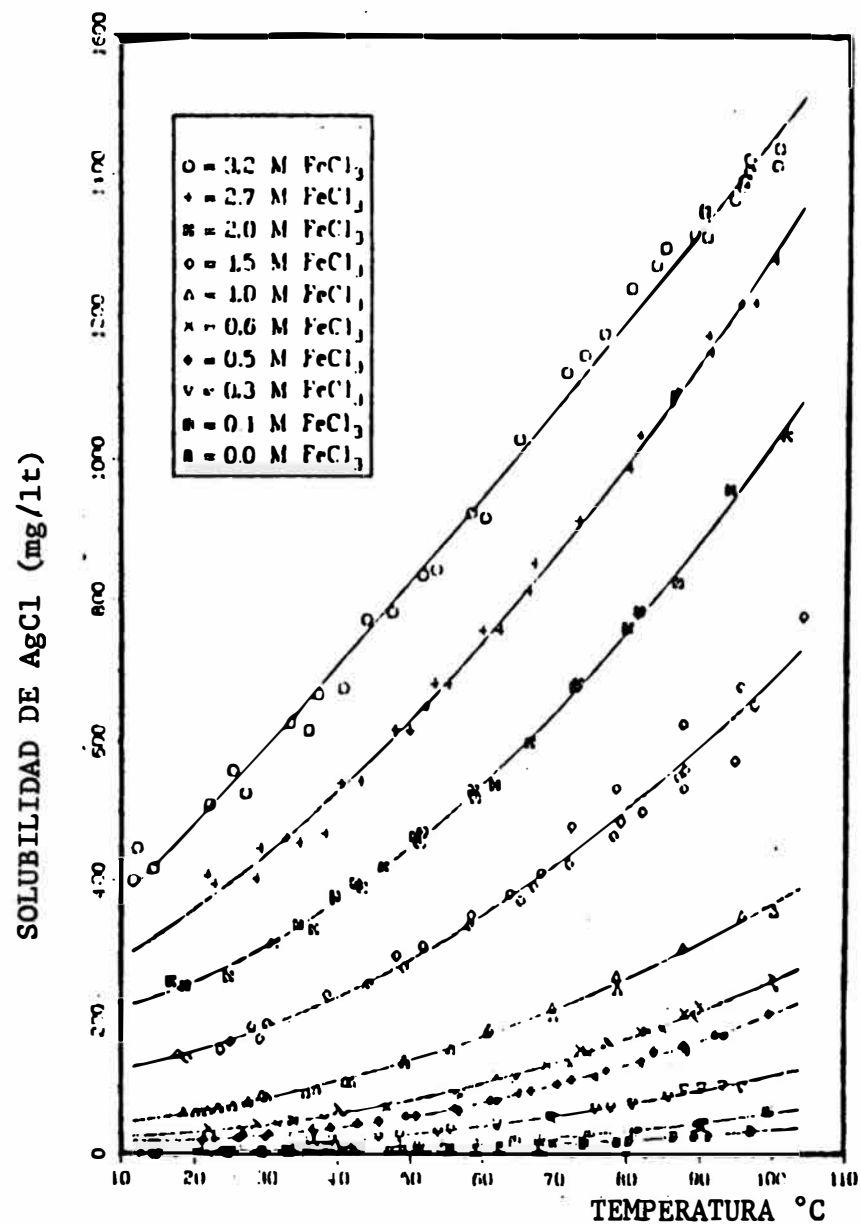
FIGURA N°2.8



MEDICION DE LA SOLUBILIDAD DE Pb, versus LA TEMPERATURA DEL MEDIO CLORURO ACUOSO.

(Holdich R.G. - ref. N°33)

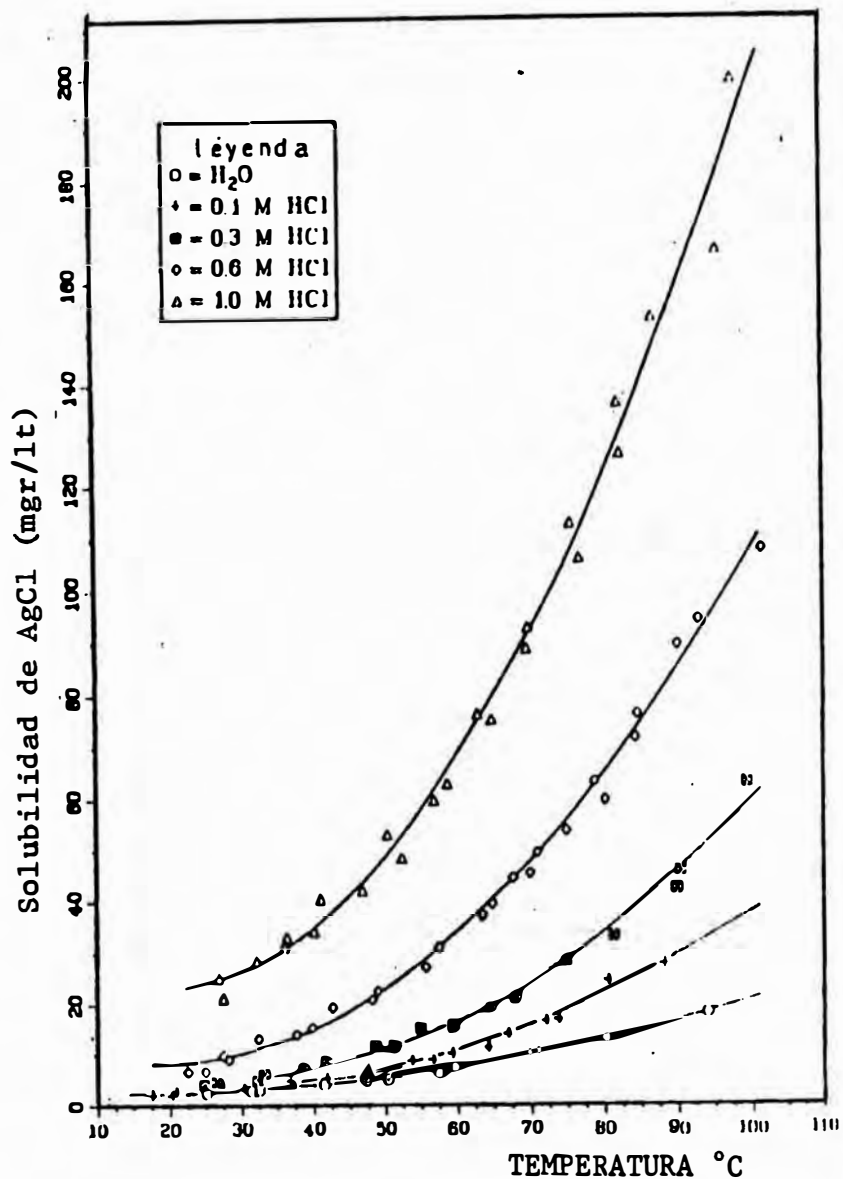
FIGURA N°2.9



MEDICIONES EXPERIMENTALES DE SOLUBILIDAD DE AgCl EN UN MEDIO 0.3 M HCl, versus LA CONCENTRACION DE FeCl₃

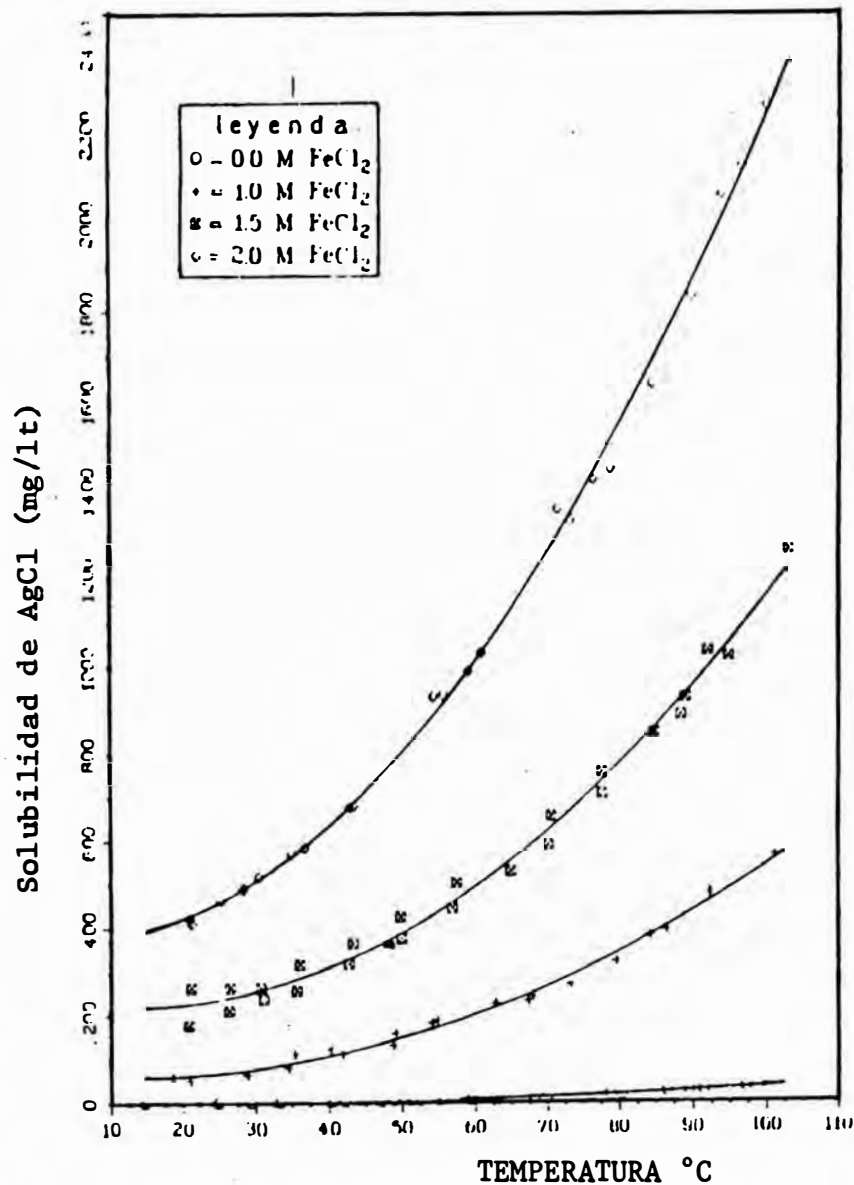
(Dinardo O.- ref. N°24)

FIGURA N°2.10



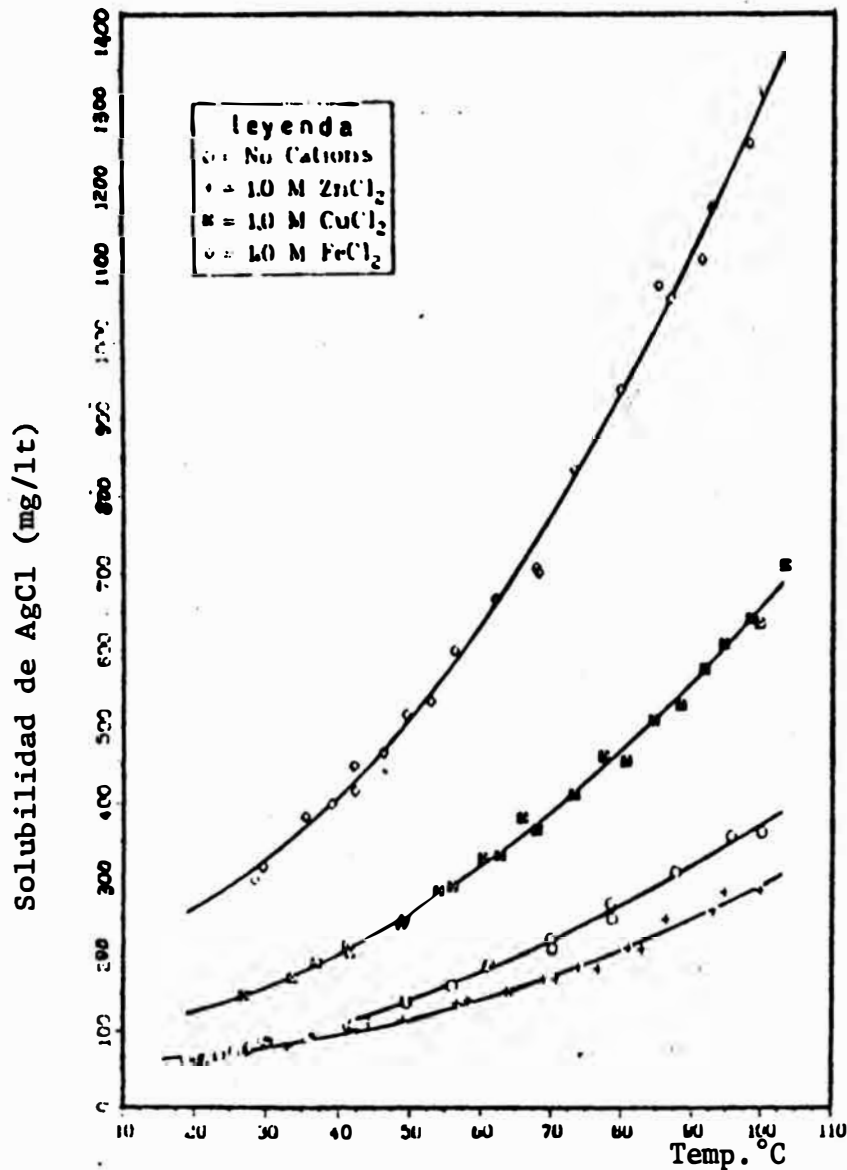
MEDICIONES EXPERIMENTALES DE LA SOLUBILIDAD DE AgCl EN UN MEDIO 0,1M FeCl₃ versus LA CONCENTRACION DE HCl (Dinardo O.-ref.N°24)

FIGURA N°2.11



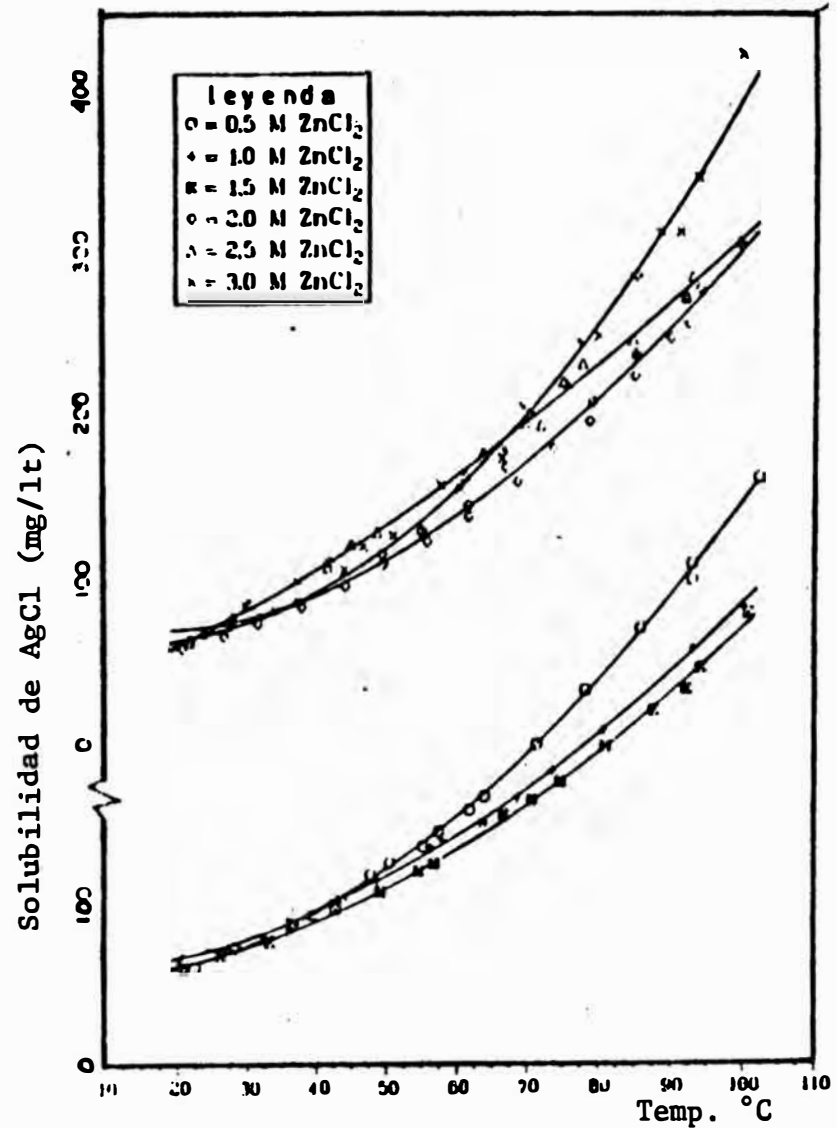
MEDICIONES EXPERIMENTALES DE SOLUBILIDAD DE AgCl EN UN MEDIO 0,3 M HCl versus LA CONCENTRACION DE FeCl₂ (Dinardo O.- ref. N°24)

FIGURA N°2.12



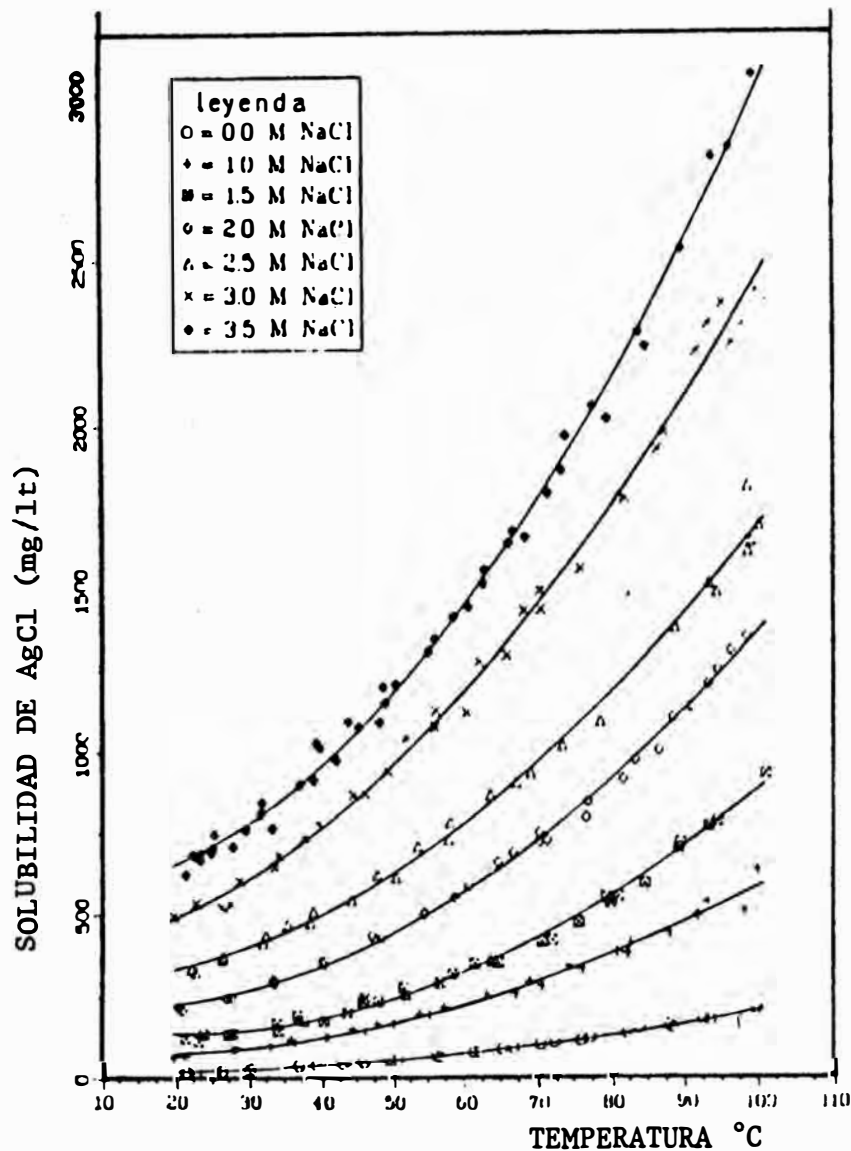
EL EFECTO DE 1.0 M DE $ZnCl_2$, $CuCl_2$ ó $FeCl_2$ SOBRE LA SOLUBILIDAD DE $AgCl$ EN UN MEDIO DE 1.0 M $FeCl_3$ - 3.0M HCl (Dinardo O.-Ref.N°24)

FIGURA N°2.13



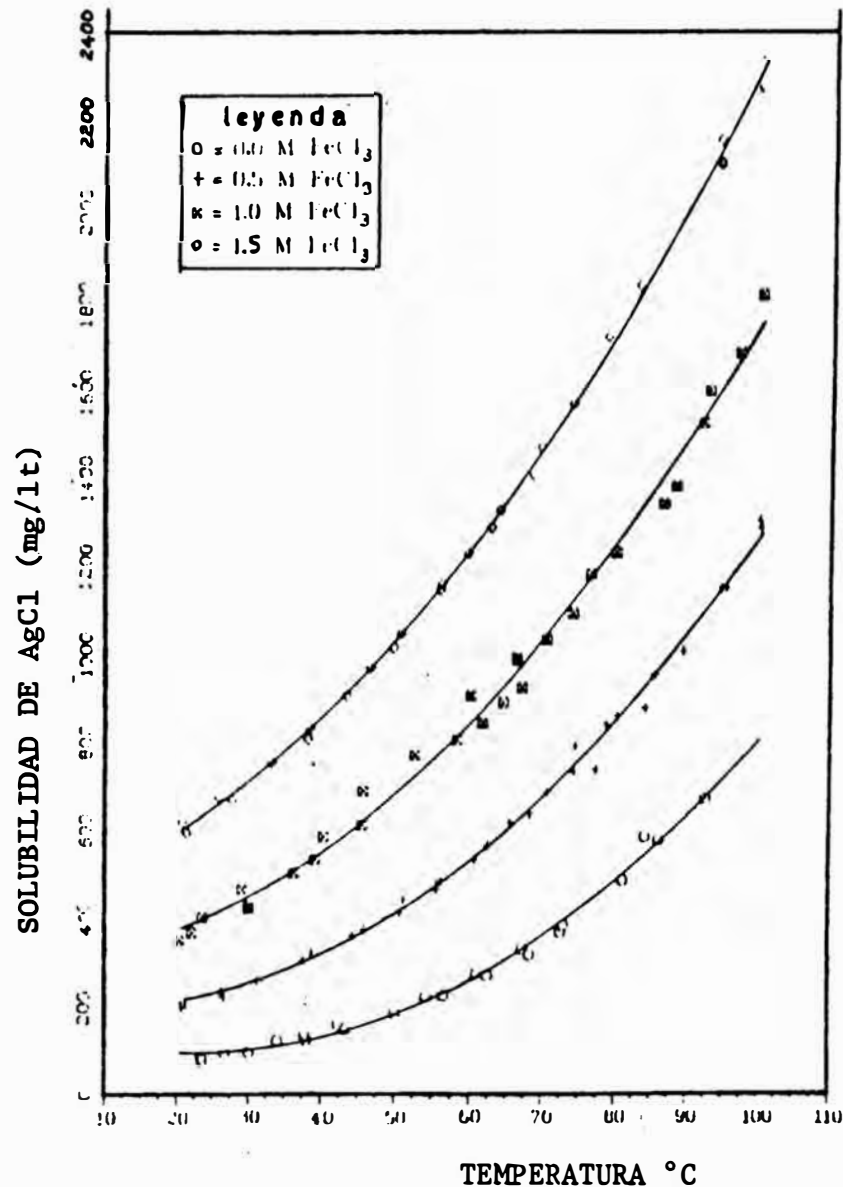
EL EFECTO DE LA CONCENTRACION DE $ZnCl_2$ SOBRE LA SOLUBILIDAD DE $AgCl$ EN UN MEDIO 1.0M $FeCl_3$ - 0,3 M HCl (Dinardo O.- Ref. N°24)

FIGURA N°2.14



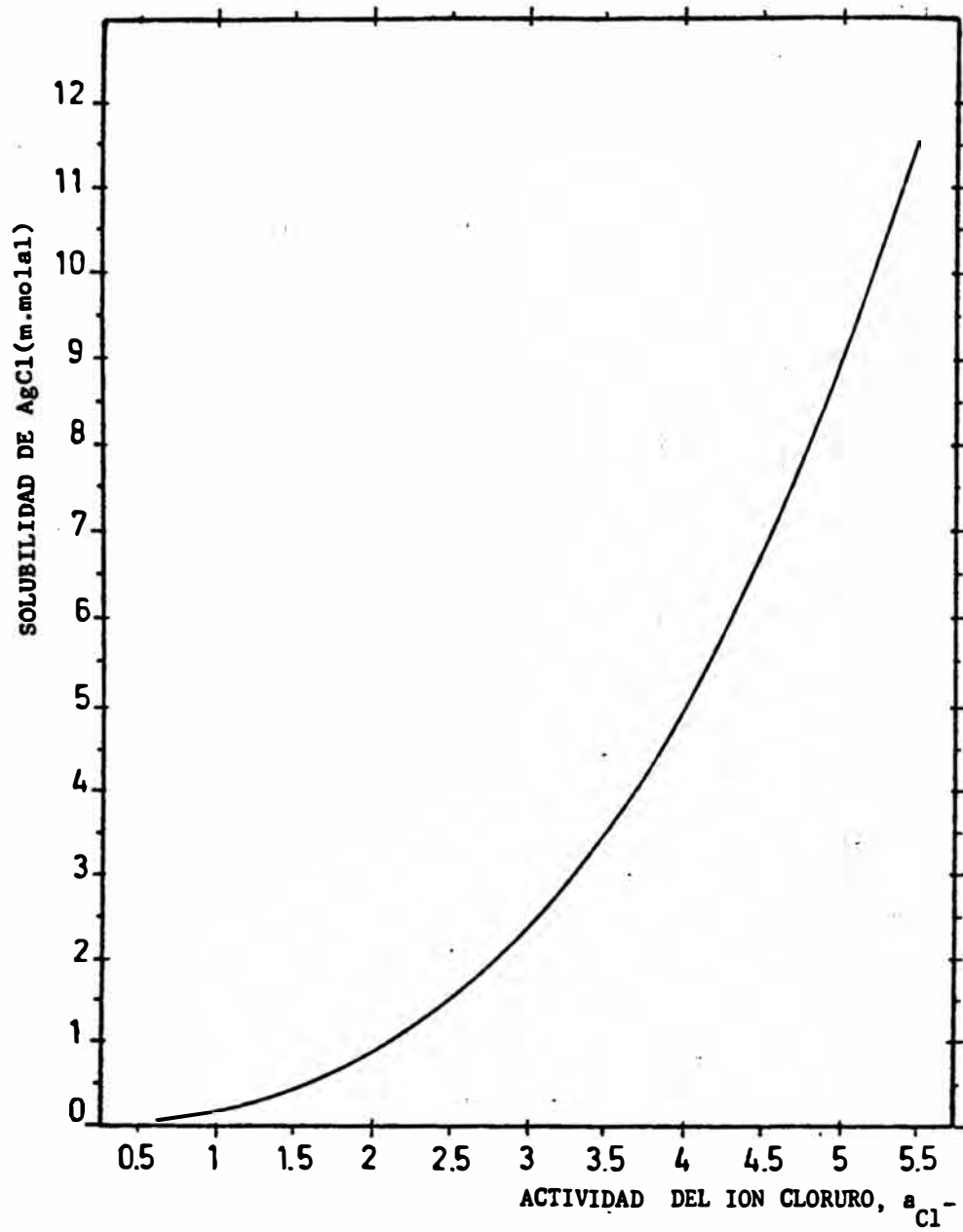
MEDICIONES EXPERIMENTALES DE LA SOLUBILIDAD DE AgCl EN UN MEDIO 0,5M FeCl₃-0,3 M HCl versus LA CONCENTRACION DE NaCl (Dinardo O.- ref. N°24)

FIGURA N°2.15



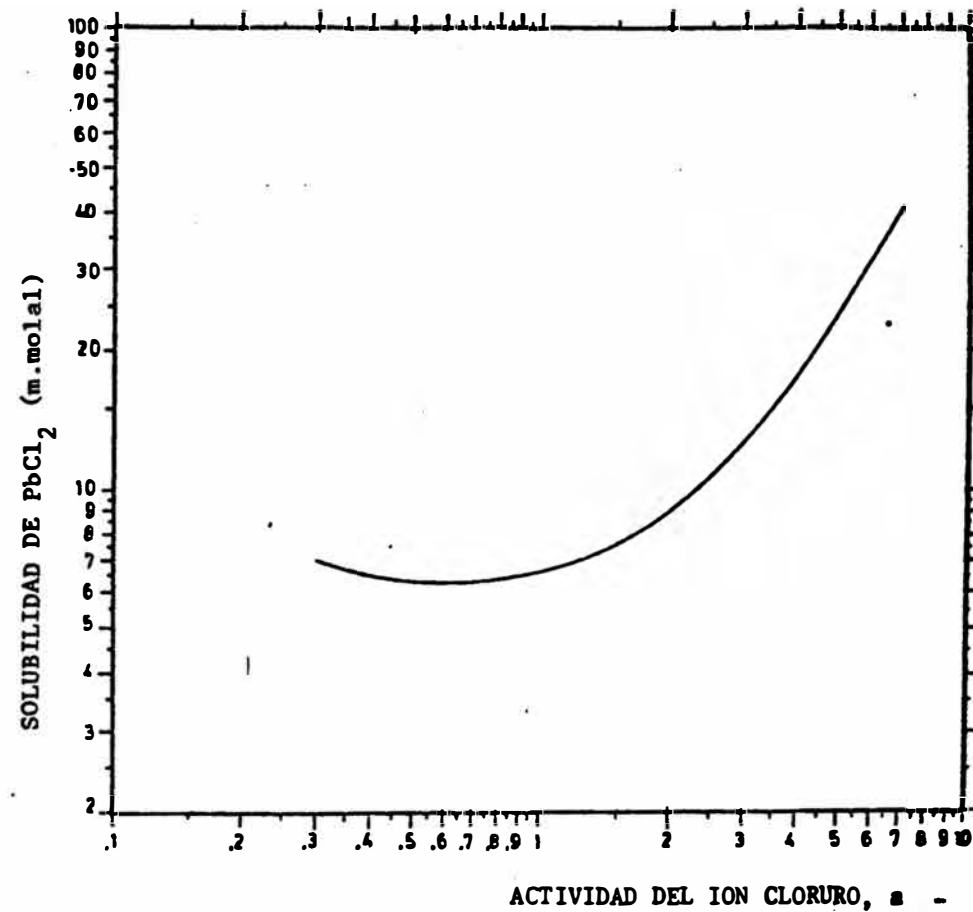
EFECTO DE LA CONCENTRACION DE FeCl₃ SOBRE LA SOLUBILIDAD DE AgCl EN UN MEDIO 2,0 M NaCl - 0,3 M HCl (Dinardo O.- ref. N°24)

FIGURA N°2.16



SOLUBILIDAD TOTAL DE AgCl versus LA ACTIVIDAD DEL ION CLORURO EN SOLUCION ACUOSA A 25°C(DETERMINADO POR RELACIONES TERMODINAMICAS).

FIGURA N°2.17



SOLUBILIDAD TOTAL DE PbCl₂, versus LA ACTIVIDAD DEL ION CLORURO EN SOLUCION ACUOSA, A 25°C (DETERMINADO POR RELACIONES TERMODINAMICAS).

FIGURA N°2.18

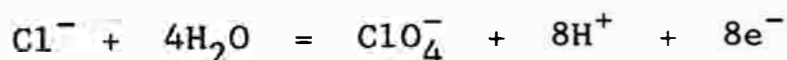
2.5 DIAGRAMAS TENTATIVOS E_h -PH PARA LOS SISTEMAS: PLATA-CLORURO-AGUA, y PLOMO-CLORURO-AGUA.

De acuerdo al diagrama de Eh-PH de M. Pourbaix (ref. 53) de los sistemas plata-agua, plomo-agua y cloro-agua- (sistema estable) correspondiente a las fig. No.2.19, - 2.20 y 2.21 respectivamente, a condiciones de $t = 25^{\circ}\text{C}$ y 1 atm, se ha diseñado los diagramas plata-cloruro-agua y plomo-cloruro-agua mostrado en las figuras No.2.22 y 2.23 respectivamente.

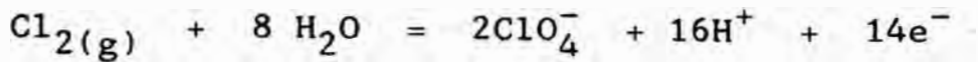
Para la construcción de los diagramas E_h -PH de am bos sistemas, fué necesario recurrir a las tablas B-1 y B-2 (Anexo B) respectivamente, donde se muestra las subs tancias consideradas y no consideradas para el diseño, - así como sus respectivos potenciales químicos standard- para determinar las ecuaciones del potencial óxido-reduc- ción de equilibrio.

SISTEMA CLORO-AGUA (Figura No.2.21)

Este diagrama representa el equilibrio estable del sistema cloro-agua a 25°C , el cual contiene en particular el equilibrio cloruro/perclorato (Ver anexo B, reacciones - No. 28 y 31):



$$E^{\circ} = 1.389 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = 1.389 \text{ V}$$

El diagrama respectivo ha sido diseñado considerando soluciones de concentraciones elevadas de cloruro de sodio, de tal modo que se obtenga una concentración efectiva (actividad) del ión cloruro igual a 5 molal.

Según la figura el ión cloruro es estable en toda la extensión del dominio de estabilidad del agua, el cual se muestra por las líneas (a) y (b), las ecuaciones de oxidación y reducción del agua respectivamente.

SISTEMA PLATA-CLORURO-AGUA (Figura No.2.22)

El efecto de la formación del sólido AgCl altera considerablemente el diagrama Eh-PH del sistema plata-agua (M. Pourbaix), por cuanto la zona de corrosión de la plata (Ag^+) se incrementa hacia la zona de oxidación de la plata metálica y la zona de formación del sólido Ag_2O es cubierto integralmente por el compuesto poco soluble - AgCl.

Debido a la presencia de elevadas concentraciones de cloruro de sodio (considerando la actividad del ión

cloruro = 5 m) origina la formación de complejos clorurados de plata (el Na^+ es asumido que no participa en las reacciones de acomplejamiento) tal como el Tetracloruro de plata, AgCl_4^{-3} , quien eleva considerablemente la solubilidad del sólido AgCl , cuya solubilidad en medio acuoso es 1.05×10^{-5} molal hacia el valor de 9m. molal (en un medio de actividad del ión cloruro = 5 m), osea -

$$\frac{9 \times 10^{-3}}{1.05 \times 10^{-5}} \approx 850 \text{ veces mayor.}$$

Según la figura No.2.19 y 2.22 resalta a simple vista que la zona de estabilidad del complejo clorurado de plata, AgCl_4^{-3} , desplaza la zona de estabilidad de la plata metálica, osea incrementa el área de corrosión. Así - tenemos que las ecuaciones que corresponden a las reacciones de equilibrio No. (72) y (12) (Ver figura No.2.19 y 2.22, y el Anexo B) son respectivamente:

$$E_h = 0.799 + 0.0591 \text{ Log } a_{\text{Ag}^+}$$

$$E_h = 0.474 + 0.0591 \text{ Log } a_{\text{AgCl}_4^{-3}} - 0.236 \text{ Log } a_{\text{Cl}^-}$$

donde claramente observamos que el valor de a_{Cl^-} da lugar a un decrecimiento del potencial de oxidación de la plata metálica. Para un medio clorurado ácido de actividad del $\text{Cl}^- = 5\text{m}$ y concentración de plata en solución = 10^{-4} m:

$$E_h = 0.56 \text{ volt.}$$

$$E_h = 0.073 \text{ volt (en un medio clorurado)}$$

SISTEMA PLOMO-CLORURO-AGUA (Figura No.2.20)

A diferencia del sistema anterior, la formación del sólido $PbCl_2$ no altera en mayor extensión hacia la zona de oxidación del plomo metálico, pero si cubre en forma parcial los óxidos de plomo:

PbO y Pb_3O_4 , verificándose el desplazamiento de la zona de estabilidad del $PbCl_2$ hacia la derecha.

En general, el cloruro de plomo en un medio acuoso es relativamente más soluble que el cloruro de plata (solubilidad $PbCl_2 = 1.6 \times 10^{-2}$ moles/lit solución ó 3.92×10^{-2} moles/Kg disolvente) en un medio de elevada concentración de iones cloruro da lugar a la formación de complejos clorurados de plomo, $PbCl_4^{-2}$.

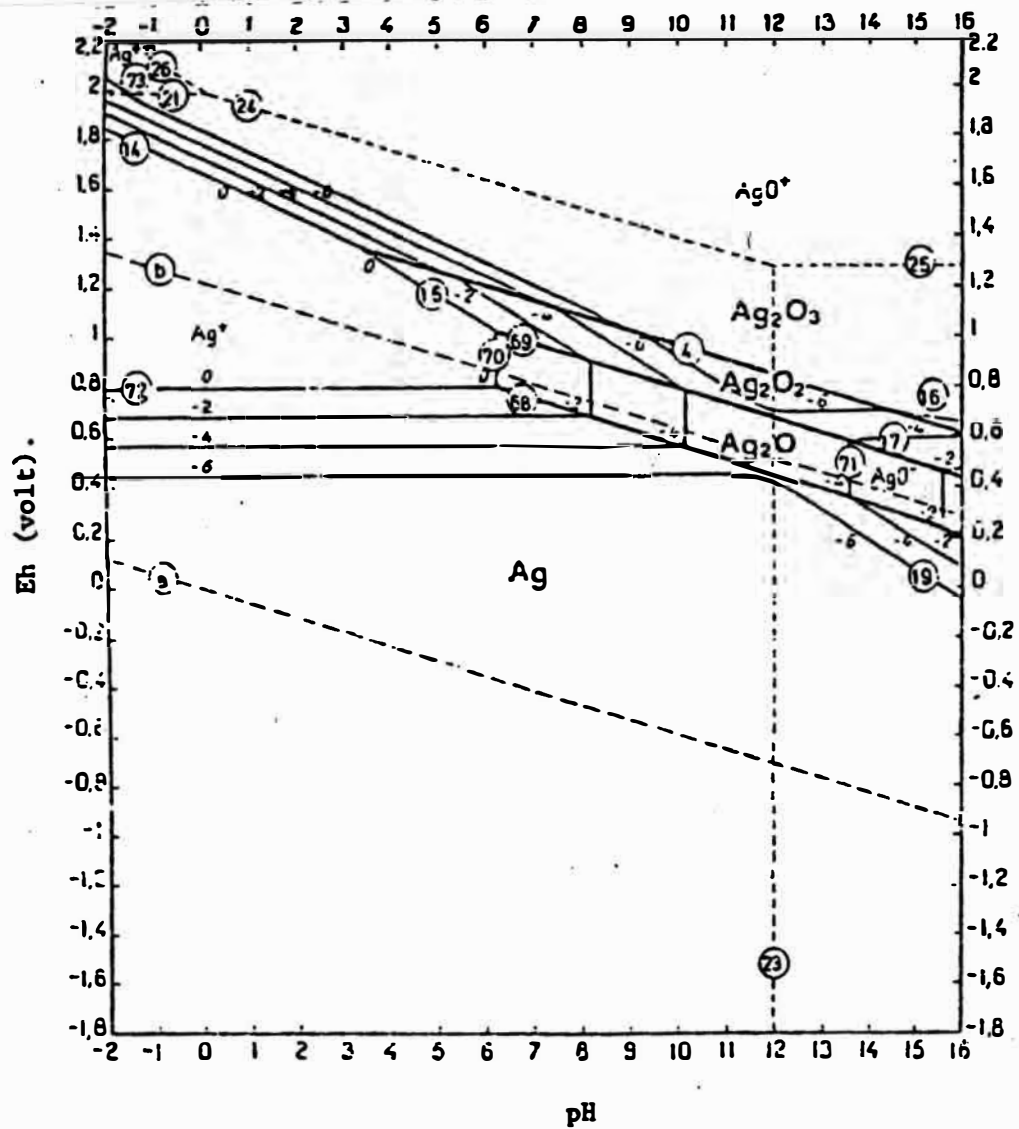


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Eh-pH PARA EL SISTEMA PLATA-AGUA A 25°C (Pourbaix M.- ref. 53)

FIGURA N°2.19

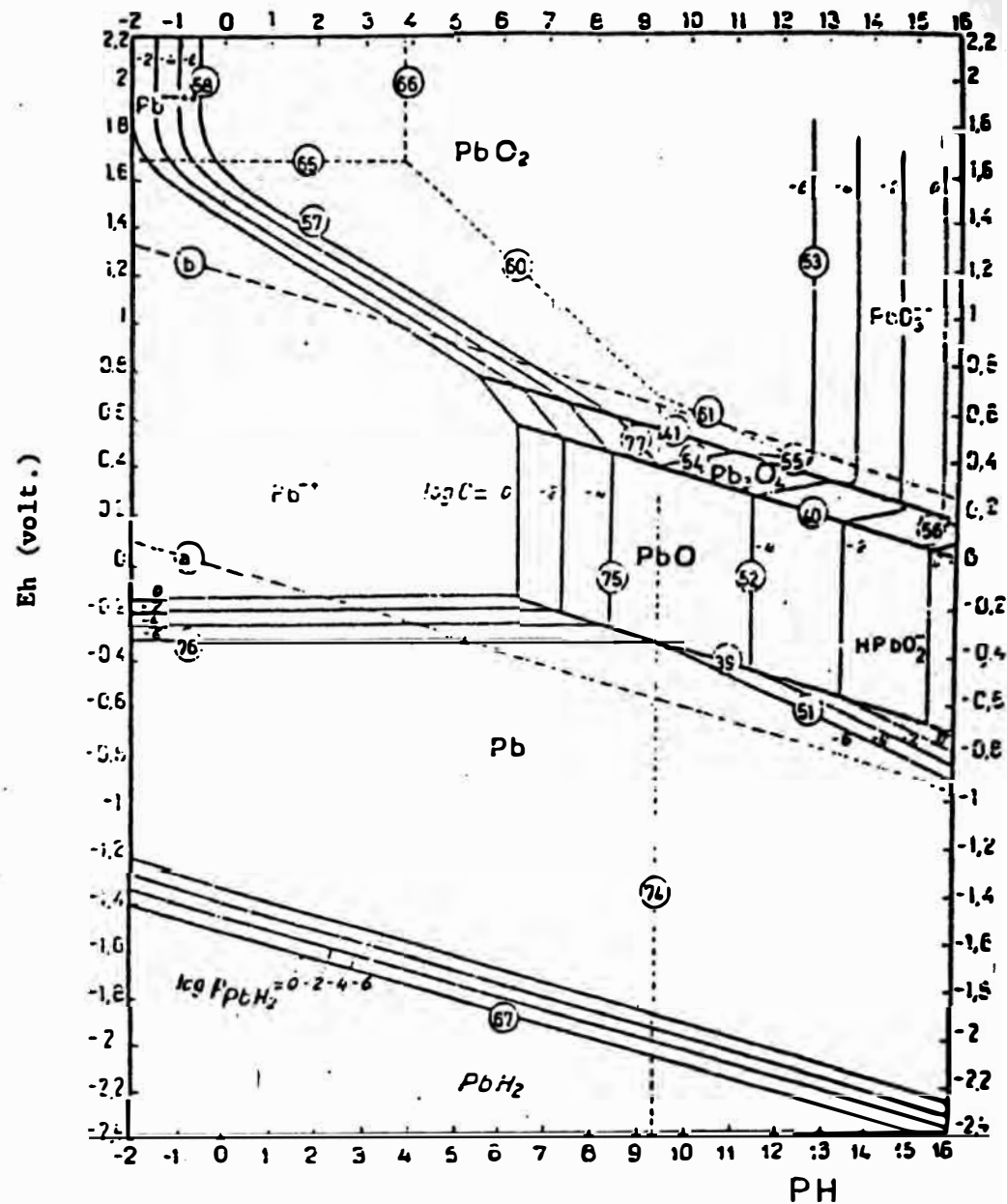


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO POTENCIAL - pH PARA EL SISTEMA PLOMO-AGUA A 25°C (Pourbaix M.- ref. 53)

FIGURA N°2.20

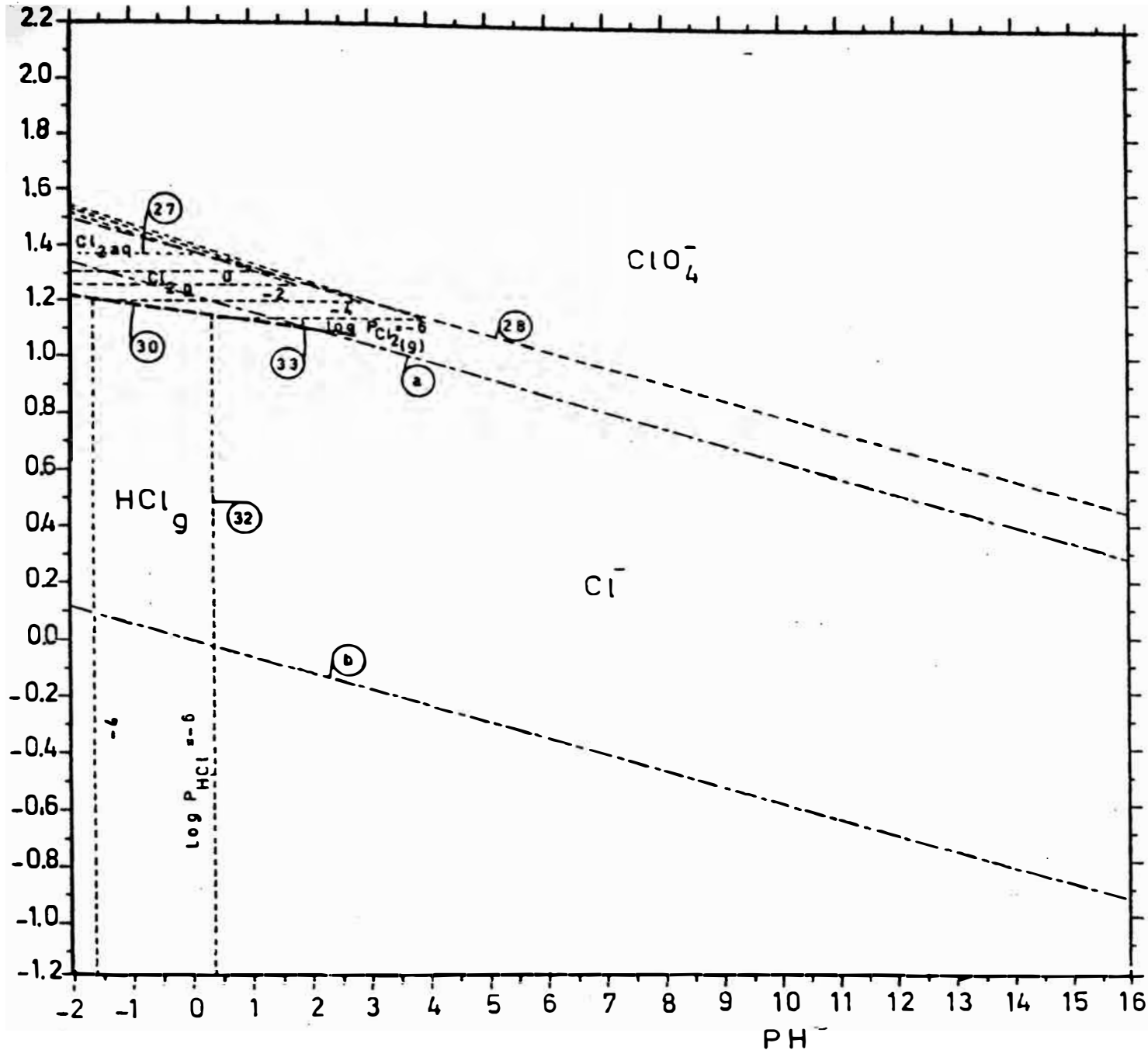


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO POTENCIAL - pH PARA EL SISTEMA CLORO-AGUA a 25°C
 (PARA ACTIVIDADES DE COMPUESTOS SOLUBLES, C=5 m).

FIGURA N°2.21

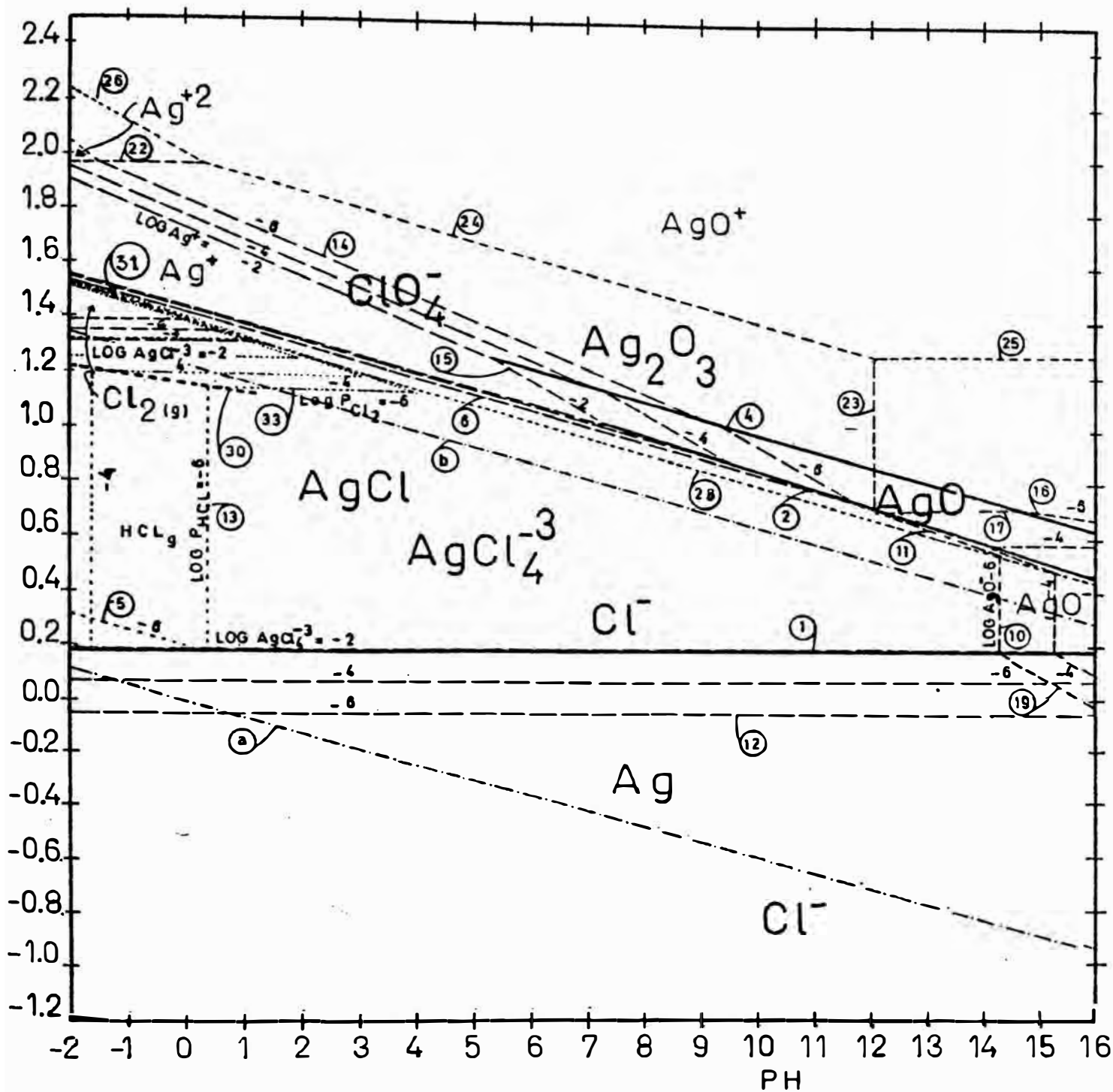


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Eh-pH PARA EL SISTEMA Ag-Cl⁻-H₂O, A 25°C y 1 atm (PARA UNA ACTIVIDAD DEL ION Cl⁻ = 5m).

FIGURA N° 2.22

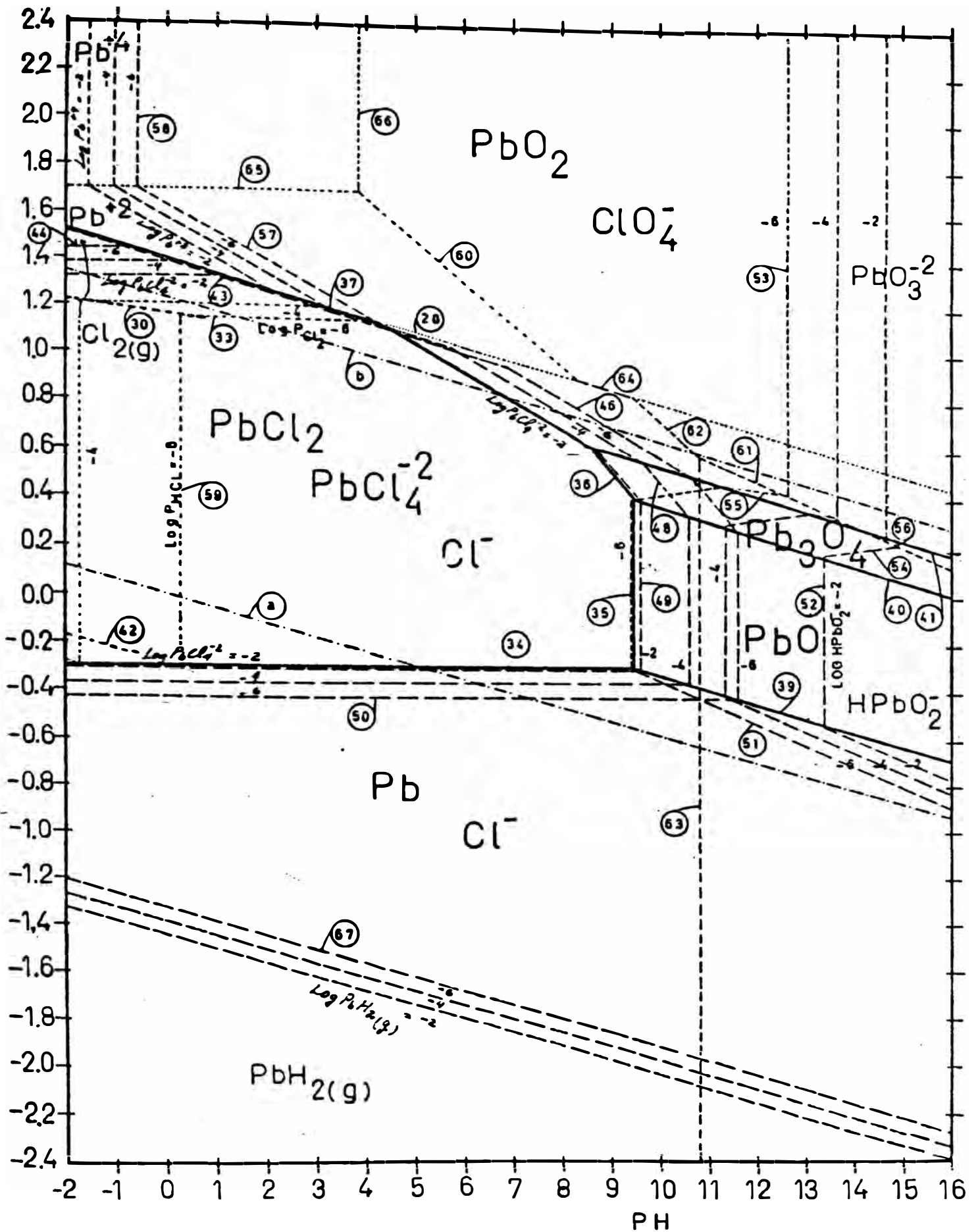


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Eh-pH PARA EL SISTEMA $\text{Pb}-\text{Cl}^{-}-\text{H}_2\text{O}$, A 25°C
 Y 1 atm. (PARA UNA ACTIVIDAD DEL ION $\text{Cl}^{-} = 5 \text{ m}$).

FIGURA N° 2.23

2.6 DIAGRAMAS LOGARITMICOS DE CONCENTRACION DE LOS SISTEMAS PLATA - CLORURO - AGUA Y PLOMO - CLORURO - AGUA A 25°C

2.6.1 DIAGRAMA LOGARITMICO (Pérez V.⁽⁴⁹⁾)

El diagrama logarítmico permite representar - en diagramas relativamente pequeños, situaciones de equilibrio muy diversas, por ejemplo, una variación de concentración de 10^{-1} m á 10^{-10} m, queda reducida en lenguaje logarítmico a pasar de -1 á 10.

Los diagramas logarítmicos son representaciones gráficas del estado de los sistemas químicos y de su evolución en función del valor de la concentración característica, considerada como variable independiente. La concentración característica se expresa como $PX = -\text{Log} (x)$ y las concentraciones de las formas del sistema como $\text{Log}C_i$ con (X) y C_i en moles/Kg de disolvente -excepto para soluciones muy concentradas, ó sistemas a altas temperaturas, es decir, para casos con una densidad de la solución de un modo significativo diferente a 1.0, la molalidad y molaridad son aproximadamente iguales.

El diagrama logarítmico es una representación gráfica del estado del sistema AX/A ($AX \rightleftharpoons A + X$) en un amplio intervalo de concentraciones, el cual permite la resolución de: cálculos de concentraciones, fracciones mo

lares, grados de disociación, interacciones entre sistemas homólogos, cuantitatividad de reacciones, trazados de curvas de valoración, etc.

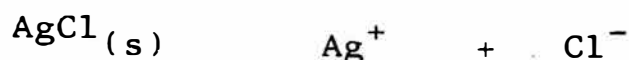
2.6.2 SISTEMA PLATA -CLORURO-AGUA (Figura No.2.25)

Conforme la actividad del ión cloruro se incrementa la concentración de compuestos cloro-complejos de plata va aumentando, así en la figura No.2.24 se aprecia la formación en forma consecutiva de AgCl_2^- , AgCl_3^{-2} y AgCl_4^{-3} quien al final es el complejo más predominante.

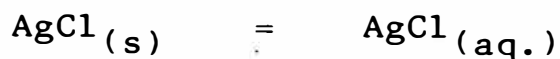
El complejo AgCl_2^- es predominante hasta la actividad del ión cloruro igual a 0.436 m luego se forma AgCl_3^{-2} siendo predominante en el rango de actividad del ión cloruro: 0.436 a 1.95 m arriba de este valor se forma en mayor extensión el complejo AgCl_4^{-3}

En la figura No.2.25 se aprecia con mayor claridad que para disolver el sólido AgCl de concentración inicial $\text{Ag}^+ = 10^{-2}$ m es preciso elevar la actividad del ión cloruro libre hacia los valores arriba de 5 m. Según la figura No.2.25, en la medida que se incrementa la concentración del ión cloruro libre, va disminuyendo la concen

tración inicial de Ag^+ ($\approx 10^{-2}$ m) por la formación del sólido AgCl , luego aparece el punto en el cual las concentraciones de Ag^+ disuelta es equivalente al ión cloruro punto que se considera la solubilidad del sólido AgCl en solución acuosa pura:



Conforme aumenta la concentración del ión cloruro - la precipitación del sólido AgCl se interrumpe por el equilibrio:



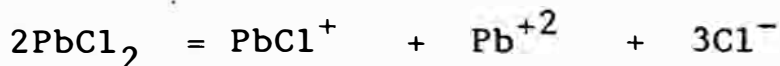
en el valor de la concentración de $10^{-6.7}$ m aproximadamente, el cual es independiente de la concentración del ión cloruro libre, a partir del cual comienza a redisolverse el sólido AgCl por formación de cloro complejos de plata en la medida que se continúe adicionando iones cloruro.

2.6.3 SISTEMA PLOMO-CLORURO-AGUA (Figura No.2.27)

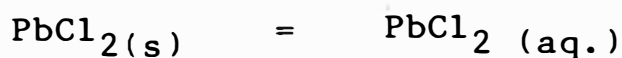
Según la figura No.2.26 se aprecia la alta solubilidad molecular (S^0) del cloruro de plomo, aproximadamente: $10^{-2.3}$ m, en medio acuoso; a alta concentración del ión cloruro la solubilidad del PbCl_2 se eleva de manera no muy apreciable por la formación de cloro complejos de

plomo (tales como PbCl_3^- y PbCl_4^{2-}), así tenemos que la solubilidad del PbCl_2 es superado por la formación de PbCl_4^{2-} a concentraciones del ión cloruro mayor que $10^{0.9}$ m y el compuesto complejo de plomo predominante es el PbCl_4^{2-} .

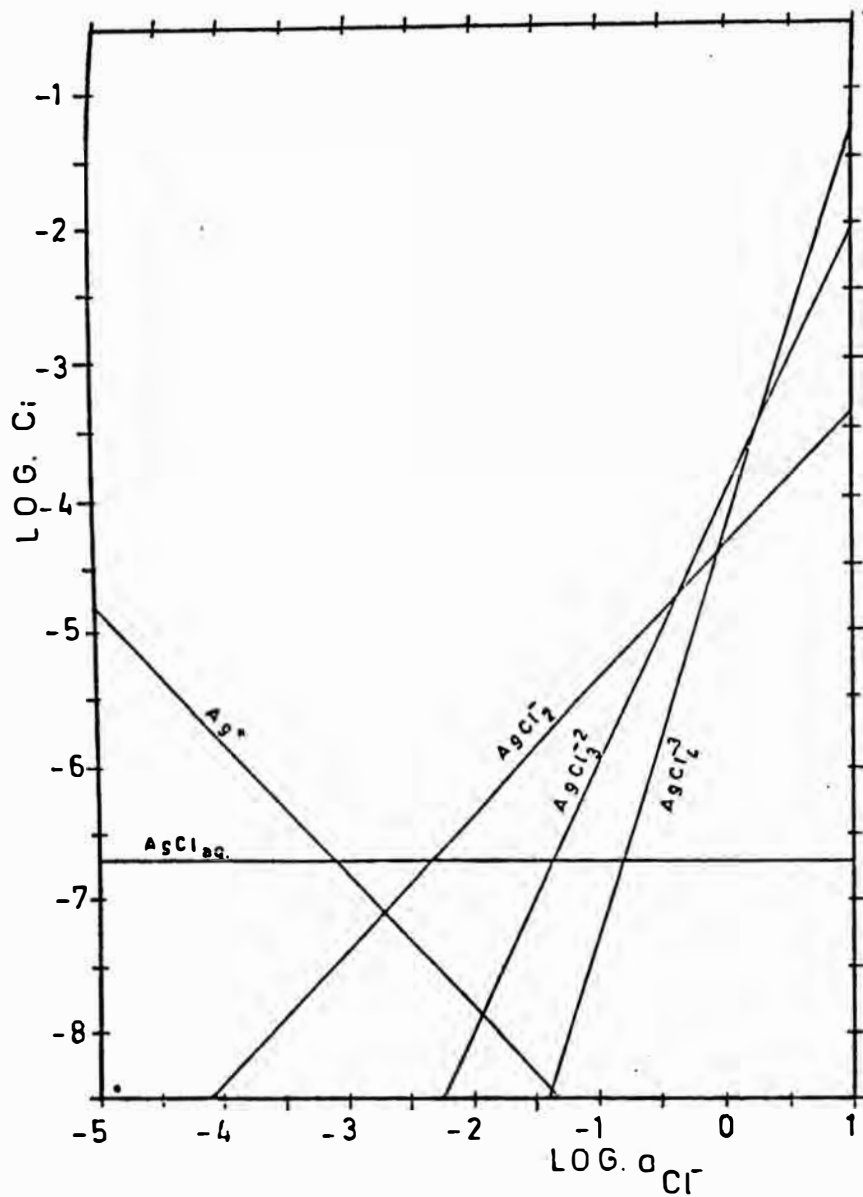
De acuerdo a la figura No.2.27 (considerando una concentración de plomo inicial: $\text{Pb}^{+2} = 10^{-1}$ m) es necesario tener una concentración del ión cloruro libre mayor de $10^{-1.9}$ m para iniciar la precipitación del cloruro de plomo, ello va sucediendo hasta llegar a la concentración aproximada de $\text{Cl}^- = 10^{-1.6}$ m donde se produce el equilibrio:



reacción que puede considerarse como de la solubilidad del PbCl_2 en forma mas real. A partir de este punto la velocidad de precipitación de PbCl_2 disminuye por la presencia del complejo PbCl^+ en solución. Conforme aumenta la concentración del ión cloruro libre, en el punto $\text{Cl}^- = 10^{-0.83}$ m la precipitación del sólido PbCl_2 termina, por la siguiente reacción de equilibrio:



donde la concentración de $\text{PbCl}_2(aq)$ es constante e igual a $10^{-2.35}$ m en forma independiente de la concentración



LOGARITMO DE LA CONCENTRACION DE ESPECIES QUE CONTIENEN PLATA EN EQUILIBRIO CON CLORURO DE PLATA SOLIDO, EN FUNCION DEL LOG. DE LA ACTIVIDAD DEL ION CLORURO A 25°C. (DETERMINADO POR RELACIONES TERMODINAMICAS).

FIGURA N°2.24

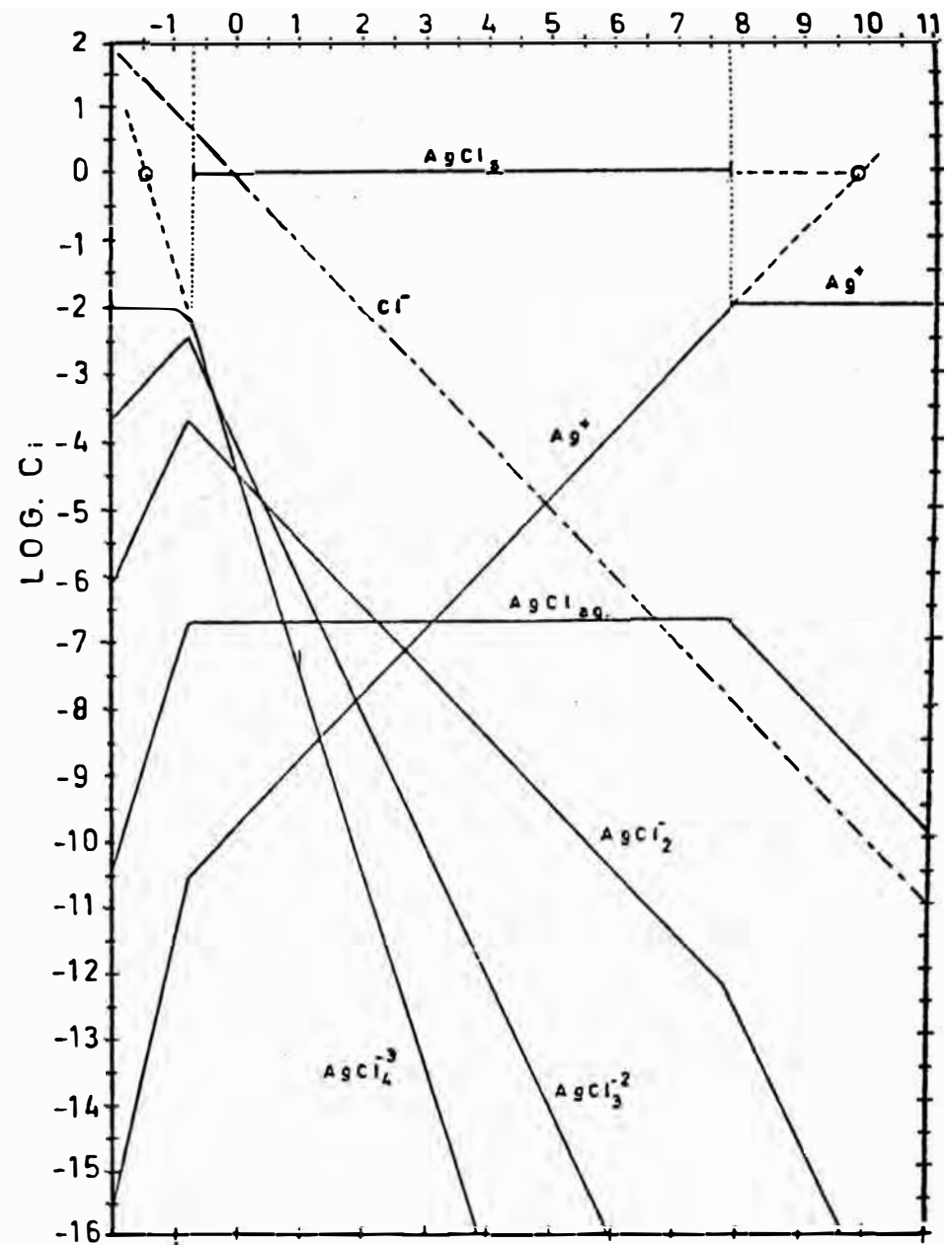
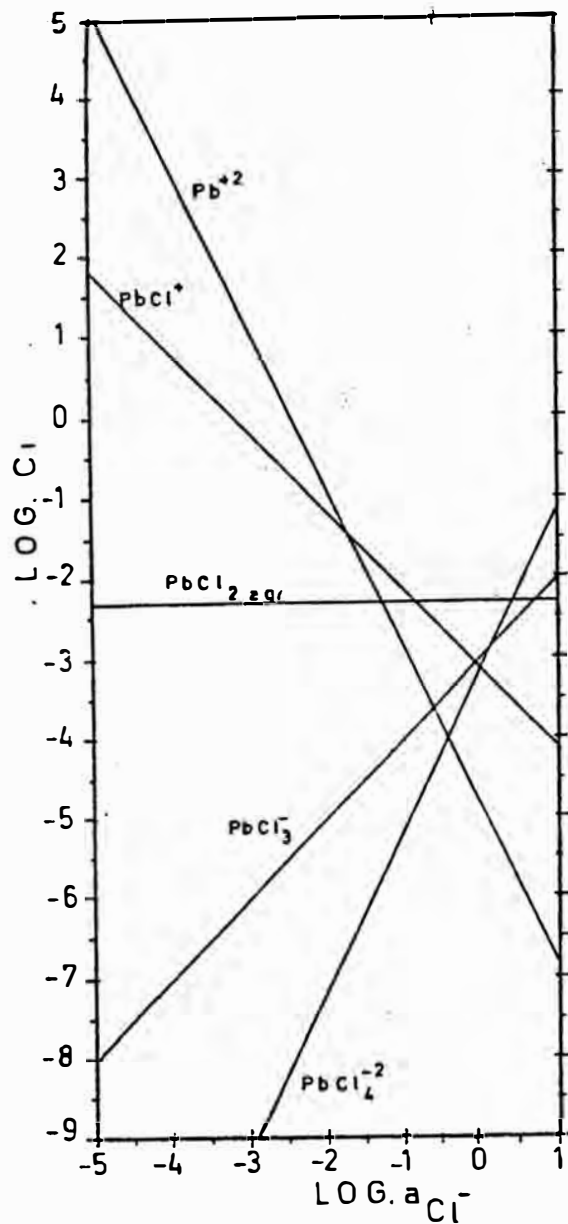


DIAGRAMA LOGARITMICO DE CONCENTRACION DEL SISTEMA PLATA-CLORURO A 25°C, PARA $Ag = 10^{-2}m$ (DETERMINADO POR RELACIONES TERMODINAMICAS).

FIGURA N°2.25



LOGARITMO DE LA CONCENTRACION DE ESPECIES COMPLEJAS DE PLOMO EN EQUILIBRIO CON CLORURO DE PLOMO SOLIDO, versus EL LOG. DE LA ACTIVIDAD DEL ION CLORURO A 25°C. (determinado por relaciones termodinámicas).

FIGURA N°2.26

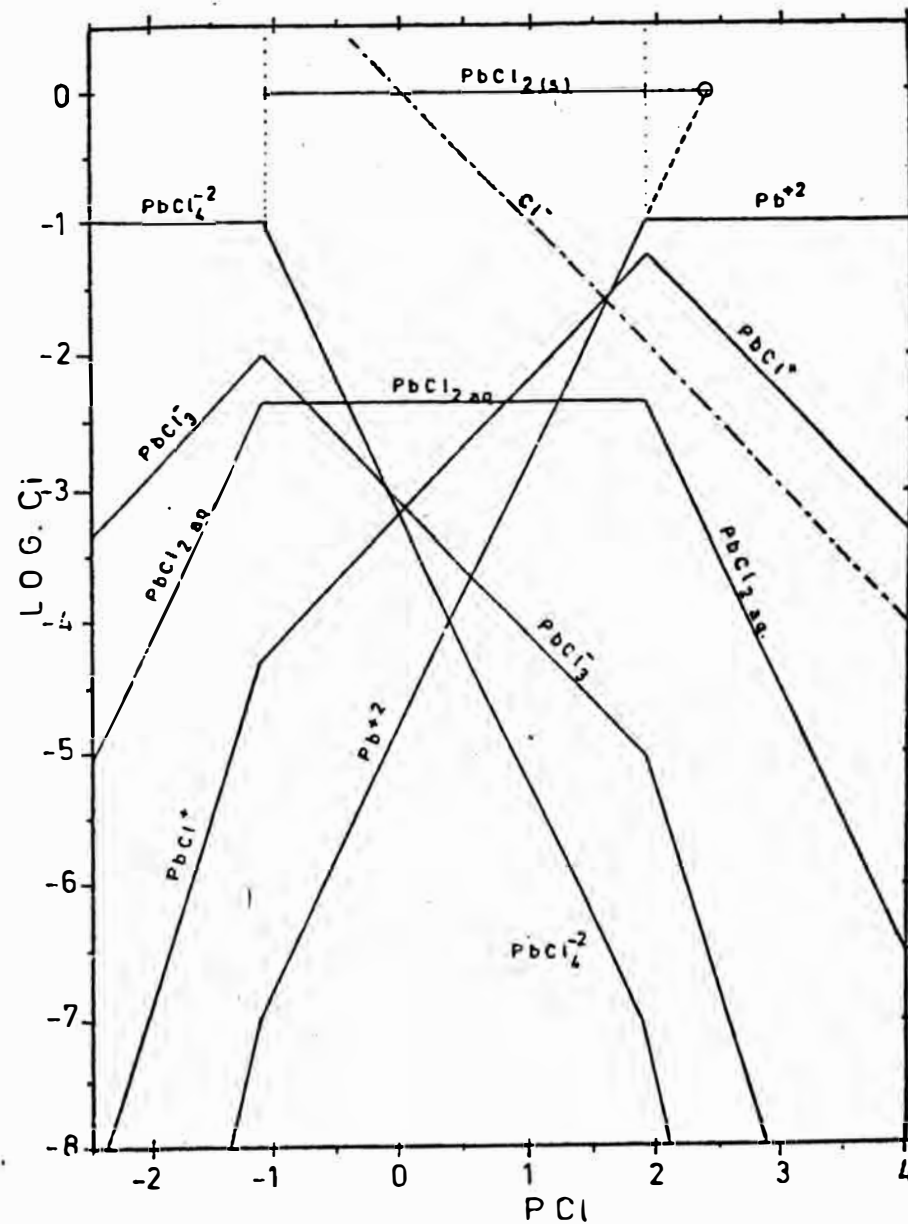
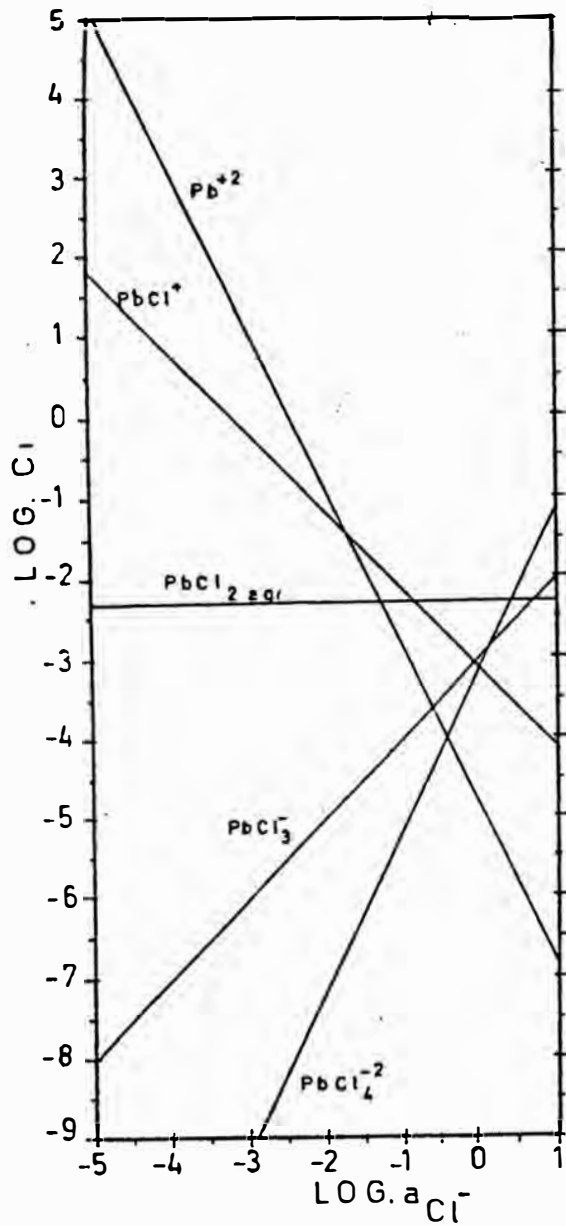


DIAGRAMA LOGARITMICO DE CONCENTRACION DEL SISTEMA PLOMO-CLORURO A 25°C PARA $Pb = 10^{-1} m$. (DETERMINADO POR RELACIONES TERMODINAMICAS)

FIGURA N°2.27



LOGARITMO DE LA CONCENTRACION DE ESPECIES COMPLEJAS DE PLOMO EN EQUILIBRIO CON CLORURO DE PLOMO SOLIDO, versus EL LOG. DE LA ACTIVIDAD DEL ION CLORURO A 25°C. (determinado por relaciones termodinámicas).

FIGURA N°2.26

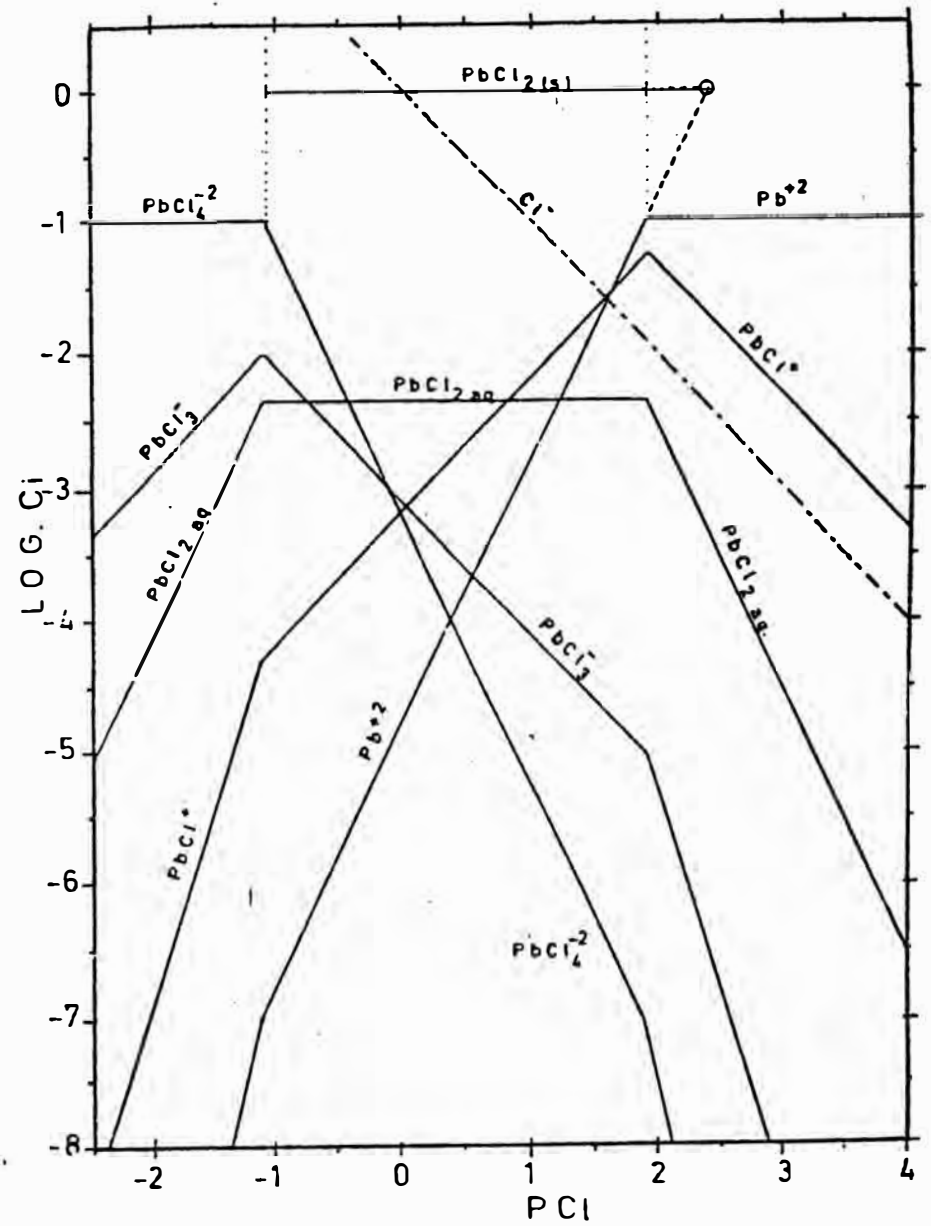


DIAGRAMA LOGARITMICO DE CONCENTRACION DEL SISTEMA PLOMO-CLORURO A 25°C PARA $Pb = 10^{-1} M$. (DETERMINADO POR RELACIONES TERMODINAMICAS)

FIGURA N°2.27

del ión cloruro.

A concentración superior de $\text{Cl}^- = 10^{0.4}$ m se inicia la formación del compuesto cloro-complejo de plomo: PbCl_4^{-2} .

2.6.4 SOLUBILIDAD DE LOS PROBABLES SISTEMAS LIXIVIANTES- NO OXIDANTES : NaCl/HCl , MgCl_2/HCl y CaCl_2/HCl EN MEDIO ACUOSO A 20°C.

Es de interés analizar la solubilidad de tales posibles medios lixiviantes por ejemplo CaCl_2/HCl ó MgCl_2/HCl por cuanto la solubilidad del sistema NaCl/HCl disminuye a medida que incrementa la concentración del ácido hidroclórico.

La importancia de determinar la solubilidad de ambos sistemas mencionados radica fundamentalmente en que las sales divalentes completamente ionizados muestran mayor efectividad que las sales monovalentes (ref.50) -ver figura No.2.29.

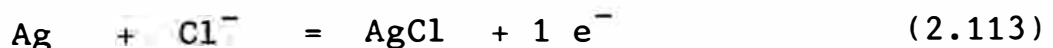
De acuerdo a los datos mostrados en la referencia - No. 47 ha sido diseñado la figura No.2.28 donde se aprecia la mayor solubilidad de las sales CaCl_2 y MgCl_2 a medidá que aumenta la concentración molar del ácido hidroclórico comparado con respecto al cloruro de sodio. Así-tenemos que para una concentración de HCl : 2M las solubi

lidades de las sales CaCl_2 , MgCl_2 y NaCl son 520, 385 y 195 gr/lit respectivamente, y conforme se incrementa la concentración de HCl la solubilidad de NaCl va disminuyendo mas rapidamente comparado con las otras dos sales mencionados anteriormente; la sal CaCl_2 muestra la mayor solubilidad hasta incluso concentraciones de HCl de 350 gr/lit (aproximadamente 9.6 M HCl)

2.6.5 RELACION DE LA ACTIVIDAD DEL ION CLORURO CON EL pH DEL MEDIO Y SU EFECTO EN EL DIAGRAMA E_h -PH

En soluciones concentradas de cloruros, la actividad a_{Cl^-} , es una función de la concentración de la sal (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , etc.) y también de la actividad del ión hidrógeno (a_{H^+} ó $\text{PH} = -\text{Log} a_{\text{H}^+}$, proporcionado por la concentración de HCl, H_2SO_4 etc.) ello también puede observarse en las tablas No.2.8 y 2.9 (capítulo II item 2.2.8).

Para un mejor diseño del diagrama E_h -PH de los sistemas metal-cloruro-agua se debe tener presente tales efectos y para determinar la magnitud de la variación, tomaremos como ejemplo la reacción:



$$\text{donde } E_h = 0.22 - 0.059 \text{ Log } a_{\text{Cl}^-} \quad (2.114)$$

Esta relación de potencial de semicelda se representa en la figura No.2.22, como la línea No.(1) donde se ha considerado la actividad del ión cloruro $a_{\text{Cl}^-} = 5 \text{ molal}$,

constante en toda la extensión del eje horizontal de PH.

Recordando que las actividades son aproximados a sus concentraciones si estos últimos son menores que 10^{-3} m (Vaughan D.J. -ref. No.62), entonces se tendrá en cuenta su coeficiente de actividad, arriba de tal concentración.

Con respecto a la solubilidad del HCl en soluciones acuosas de NaCl, se ha determinado la relación de ambas solubilidades:

$$S_{\text{NaCl}} = 0.00318 S_{\text{HCl}}^3 - 0.01396 S_{\text{HCl}}^2 - 0.6165 S_{\text{HCl}} + 6.11$$

(2.115)

donde S_{NaCl} y S_{HCl} representa la solubilidad de NaCl y HCl en unidad molal respectivamente (Noble E. ref.Nõ.47) esta relación es válida hasta 7.42 m HCl. (ó 4.45 M).

NOTA: La relación 2.115, corresponde a la ecuación de interpolación (utilizando el método de interpolación polinomial) aplicado a valores de solubilidad de NaCl y HCl reportado por Noble E.⁽⁴⁷⁾, los cuales están indicados en la Tabla N^o 2.12 con signo (*)

TABLA No. 2.12

RELACION DE SOLUBILIDAD DE NaCl y HCl EN SOLUCION

ACUOSA A 25° C

(Determinado por la relación 2.115)

S_{HCl} (m)	S_{NaCl} (m)
0.0 (*)	6.11
0.2	5.98
0.4	5.86
0.6	5.73
0.8	5.61
1.0 (*)	5.48
1.2	5.35
1.4	5.23
1.6	5.10
1.8	4.97
2.0 (*)	4.85
2.2	4.72

De acuerdo a la tabla No. 2.12 observamos que ha medida que la concentración de HCl se incrementa, la solubilidad de NaCl disminuye, así la concentración de NaCl= 300 gr/lt (5.83) se mantiene hasta una concentración de HCl = 0.4 m. Según la tabla No.2.8 y 2.12, se obtuvo los valores correspondientes a los siguientes cuadros:

TABLA No. 2.13

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD INDIVIDUAL DEL ION H^+ Y Cl^-
EN EL SISTEMA NaCl/HCl a $25^{\circ} C$

HCl m	NaCl, m					
	5.5		5.0		4.5	
	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}
0	—	0.65				
0.2	4.13	0.692				
0.4	4.39	0.73				
0.6	4.68	0.78				
0.8	5.15	0.80				
1.0	5.70	0.82				
1.25			5.24	0.84		
1.5			5.95	0.87		
2.0					6.20	0.92

TABLA No. 2.14

VALORES DE E_h CORRESPONDIENTE AL SISTEMA
NaCl/HCl a $25^{\circ} C$

HCl m	a Cl^-	P H	$E_h = 0.22 - 0.059 \log a_{Cl^-}$
0	3.57	>3	0.187
0.2	3.94	0.08	0.185
0.4	4.31	-0.24	0.183
0.6	4.76	-0.45	0.180
0.8	5.04	-0.61	0.179
1.0	5.33	-0.76	0.177
1.25	5.25	-0.82	0.178
1.5	5.66	-0.95	0.176
2.0	5.98	-1.09	0.174

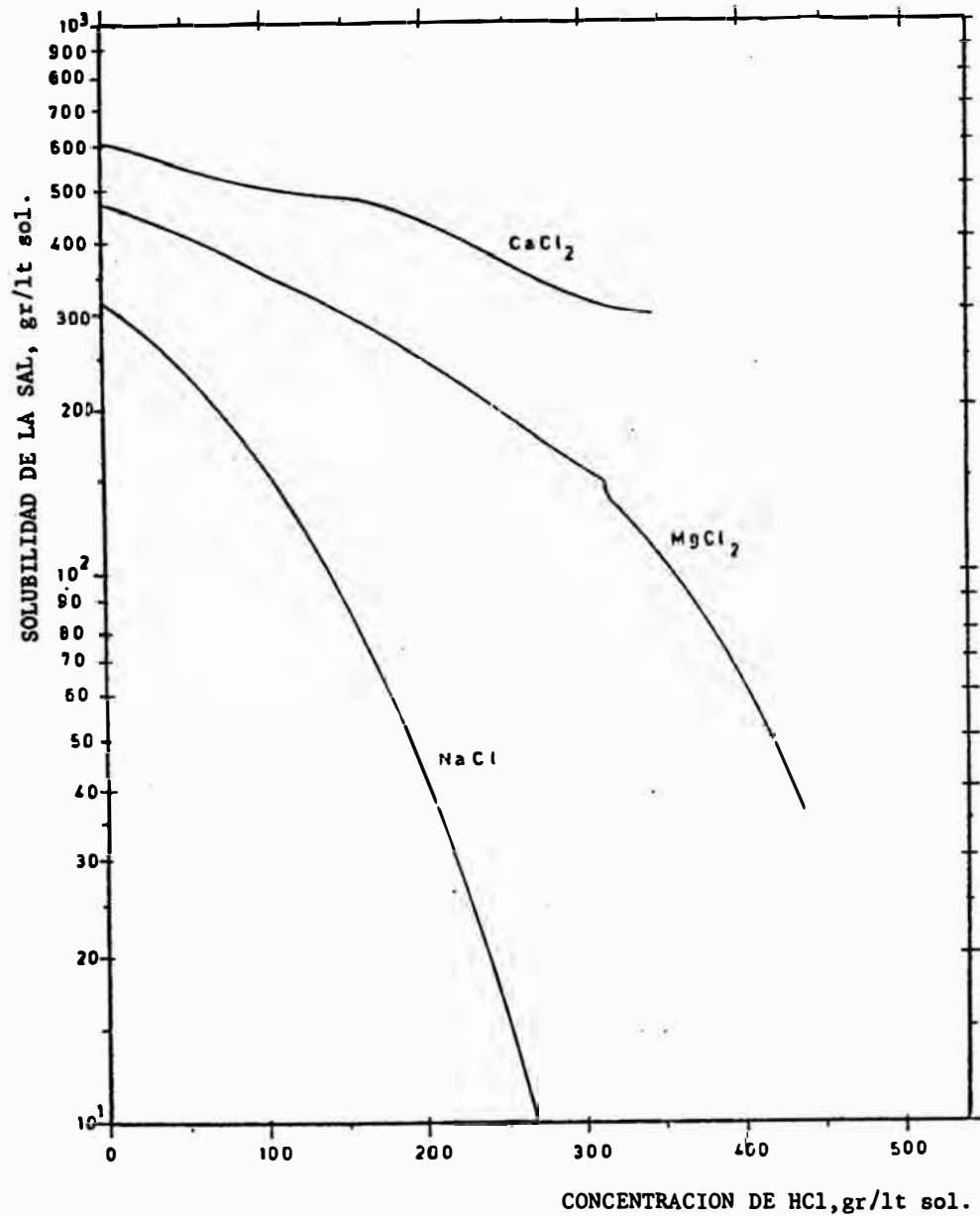
Considerando al sistema CaCl_2/HCl , tenemos: (La solubilidad se muestra en la fig. 2.28)

TABLA No. 2.15

VALORES DE E_h CORRESPONDIENTE AL SISTEMA $\text{CaCl}_2 / \text{HCl}$
A 25° C

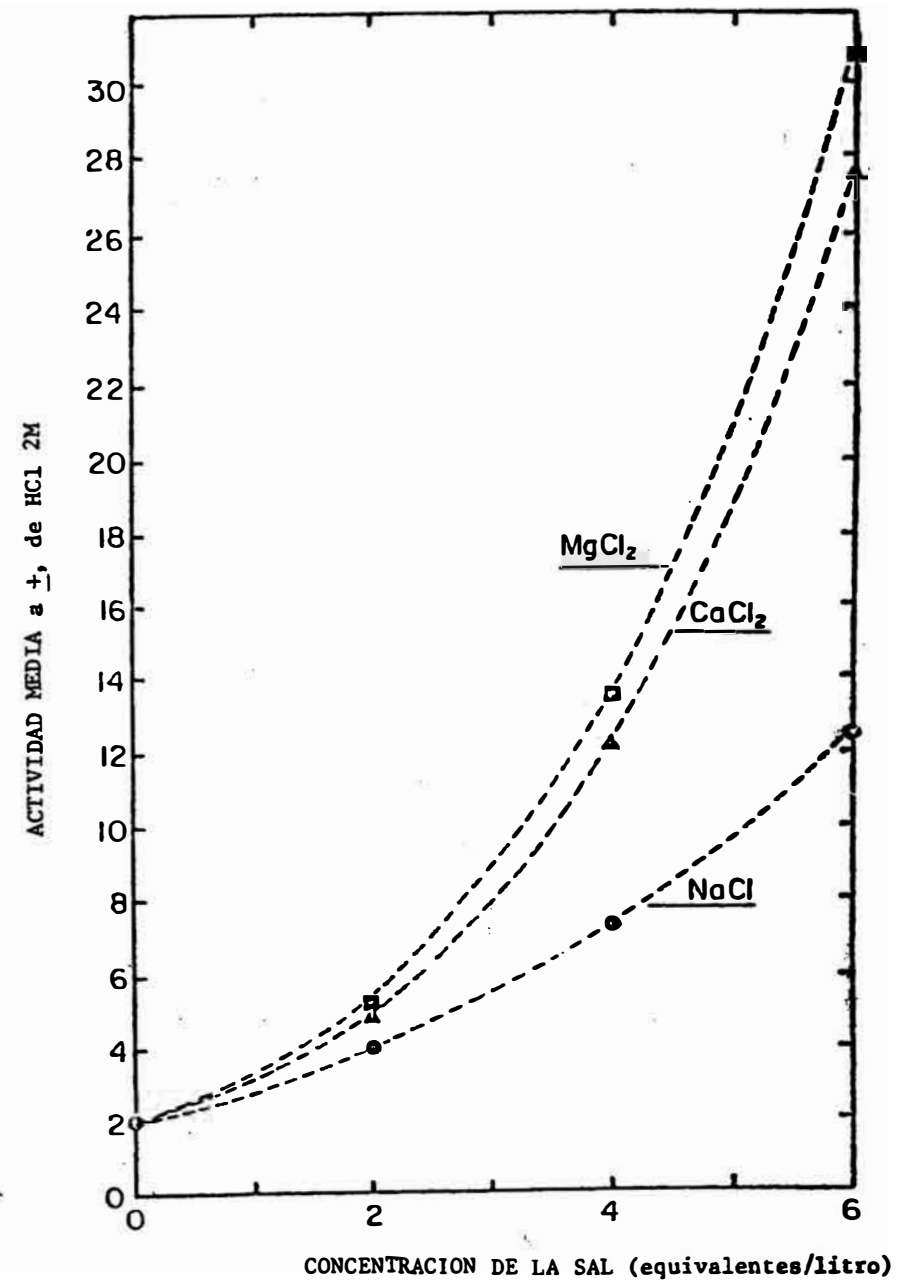
HCl (m)	CaCl ₂ , 2.5 molal				
	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}	a_{Cl^-}	P H	Eh
0	-	0.73	3.65	> 3	0.187
0.2	4.05	1.41	7.332	0.09	0.168
0.4	4.26	1.505	8.13	-0.23	0.166
0.6	4.486	1.605	8.99	-0.43	0.163
0.8	4.90	1.649	9.56	-0.59	0.162
1.0	5.36	1.69	10.14	-0.73	0.160
1.25	6.015	1.745	10.91	-0.88	0.158
1.5	6.754	1.80	11.70	-1.01	0.157
2.0	8.45	1.92	13.44	-1.23	0.153

Según la tabla No. 2.14 podemos decir que para PH₄₃ la línea No.(1) correspondiente al diagrama E_h -PH del sistema plata-cloruro-agua (Fig.No.2.22) se inclina a penas hacia la zona de estabilidad de la plata metálica, es decir, el área de corrosión de la plata tiende a incrementarse en la zona de alta actividad del ión hidrógeno, ello es sensiblemente mayor cuando el ión cloruro es proporcionado por el CaCl_2 - Ver tabla No. 2.15.



SOLUBILIDAD DE LOS SISTEMAS NaCl-HCl-H₂O, MgCl₂-HCl-H₂O y CaCl₂-HCl-H₂O, a 20°C (Noble E.G.-ref. 47).

FIGURA N°2.28



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE SALES MONOVALENTES Y DIVALENTES SOBRE LA ACTIVIDAD MEDIA DE HCl 2M. (Peters E.- ref.50).

FIGURA N°2.29

2.7 INTERPRETACION DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO

2.7.1 SISTEMA PLATA-CLORURO

Considerando como base los diagramas de las figuras No. 2.21 y 2.19 -correspondiente a los sistemas cloruro-agua y plata-agua respectivamente-, se ha diseñado el diagrama de equilibrio E_h -PH para el sistema binario plata-cloruro-agua (Ver la figura No.2.22) con equilibrio estable para el sistema binario cloruro-agua correspondiente a un medio cloruro de actividad = 5 molal.

El análisis del diagrama permite establecer principalmente lo siguiente:

- 1.- Las líneas de equilibrio No.30, 33 y 28 limitan el medio acomplejante que contiene Cl^- de los fuertes oxidantes generados tales como: Cl_2 y ClO_4^- .
- 2.- El dominio de estabilidad del sólido $AgCl$ cubre todo el rango de PH y anula el dominio del Ag_2O , el dominio de estabilidad de AgO es apenas desplazado hacia el rango alcalino, por cuanto existe este sólido fuera de la zona de estabilidad del ión cloruro.

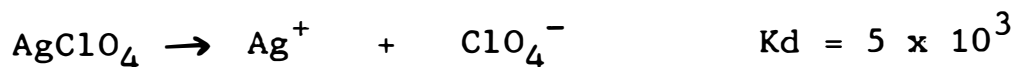
AgO se encuentra en equilibrio con el anión perclorato (ClO_4^-) en la zona alcalina a potenciales relativamente bajos.

- 3.- En medio clorurado el sólido $AgCl$ se disuelve por e

fecto de la presencia en exceso del ión cloruro, formándose el complejo AgCl_4^{-3} y permaneciendo estable en todo el rango de PH.

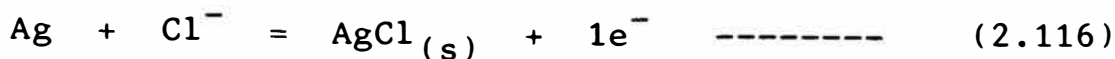
La condición para que el sólido AgCl se encuentre completamente en la forma del complejo AgCl_4^{-3} es función de la concentración de plata y de la actividad del ión cloruro fundamentalmente. Así tenemos de la figura No. 2.25 (logaritmo de concentración del sistema plata - cloruro) que para mantener la plata disuelta como el complejo AgCl_4^{-3} , para 10^{-2} m plata (aprox. 1.07 gr plata/Kg de disolvente), es necesario que la actividad del ión cloruro libre en solución sea como mínimo $10^{0.65}$ m (osea 4.47 m).

4.- En medio extremadamente ácido y fuertemente oxidante, permanece estable el ión Ag^+ conjuntamente con el ión perclorato ClO_4^- , por cuanto el posible sólido a formarse AgClO_4 es soluble:



$\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}_4^-$ cuya solubilidad es 2096 gr/lit a 25°C .

5.- De acuerdo a los diagramas No.2.19 y 2.22 (plata-agua y plata-cloruro-agua) la presencia del sólido $\text{AgCl}_{(s)}$ desplaza hacia potenciales reductores a la plata sólida; siendo la ecuación de formación del sólido, AgCl (reacción No.1-figura No.2.22)

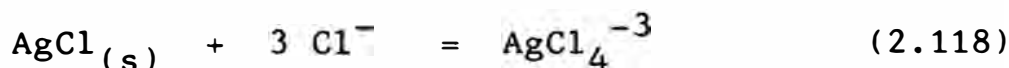


$$E_h = 0.22 - 0.059 \text{ Log } a_{\text{Cl}^-} \quad \text{-----} \quad (2.117)$$

considerando la prueba No. II-9 (Ver tabla No.4.36 -capí
tulo IV), correspondiente a las pruebas de lixiviación -
no-oxidante realizado a condiciones: NaCl = 5.37 m, HCl=
1.0 m, obtenemos (Ver apéndice D) :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Cl}^-} &= 0.82 & a_{\text{Cl}^-} &\approx 5.23 & (\text{m } \text{Cl}^- &= 6.37) \\ \gamma_{\text{H}^+} &= 5.38 & a_{\text{H}^+} &\approx 5.38 \end{aligned}$$

entonces: $E_h = 0.22 - 0.059 \log(5.23) = 0.177 \approx 0.18 \text{ V}$ -
concentración del complejo AgCl_4^{-3} en el equilibrio:



$$\log a_{\text{AgCl}_4^{-3}} = -4.258 + 3 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (2.119)$$

$$= -2.101$$

ello corresponde a una concentración de AgCl_4^{-3} en equi
librio de:

$$\log C_{\text{AgCl}_4^{-3}} = -2.101 - \log \gamma_{\text{AgCl}_4^{-3}}$$

considerando $\gamma_{\text{AgCl}_4^{-3}} \approx -1.0$ por su baja concentración
con respecto al nivel del ión cloruro, tenemos:

$$\log C_{\text{AgCl}_4}^{-3} = -2.101$$

$$C_{\text{AgCl}_4}^{-3} \cong 0.008 \text{ m}$$

De acuerdo a las ecuaciones 2.117 y 2.119 es posible obtener bajos potenciales para la formación de $\text{AgCl}_{(s)}$ y una mayor concentración de plata en solución en medios lixiviantes donde se obtenga una alta actividad del ión cloruro. Así por ejemplo considerando el sistema de lixiviación $\text{HCl}-\text{CaCl}_2$ en solución acuosa para $\text{HCl}: 0.4\text{m}$ y $\text{CaCl}_2: 3 \text{ m}$, obtenemos: (ver tabla no.2.9 capítulo II, - item 2.2.8):

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 1.656 \quad m_{\text{Cl}^-} = 2 \times 3 + 0.4 = 6.4$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 1.656 \times 6.4 = 10.598$$

$$\begin{aligned} \text{de la ecuación No.2.117 } E &= 0.22 - 0.059 \log(10.598) \\ &= 0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{de la ecuación No.2.119 } \log a_{\text{AgCl}_4}^{-3} &= -4.258 + 3 \log \\ &\quad (10.598) \\ &= -1.182 \end{aligned}$$

$$C_{\text{AgCl}_4}^{-3} \cong 0.0657 \text{ m}$$

$$\text{comparando, tenemos : } \frac{0.0657}{0.008} \cong 8.2$$

De donde apreciamos que la concentración de plata en solución se eleva 8 veces para una similar concentración de ión cloruro, y el potencial de equilibrio para la for

mación de $\text{AgCl}_{(s)}$ disminuye en aprox. 10%, ello se atribuye a la mayor fuerza iónica de la solución

($I = m_{\text{HCl}} + 3m_{\text{CaCl}_2} = 0.4 + 3 \times 3 = 9.4$, comparado a sólo 6.37 de la mezcla de $\text{HCl} - \text{NaCl}$), que conlleva elevar la actividad del ión cloruro en $10.59/5.23 = 2.02$ veces.

6.- Según la figura No.2.22 para mantener la plata en solución se requiere un ligero ambiente oxidante.

7.- El sólido Ag_2O_3 precipitará únicamente en un ambiente fuertemente oxidante en medio ácido, y relativamente oxidante en medio básico. Este compuesto en medio ácido fuerte y a alto potencial se descompone produciendo Ag^+ y luego $\text{AgCl}_{(s)}$, en medio neutro y básico forma AgO que luego se transforma principalmente en $\text{AgCl}_{(s)}$ y AgCl_4^{-3} .

8.- En medio ligeramente oxidante a oxidante fuerte no se tiene precipitación de óxidos de plata, el compuesto AgO precipita a PH mayor que siete y fuera del diagrama de estabilidad del agua.

2.7.2 SISTEMA PLOMO-CLORURO

En base a los diagramas de las figuras No.2.20 y 2.21 (correspondiente a los sistemas plomo-agua y cloruro-agua) se ha diseñado el diagrama de equilibrio E_h -PH-

para el sistema binario plomo-cloruro-agua (figura No. - 2.23) correspondiente al equilibrio estable para el sistema binario cloruro-agua.

El diseño E_h -PH del sistema plomo-cloruro-agua fue en base a la consideración de la actividad del ión cloruro = 5 m.

En base al diagrama diseñado podemos inferir lo siguiente:

- 1.- Las líneas de equilibrio 30, 33 y 28 (figura No.2.23) limitan el medio acomplejante que contiene cloruro de los fuertes oxidantes generados de él tal como Cl_2 y ClO_4^- . El sólido $PbCl_2$ en equilibrio con el complejo clorurado de plomo, $PbCl_4^{-2}$, limita del plomo metálico y de los óxidos: PbO , Pb_3O_4 y PbO_2 por medio de las líneas 34, 36, 37 y 38 respectivamente.
- 2.- A diferencia con el diagrama ternario plata-cloruro-agua, el dominio de estabilidad del sólido $PbCl_{2(s)}$ no cubre el dominio del óxido PbO .
- 3.- Por efecto del ión cloruro, el área de estabilidad del complejo $PbCl_4^{-2}$ en equilibrio con el sólido $PbCl_{2(s)}$ se extiende en aproximadamente 3 unidades de PH hacia la zona alcalina con respecto al diagrama de equilibrio plomo-agua a $25^\circ C$.

- 4.- Para una misma actividad del ión cloruro el compuesto sólido $\text{PbCl}_2(\text{s})$ es formado a potenciales menores que con respecto al sólido $\text{AgCl}(\text{s})$, y pudiendo ser aún menor si la actividad del ión cloruro se aumenta. (ecuación No. 34 - figura No. 2.23)
- 5.- En presencia de exceso de ión cloruro en solución el sólido formado $\text{PbCl}_2(\text{s})$ se disuelve formando el complejo PbCl_4^{-2} .
- 6.- La cantidad de plomo en solución por efecto de exceso del ión cloruro es función de la actividad del ión cloruro, ello puede deducirse a partir de la figura No. 2.27 (logaritmo de la concentración del sistema plomo-cloruro, capítulo II, ítem 2.6.3), así tenemos que para disolver el sólido $\text{PbCl}_2 = 10^{-2}$ m en la forma: PbCl_4^{-2} , es necesario que en el equilibrio $\text{PbCl}_4^{-2} - \text{PbCl}_2(\text{s})$ la actividad del ión cloruro libre sea al menos $a_{\text{Cl}^-} = 10^{0.65}$ m (es decir, 4.47 m).
- 7.- En medio extremadamente ácido y fuertemente oxidante es estable el ión Pb^{+2} conjuntamente con el ión perclorato ClO_4^- . A mayores potenciales de electrodo se tiene la formación del peróxido de plomo PbO_2 , en equilibrio con el ión perclorato.
- 8.- En medio básico y fuertemente básico se tiene la formación del sólido óxido plumboso PbO al igual que el óxido plumbo-plumbico Pb_3O_4 (o también hidróxido de plomo $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $u^\circ = -43910$ cal/mol).

CAPITULO III

IMPLICANCIAS INDUSTRIALES DEL PROCESO DE CLORURACION

3.1.- PROCESOS HIDROMETALURGICOS DE CLORUROS COMO PRACTICA PILOTAJE Y PATENTES.

3.1.1.- PROCESO DE LIXIVIACION DE FALCONBRIDGE.-

La primera aplicación industrial de las aminas a la purificación del níquel ha sido la planta de Falconbridge en Noruega, con una producción anual de unas 9,000 toneladas de níquel y 4.5 de cobalto (61 - 64). En este proceso se trata una mata de cobre y níquel, en la que se lixivía selectivamente el níquel con ácido clorhídrico de una concentración aproximada de 7.5 M (275 gr/lt) a 65-70 °C en 4 etapas durante 15 horas, disolviéndose el 98 % del níquel y la solución en caliente se trata con oxígeno para oxidar el Fe^{+2} a Fe^{+3} , el Cu^{+} a Cu^{+2} y el S^{-2} a azufre elemental.

El componente metálico principal de esta solución es el níquel, que existe en alta concentración (120 gr/lt), mientras que los otros metales, hierro, cobalto y cobre, se encuentran en pequeña concentración, alrededor de 2 gr/lt. En primer lugar se debe separar el hierro y para ello se trata por extracción con disolventes, utilizando el TBP como agente de extracción (3), el cual extrae el $FeCl_3$, que se reextrae con agua.

Luego se separan cobre y cobalto por medio del reactivo de la casa Ashland, Adogen 381, que en realidad es la Triisooctilamina diluida al 10 % en Solvesso 100, la cual extrae selectivamente los clorocomplejos de cobre y cobalto, dejando al níquel sin extraer y obteniéndose una solución refinada apenas impurificada por otros metales.

El níquel se separa de esa solución borbotando a su travez HCl (gas) para cristalizar el $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Estos cristales se secan y se calcinan a óxido en hornos de lecho fluido reciclándose el ácido clorhídrico liberado y finalmente se recupera el metal reduciendo el óxido con hidrógeno a níquel metálico. El cobre y el cobalto se reextraen selectivamente con agua y las soluciones se reciclan a las respectivas refinerías de cobre y de cobalto.

Esta planta de extracción con disolventes funciona automáticamente controlada por computadoras.

En la tabla No. 3.1 se muestra las composiciones de las diversas soluciones y analisis típicos de esta planta:

TABLA No. 3.1

**COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES O PRODUCTOS EN EL
PROCESO FALCONBRIDGE (Thornhill P.G. - ref. 61)**

PRODUCTO	Concentraciones g/l					
	Ni	Co	Cu	Fe	S	HCl.
Mata	50.5	1.1	23.5	1.3	23.2	-
Alimentación	29.7	-	-	-	-	280
Solución de Lixiviación	118	2.0	2.2	1.6	-	165
Solución purificada	118	0.001	0.006	0.005	-	160
Solución de Reextracción de Fe	0.5	0.003	0.016	32.8	-	25.4
Solución de reextracción de Co.	-	49.5	13.4	0.003	-	48.6
Solución de reextracción de Cu	-	0.5	23.4	0.005	-	6.1
Níquel 98, en %	99.7 ₊	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	-

Condiciones: 95 % - 325 mallas, Temperatura = 65 °C, etapas de lixiviación = 3, agitación mecánica, tiempo de residencia = 11 horas.

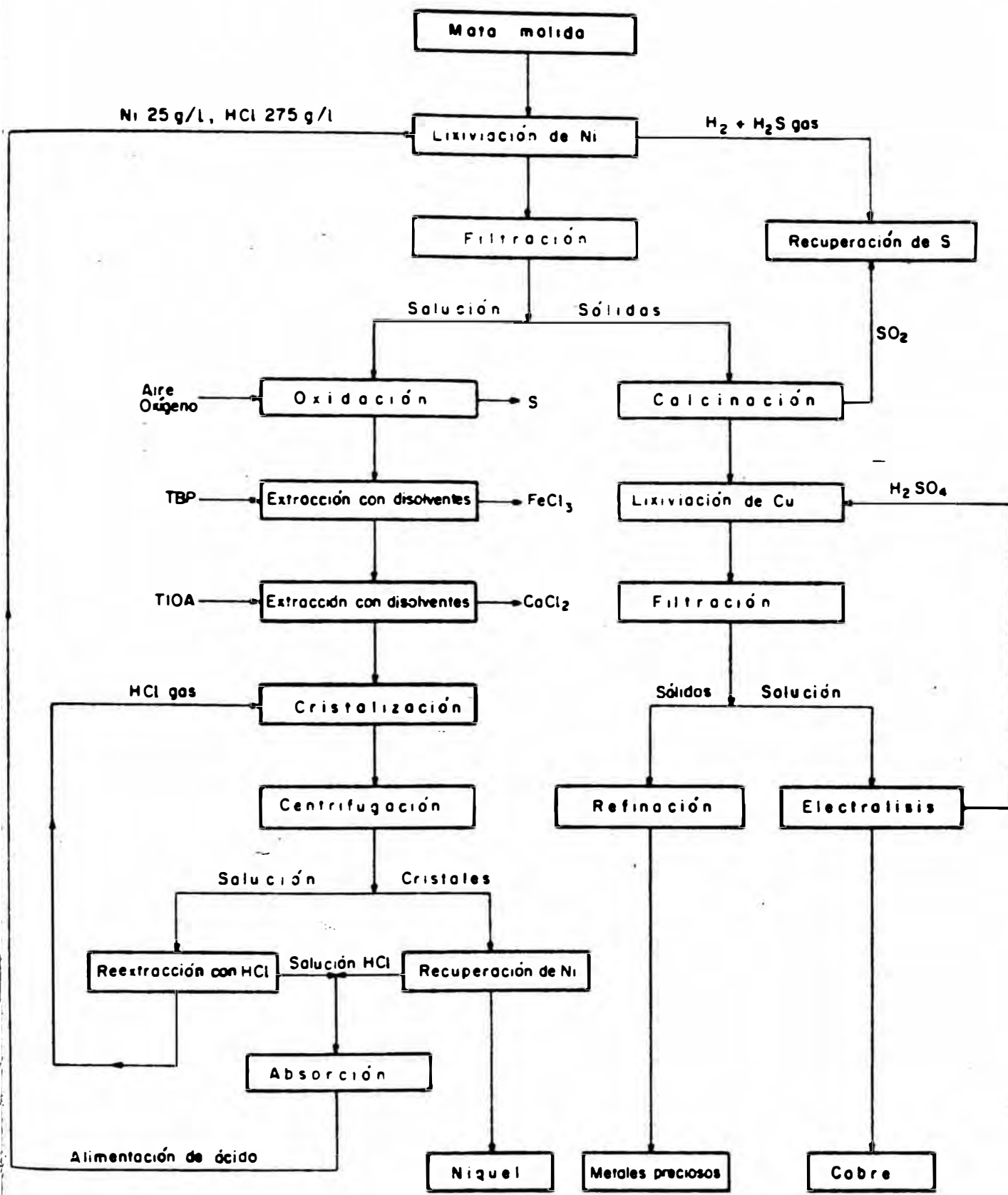


FIG. N° 3.1.- DIAGRAMA DEL PROCESO DE FALCONBRIDGE (Thornhill P.G.ref.61)

PRINCIPIOS DEL PROCESO

El proceso de lixiviación de Falconbridge está basado en lo siguiente (ver figura No. 3.1)

- 1.- Luego que la mata proveniente del convertidor esta finamente molida, es tratada con ácido hidroclicrico fuerte, el niquel es selectivamente disuelto, quedando los metales cobre y platino como residuo sulfuroso insoluble.
- 2.- Debido a que la solubilidad del cloruro de niquel en la solución cargada decrece con el incremento de la concentración de HCl, la sal o el cloruro de niquel puede ser precipitada de la solución con el incremento antes que por neutralización de la acidez de la solución. Esta propiedad permite el mantenimiento de alta acidez durante todo el sistema de lixivación circulante, obviando de este modo la separación sólido/liquido el cual es necesario en una lixivación multi-etapa en contracorriente con el objeto de tener el máximo rendimiento del ácido utilizado.
- 3.- Desde que, a diferencia del niquel, la mayoría de las impurezas de la solución cargada forma complejos anionicos dentro de condiciones ácidas, la puri

ficación de la solución cargada puede ser rapidamen
te efectuada por extracción por solventes o inter-
cambio aniónico sin previa neutralización del ácido
en la solución.

4.- Dado que es posible en este sistema mantener una al
ta acidez desde el principio hasta el final de la
- lixiviación, se obtiene una alta eficiencia en esta
etapa a temperaturas no mayores de 70°C. Esta carac
terística permite el uso de equipos a prueba de áci
do y tuberías de neopreno (caucho) para el manejo de
gases, líquidos y sólidos.

NOTA:

TBP = Tributyl fosfato al 4 % diluido en Solvesso 100

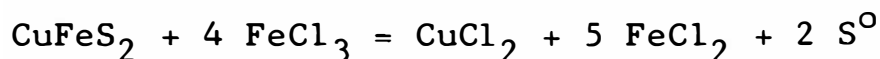
TIOA = Tri-iso-octil-amina para la remoción de CoCl_2 y
 CuCl_2 (de concentración 10 % en Solvesso 100)

3.1.2.- EL PROCESO DE LIXIVIACION CLEAR (DUVAL).

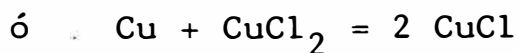
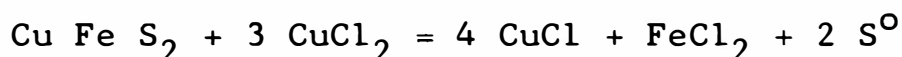
Este proceso (U.S. patent Nro. 3, 785, 944, Enero
15, 1974) forma parte de una planta de lixiviación en
Arizona. Según la patente el proceso CLEAR tiene por ob
jetivo tratar calcopirita para obtener cobre metálico -
por electrolisis.

El proceso ⁽⁵⁰⁾ consta principalmente de dos etapas

de lixiviación, los cuales contienen cloruro de sodio, cloruro de fierro y cloruro de cobre. La primera etapa de lixiviación es la "oxidación" esencialmente realizado con cloruro férrico, el cual produce la siguiente reacción con la calcopirita en los concentrados de cobre:



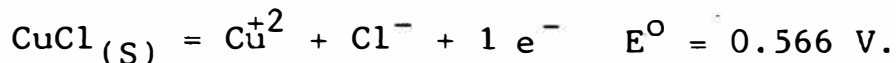
La segunda etapa de lixiviación es la reducción, reacción de la calcopirita con cloruro cúprico (aunque de cinética lenta, pero el que se mejoraría con sustancias más reductoras tales como el cemento de cobre):



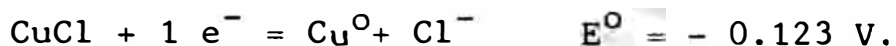
La solución final de lixiviación indica alrededor de 1.45 M en CuCl (92 gr/lit Cu), así como 2.2 M en FeCl₂, y 4 M en NaCl. Esta solución es electrolizada en una celda de diafragma, donde la mitad del cobre es depositado catódicamente y el remanente es oxidado a Cu⁺² en el anodo insoluble.

El electrolito recirculante es oxidado con oxígeno para regenerar el cloruro férrico (y precipitar el exceso de fierro en solución). Deducimos por lo tanto que la mitad de la calcopirita es lixiviado en la etapa de oxidación y la otra mitad en la etapa de reducción. (Ver

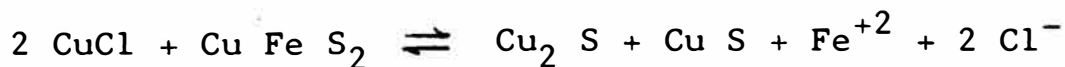
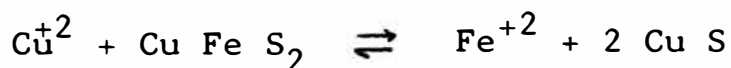
figura Nro. 3.2). El electrowinning realizado en este proceso es una etapa de baja energía debido a que el ánodo oxida CuCl a CuCl₂.



mientras que el cátodo reduce CuCl a cobre metálico a un potencial de celda reversible de solamente 0.44v. y a un faraday por mol-gr de cobre catódico.



Aún el valor de IR de 1 volt, representa menos que la cuarta parte de la energía involucrada en una etapa de electrowinning ordinario de soluciones de sulfato de cobre (frecuentemente citado a 2.6 KW-hr/Kg). La patente menciona la necesidad de control de cloruro, debido a su pérdida como vapor, debido a la presión significativa de HCl vapor a temperatura alta. También indica la dificultad en la etapa de la reducción el cual es lento (con calcopirita) a baja temperatura, y conduce ello a precipitar el cobre a alta temperatura por la siguiente reacción:



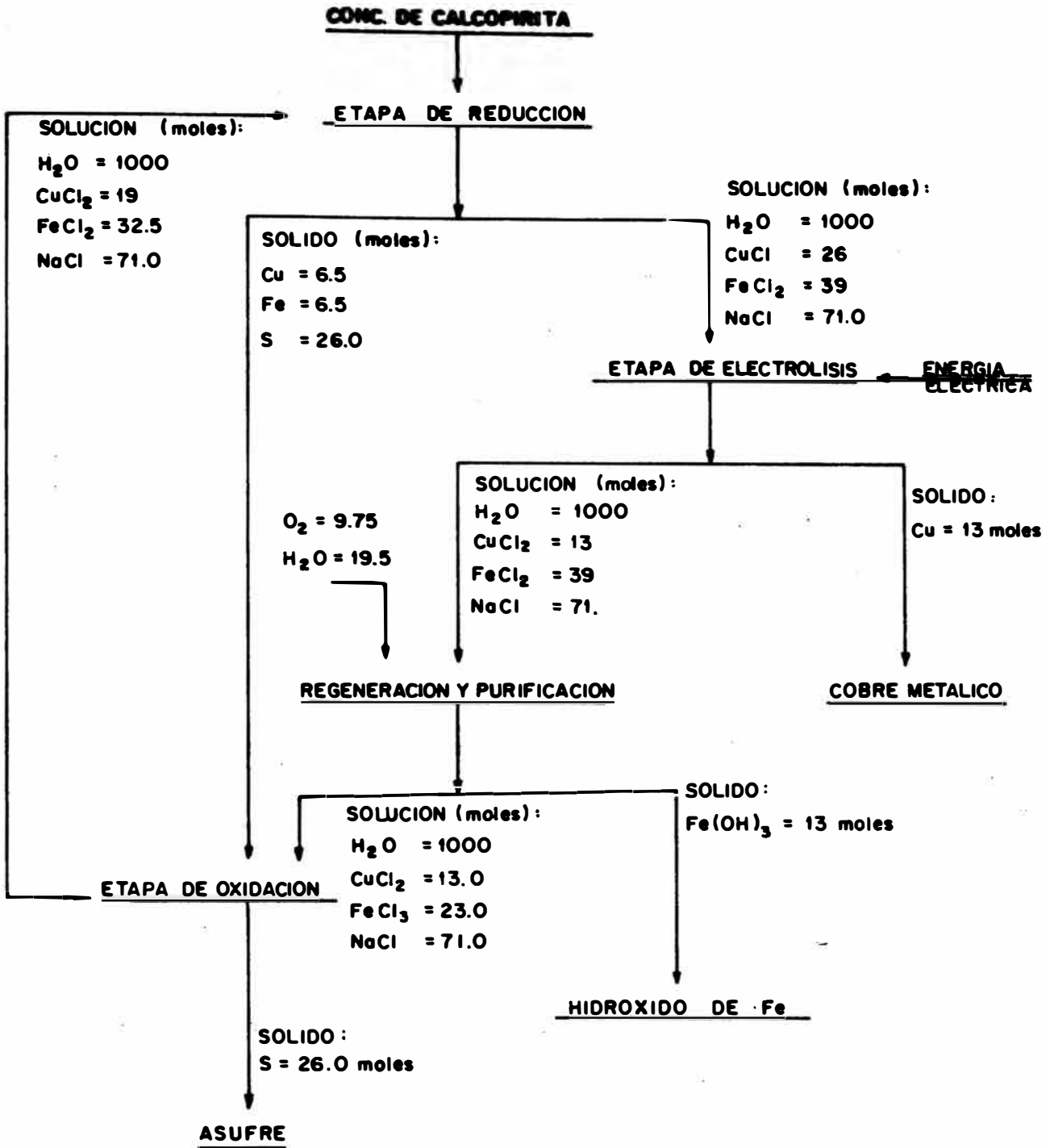


FIGURA N° 3.2

DIAGRAMA DEL PROCESO CLEAR (DUVAL) (ref. 50)

3.1.3.- EL PROCESO CYMET (CYPRUS METAL. PROC. CORP.).-

El mayor distintivo del proceso CYMET⁽⁵⁷⁾ (U.S. pa
tent No. 3, 673, 061, Junio 27, 1972) es la recupera -
ción de todos los componentes de la calcopirita en forma
comercializable, es decir: cobre electrorefinado, fie-
rro electrolítico y sulfuro elemental. (una planta pi
loto de 25 TM concent/día fue planeado para su opera-
ción en 1974 a un costo de \$ 9 millones-precio en 1974)
- Ver figura No. 3.3 -

La completa alimentación al proceso consiste de tres partes de
concentrado fresco combinado con una parte de concen-
trado reciclado producido a partir del residuo de lixi-
viación.

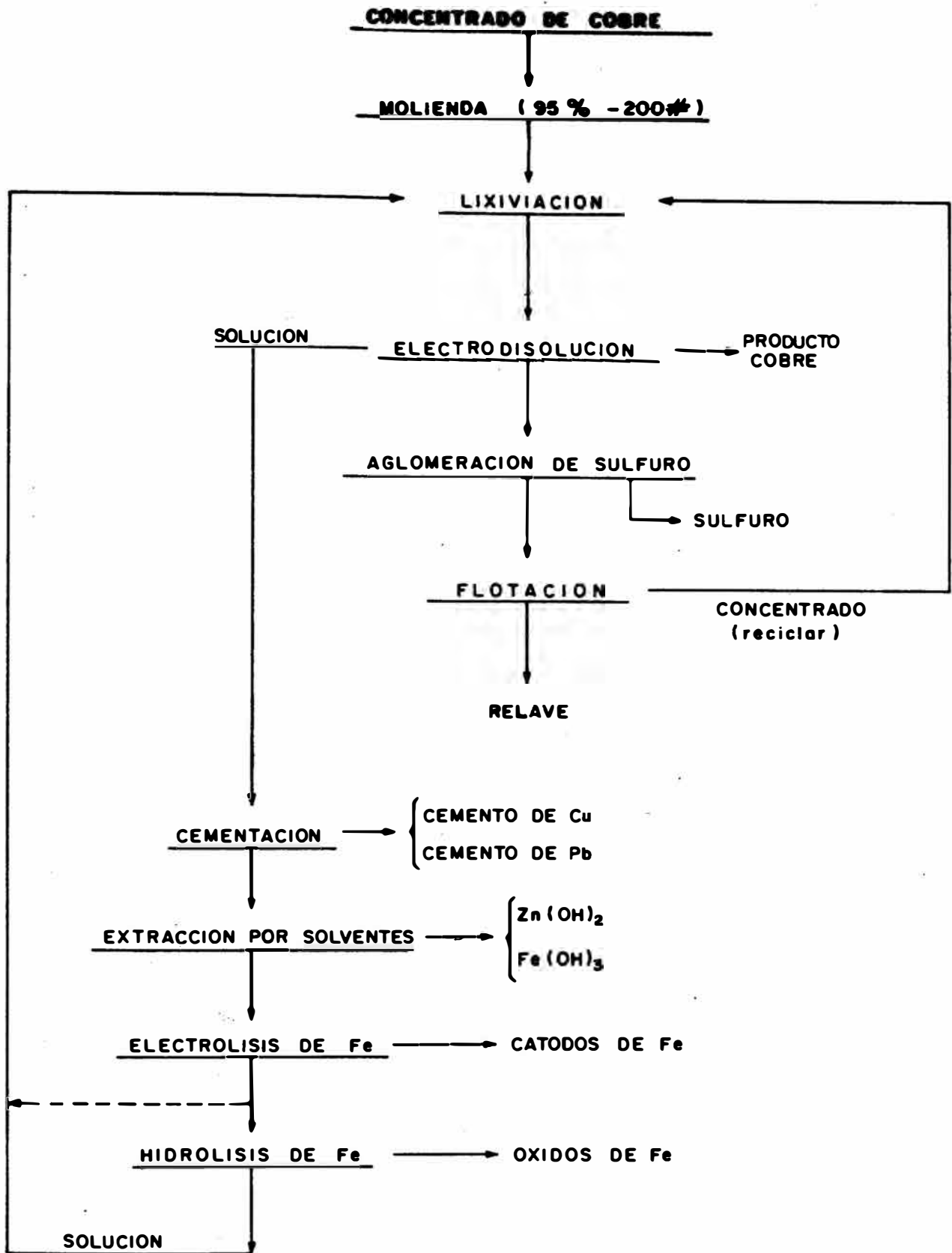
La lixiviación es en contracorriente en 3 etapas-
seguido con oxidación de sulfuro por cloruro férrico
en las dos primeras, la tercera etapa involucra la oxi-
dación de sulfuro residual hasta asufre con la consi-
guiente reducción de iones cuproso hasta cobre pulveri-
zado en el cátodo.

La operación de una celda de diafragma especialmen-
te diseñada para la combinación del lixivante con la
oxidación anódica simultáneamente con el electrowinn-
ing de cobre, es la particularidad de este proceso CYMET.

En la sección de lixiviación alrededor del 50 % del cobre y hierro soluble es disuelto por el cloruro férrico. La oxidación anódica disuelve ulteriormente 30 % dando una disolución combinada de cobre de 80 % basado en la alimentación a la sección de lixiviación. El catolito de cobre agotado (spent) es posteriormente disminuido de cobre por cementación con hierro metálico y luego purificado por cementación con zinc hasta remover trazas residuales de cobre y otras impurezas tales como Pb, Sb, Bi y As.

La ocurrencia de zinc en la alimentación y adición para la purificación es removido luego por extracción con solventes con amina terciaria el cual es luego reextraído (stripped) con una solución acuosa alcalina hasta precipitar hidróxido de zinc.

La solución de cloruro ferroso purificada es luego enviado hacia las celdas de hierro electrolítico (diafragma) donde el cloruro ferroso es oxidizado hasta cloruro férrico en los ánodos y luego reciclado a la sección de lixiviación. En el compartimiento catódico hierro de alta pureza es fijado sobre las láminas de arranque de hierro. La provisión es hecha para remover pequeñas cantidades de óxido de hierro por hidrólisis hasta balancear el hierro contenido en el circuito.



FLWSHEET N° 3.3

DIAGRAMA DEL PROCESO CYMET PARA LA CALCOPIRITA (ref. 57)

El sulfuro es recuperado a partir del lavado del residuo de lixiviación por aglomeración en autoclave con la subsiguiente fusión y filtración. La descarga espesa del autoclave es diluida, y flotado utilizando condiciones standard para la calcopirita incluyendo una etapa de limpieza para reciclar hacia la sección de lixiviación.

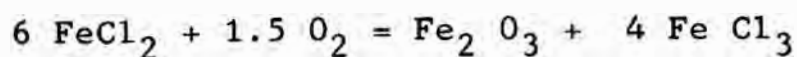
El completo rendimiento del cobre es alrededor de 98 %. Los metales nobles recuperados es aproximadamente 96 % para plata y 60 % para el oro.

3.1.4.- EL PROCESO UBC - COMINCO.-

La UBC desarrolló un proceso Hidrometalúrgico para el cobre⁽⁵⁰⁾, utilizando el cloruro férrico como medio lixivante con las características siguientes: (Ver figura No. 3.6)

- No presenta etapas de electrowinning
- Cobre de alta pureza es posible producir sin refinación adicional.

La regeneración del medio lixivante es realizado por medio de un autoclave (de material titanio por cuanto no presenta signos de corrosión) realizándose la oxidación del cloruro ferroso:



a condiciones de: temperatura 160°C , presión de oxígeno 13 atm la oxidación completa se realizaba en 15 minutos, presentándose el óxido de hierro en forma granular y filtrable, el producto filtrado era aproximadamente pura hematita con trazas de restos de sulfatos, sulfuros proveniente de la solución de cloruro, presumiblemente en la forma de jarosita o sulfato básico.

El contenido de HCl libre en la solución de hierro (aproximadamente 120 gr Fe^{+3} /lt) estaba en el rango de 0.5 a 0.7 M, representando probablemente el punto buffer de soluciones fuerte de cloruro férrico saturado con hematita a 160°C .

La etapa de oxidación producía goethita amarilla y la reacción era muy lenta a temperaturas debajo de 140°C

El proceso UBC - COMINCO contempla también la recuperación de oro a partir de los residuos por medio de la lixiviación con cloruro férrico sin prestar atención al ión ferroso y con 1 a 10 ppm. de exceso de cloro en la solución. Este lixivante demostró su eficiencia en la presencia de sulfuro elemental si el nivel de cloro era cuidadosamente limitado para evitar la oxidación de sulfuro ó pirita por la vía del cloruro de sulfuro intermedio (S_2Cl_2).

Un rasgo importante de este proceso era que los cristales de CuCl en sí, representaba el método de recuperación de cobre, y estos contenía plata en la misma proporción Ag/Cu que en el concentrado fresco (luego de algu-nos ciclos hasta alcanzar un estado seguro en el circui-to de laboratorio).

La presencia de plata en el cobre, obtenido a nivel de laboratorio presenta inevitablemente la necesidad de hallar una vía de trabajo para dicha separación.

La UBC - COMINCO presenta el siguiente estudio termodinámico para la separación por medio del amoniacó. La figura No. 3.4 muestra el diagrama $E_h - PH$ para el sistema Cu - Cl - $NH_3 - H_2O$ a condiciones 1 M Cl^- y 1 M de $NH_4^+ + NH_3$; también muestra la línea que representa el potencial AgCl/Ag para AgCl saturado y a 0.3 M de solu-ción Ag/Cl.

Es interesante la observación que la amina cuprosa, $Cu(NH_3)_2^+$ se vuelve un agente reductor, y también que el potencial standard $Cu(NH_3)_4^{+2} - Cu(NH_3)_2^+$ es lo sufi-cientemente bajo para reducir AgCl a metal.

Parece que la amina de plata no se forma en solución de cloruro fuerte (al menos por indicación de datos ter-

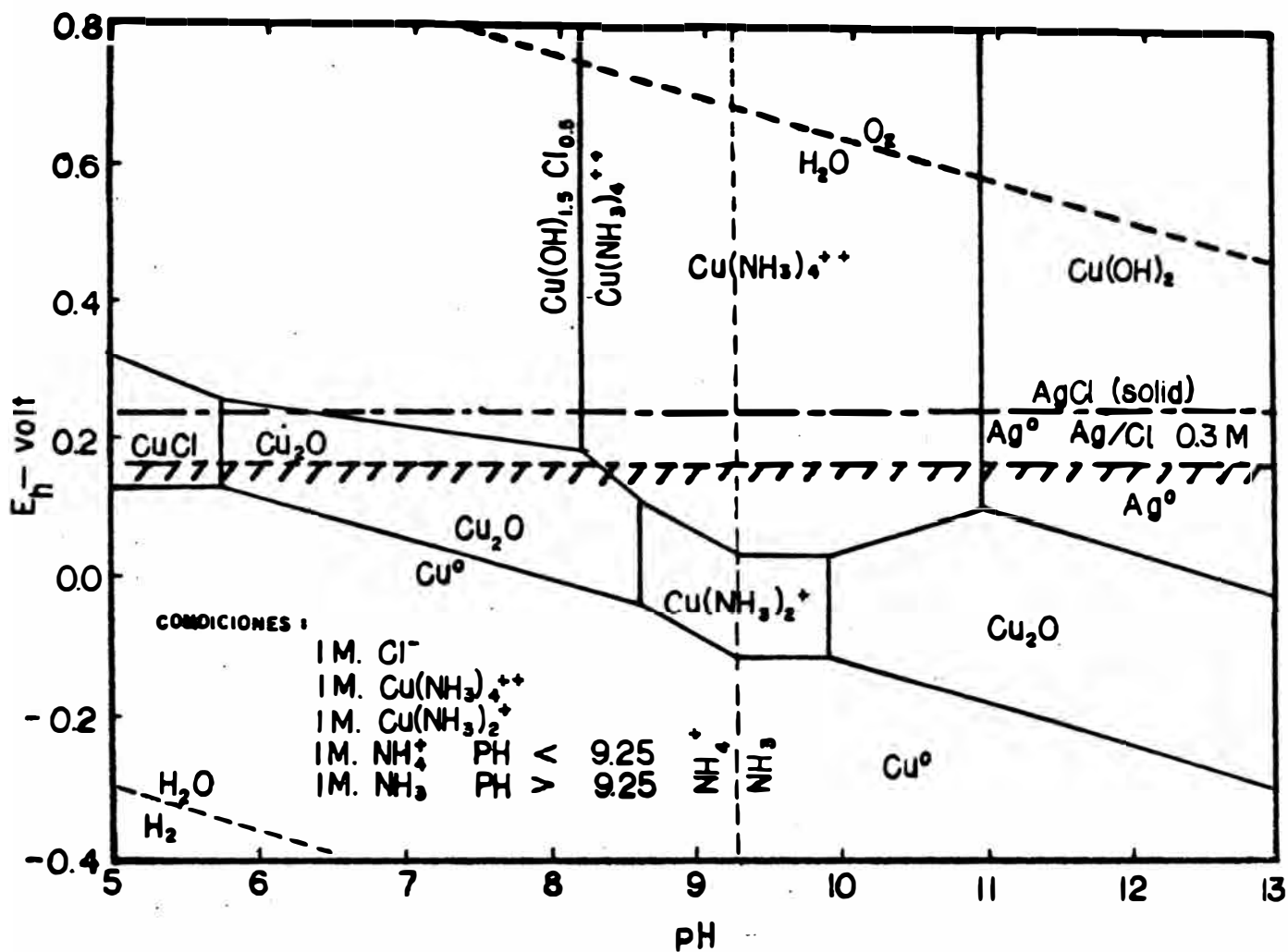


FIG. N° 3.4.- DIAGRAMA Eh - pH PARA EL SISTEMA Cu - Cl - NH₃ - H₂O A LA TEMPERATURA DE 25°C Y PRESION 1 ATM. (Peters E. - ref. 50)

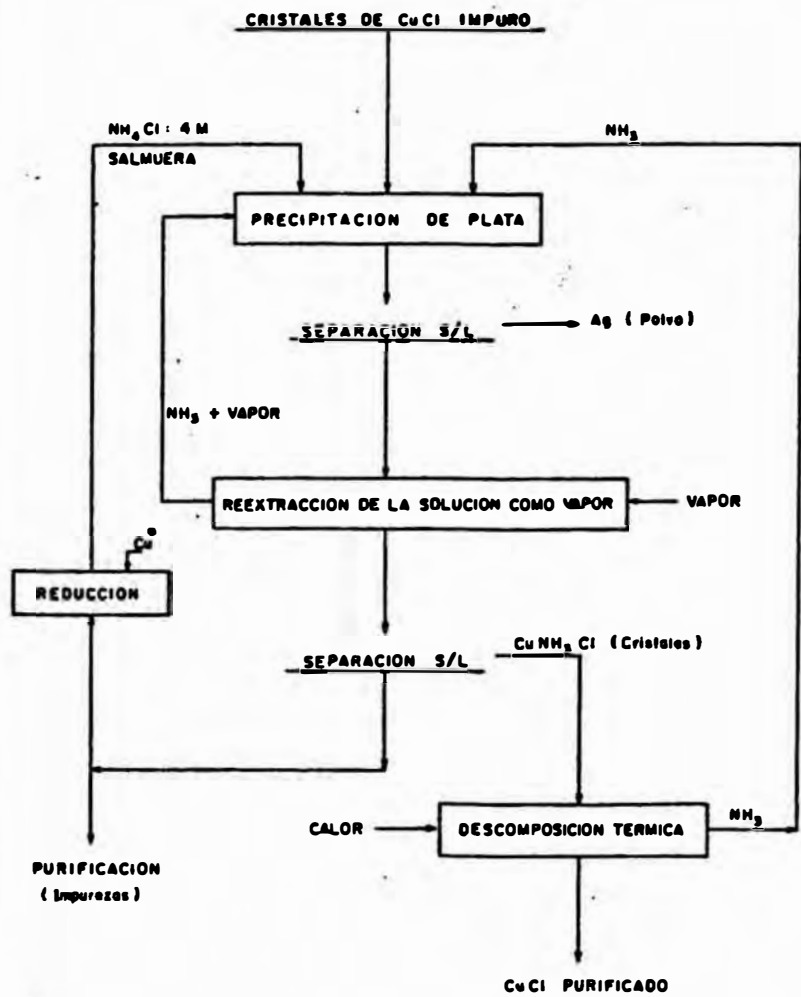


FIGURA N° 3.5
PROCESO CICLICO DE RECUPERACION DE PLATA (ref. 50)

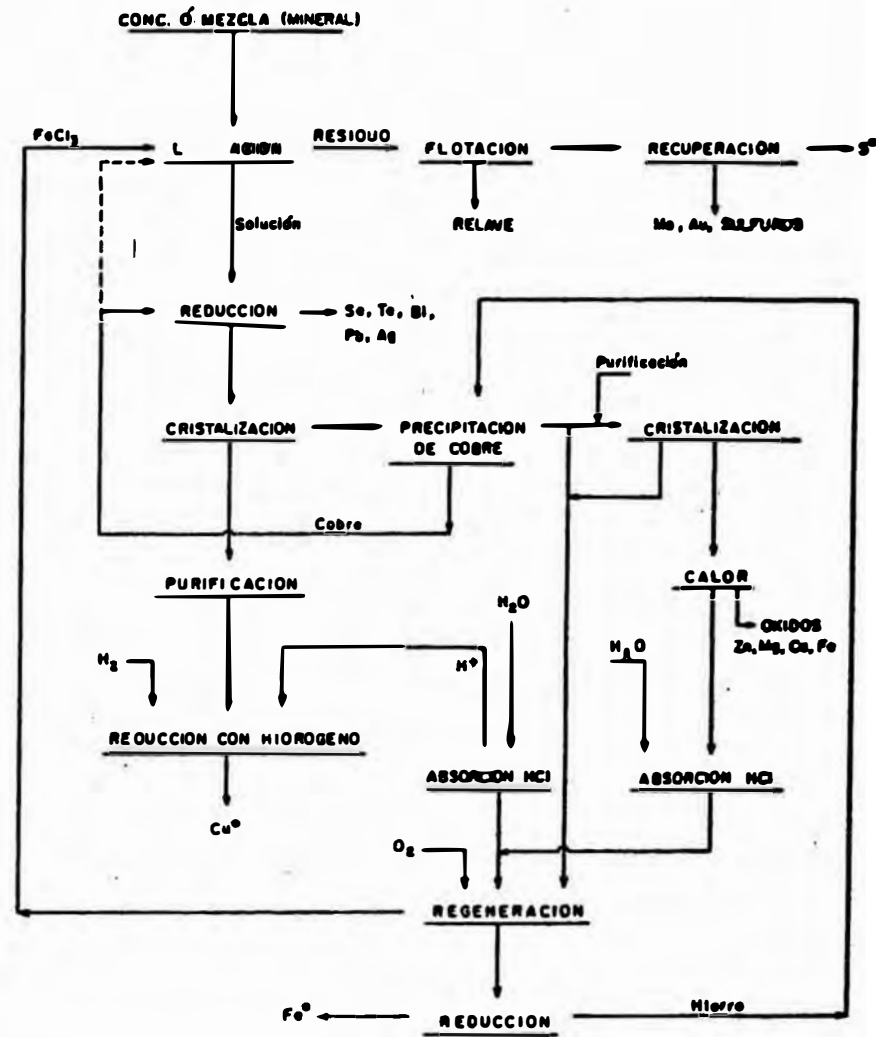
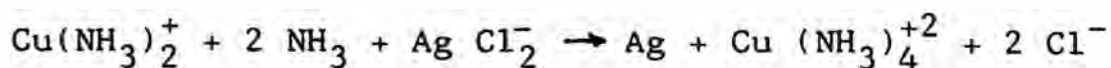


FIGURA N° 3.6
DIAGRAMA DEL PROCESO UBC - COMINCO (ref. 50)

modinámicos).

El método para separar plata del cobre por medio del amoníaco (NH_3) puede por ello ser predecido: la plata se ría precipitado por la reacción:



El resultado experimental esta demostrado en la figura - 3.4. El Cu Cl se disuelve en NH_4Cl 4 M y el amoníaco fue adicionado paulatinamente (por incrementos). La cantidad de plata inicialmente de 0.56 gr/lt disminuye a niveles de 0.1 gr/lt a PH alrededor de 7.5 y 0.01 gr/lt a PH al rededor de 10. La plata producida es bastante pura, blanco, cristales filtrables.

La solución sobrenadante era reextraído como vapor, disminuyendo el PH a alrededor de 7, y los cristales producidos demostraron tener la composición de CuNH_3Cl .

Se sugiere un proceso cíclico de recuperación de plata en la figura No. 3.5

3.1.5.- PROCESO HOBOKEN

La compañía Belga Metallurgie Hoboken ⁽²⁵⁾ recupera el níquel y el cobalto de una aleación que contiene - tambien otros metales (Fe, Cr, Cu, Pb, Mn, Zn). El cromo

y el hierro se precipitan de la solución de lixiviación, en donde se encuentran en forma de cloruros, por hidrólisis con cal. El cobre se separa por cementación con polvo de cobalto, el plomo por precipitación con ácido crómico y el manganeso también precipitándolo con óxido de cobalto. Después se utiliza la extracción con disolventes separando el zinc con una amina terciaria en una solución cuyo contenido en cloruros es pequeño (5-10 g/l), reextrayéndose el metal con hidróxido sódico que precipita el hidróxido de Zinc separándose de la fase orgánica por filtración. El cobalto se recupera igualmente por extracción con disolventes con la misma amina terciaria aumentando la concentración de cloruros a unos 110 g/l de HCl.

3.1.6.- PROCESO GULLSPANG.-

La Compañía Sueca Gullspang Electro Kemiska A.B.⁽⁶⁷⁾ ha operado en planta piloto un proceso que separa y recupera hierro, cobalto, níquel, cromo, molibdeno y Wolframio. El proceso consta de varias fases: a) Tratamiento pirometalúrgico, b) disolución electrolítica en medio cloruro, c) separación de los metales por extracción por solventes, d) Electrodeposición de hierro, níquel y cobalto por separado.

Durante el tratamiento pirometalúrgico se separan los

elementos no metálicos, el agua y el aceite que acompañan y los metales refractarios se convierten en carburos metálicos insolubles (W, Mo).

El producto de la fusión se granula después. La disolución anódica de los gránulos metálicos se verifica en celdas de diafragma y va seguida de precipitación de los metales no solubles en un electrolito de CaCl_2 . Los residuos anódicos son los carburos de Mo, W y Cr y se utilizan para obtener por un tratamiento posterior un molibdato y un Wolframato de calcio y cromo, que pueda comercializarse.

La fase extracción por solventes, se utiliza para separar hierro, cobalto y níquel. En la figura No. 3.7 se dan las curvas que muestran el comportamiento de los diferentes metales con el agente de extracción, Alamine 336, en donde se puede observar las diferencias entre los distintos metales y la posibilidad de separarlos. El hierro se separa con la amina citada al 25 % en que rosene y un 15 % de ISODECANOL siendo el contenido de cloruros en la solución aproximadamente de 50-100 gr/lt. La solución refinada que se obtiene se evapora hasta al canzar un contenido en cloruros superior a 200 gr/lt, - que es necesario para extraer el cobalto. El agua evapo rada se utiliza para la reextracción del hierro y el cobalto independientemente.

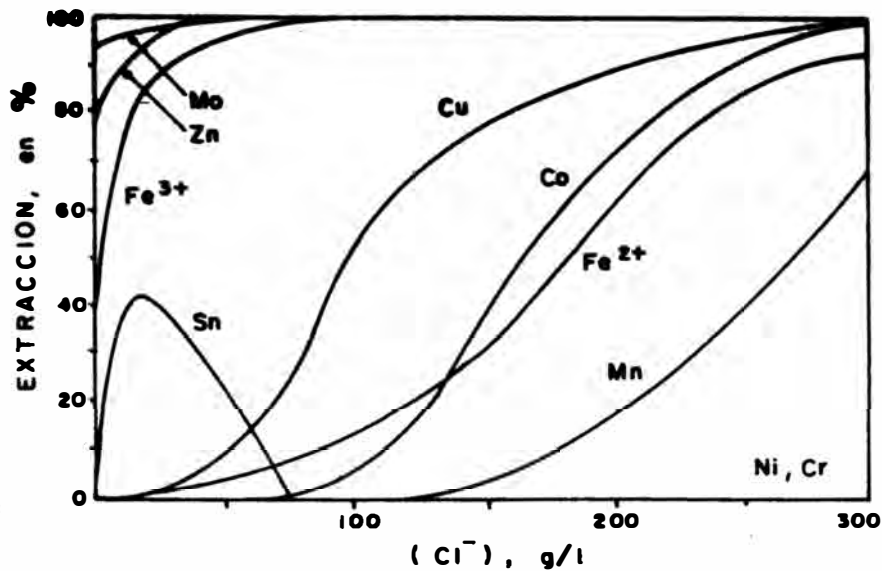


FIG. N° 3.7.- PORCENTAJE DE LA EXTRACCION DE VARIOS METALES CON ALAMINE 336 EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ION CLORURO (ref. 67). FASE ORGANICA: ALAMINE 336 AL 25 %, DODECANOL AL 15 % Y KEROSENE 60 % (NY SOLVIN 75 A). FASE ACUOSA: SOLUCION DE CaCl_2 , (Me) = 1 g/l, pH ~ 2.

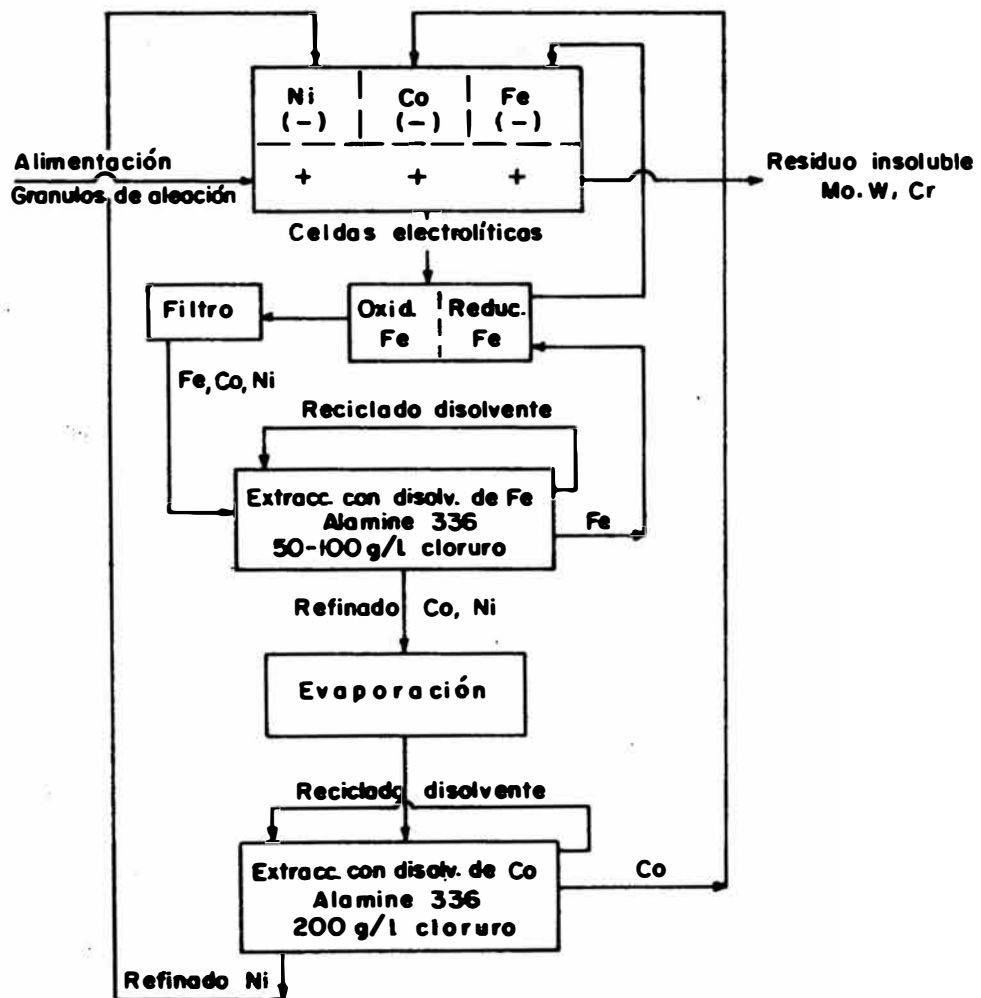


FIG. N° 3.8.- DIAGRAMA DEL PROCESO GULLSPANG PARA EL TRATAMIENTO DE CHATARRAS DE UNA ALEACION DE NIQUEL Y COBALTO. (ref. 67).

El refinado de la última extracción contiene el níquel y se diluye hasta un contenido de 100 gr/lt de cloruro.

Las tres soluciones finales que contienen respectivamente hierro, cobalto y níquel se envían a recuperar electrolíticamente los metales, en compartimientos catódicos separados, que corresponden a la misma celda original, en cuyo compartimiento anódico se verifica la disolución de la aleación. En la figura No. 3.8 se muestra este proceso.

3.1.7.- PROCESO SOCIETE LE NICKEL.-

La Compañía Francesa Societe Le Nickel⁽⁹⁾ recupera el níquel y el cobalto de residuos metalúrgicos mediante un tratamiento que inyecta cloro en la mata fundida bajo un lecho de cloruro sódico fundido. Los cloruros de hierro y de cobalto, junto con un poco de níquel, se disuelven en el cloruro sódico, que después de enfriar se lixivia con agua, utilizándose este procedimiento en una planta en el HAVRE (26).

El hierro se separa con Amberlita LA2 0.3 M y el cobalto con Adogen 381 0.3 M, ambos con un diluyente aromático Nafta 90/160. Después de la extracción con hierro se evapora el refinado para aumentar la concentración de cloruro para poder extraer el cobalto, más una pequeña

cantidad de cobre, que puede acompañar.

El níquel se recupera de la solución refinada y el cobalto de la solución de reextracción.

Algunos investigadores han tratado soluciones de lixiviación de nódulos oceánicos (también son ricos en manganeso, se extraen de los fondos marinos y de los que se pueden procesar grandes tonelajes de mineral; son mezclas de especies minerales distintas ⁽¹⁶⁾) en medio clorhídrico con objeto de recuperar y separar el níquel y el cobalto.

Se han ensayado diversos agentes de extracción y entre ellos alguna amina, como la TIOA, que separa el cobre y el cobalto del níquel.

3.1.8.- PROCESO DEEPSEA VENTURES.-

En el tratamiento de nódulos oceánicos, la Compañía DEEPSEA VENTURES INC⁽¹⁶⁾ ha utilizado el proceso de cloruración y lixiviación, seguido de extracción por solventes para separar los valores metálicos (Cu, Ni y Co). En la figura No. 3.9 se muestra el diagrama de este proceso.

La cloración se puede realizar utilizando el HCl(gas) a una temperatura de 200-400°C, produciéndose cloro como sub

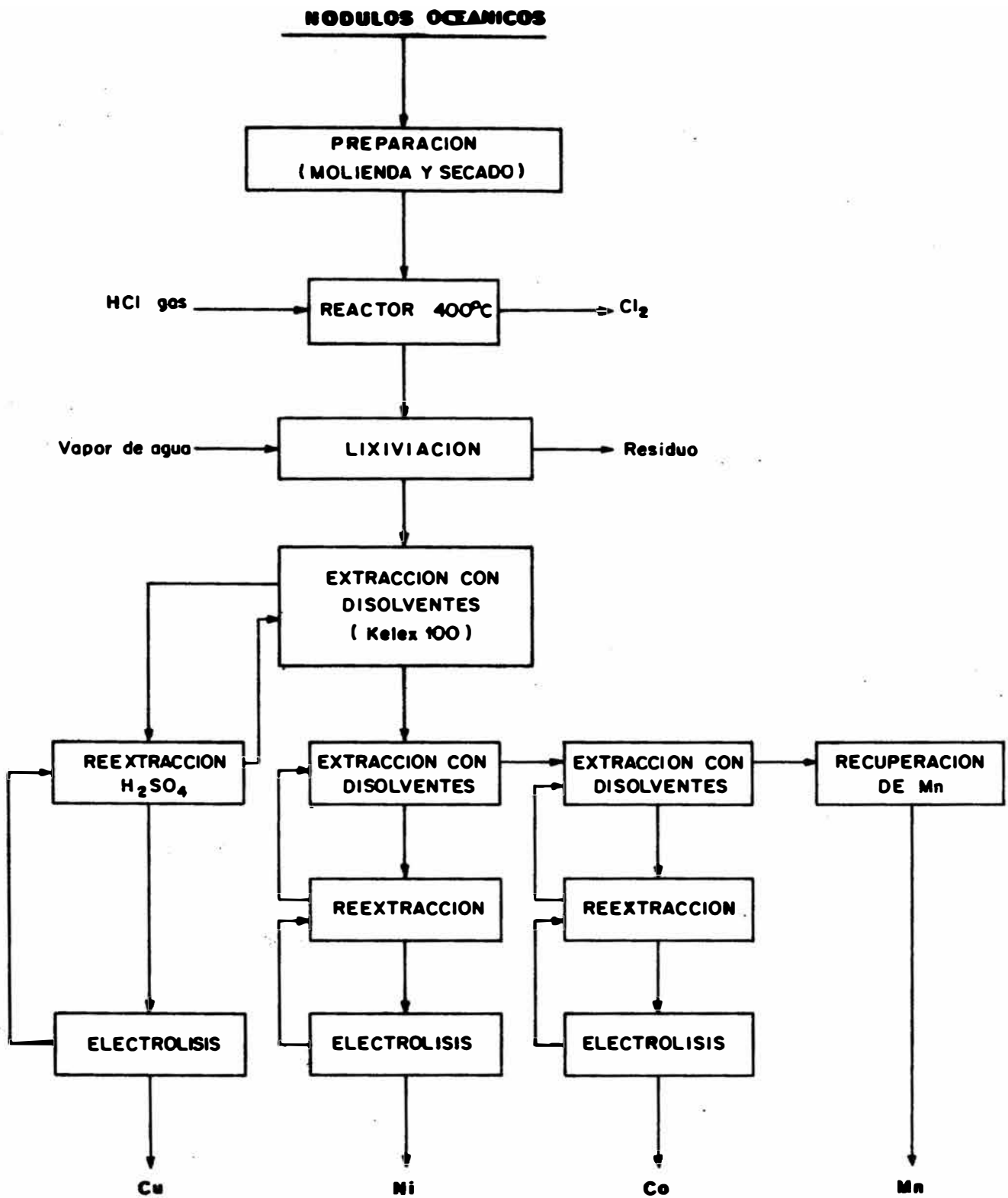


FIGURA N° 3.9

DIAGRAMA DEL PROCESO DEEPSEA VENTURES (ref. 16)

producto debido a la oxidación del ácido clorhídrico por el bioxido de maganeso⁽¹⁶⁾. El hierro en forma de cloruro puede insolubilizarse si se trata con vapor de agua, formándose óxido férrico⁽³⁶⁾, mientras que el resto de los metales se solubilizan en forma de cloruros. La cloración también puede realizarse directamente por cloro y a temperatura más elevada, de 800 - 1000°C, sobre una mezcla de carbón y nódulos molidos finamente, formándose cloruros volátiles que se condensan y también por acción del vapor de agua el cloruro férrico se convierte en óxido⁽³⁷⁾.

Los cloruros de los demás metales son lixiviables por agua y se recuperan por extracción por solventes, después de separar los residuos de sólidos inertes y el óxido férrico. La solución de lixiviación, cuyo componente principal es el manganeso, se trata por LIX 64N ó por Kelex 100^(36 y 37) para recuperar el cobre.

3.1.9.- PROCESO MINIMET.-

El tratamiento hidrometalúrgico para menas sulfuro complejas desarrollado por Minimet Recherche⁽²³⁾ es conveniente para compuestos de sulfuro de bajo grado de Zinc, cobre y plomo.

Especialmente ha sido bien adaptado al tratamiento-

de menas piriticas polimetálicas tal como aquellos que o c u r r e n l a P e n i n s u l a I b é r i c a, A u s t r a l i a y C a n a d á. E s b i e n c o n c i d o q u e t a l e s ta l e s m e n a s met á l i c a s n o-f e r r o s es t á n fin a m e n t e dis e m i n a d o en l a mat r i z pi r i t i c a y l as t é c n i c o n v e n c i o n a l e s de b a j a ef i c i e n cia.

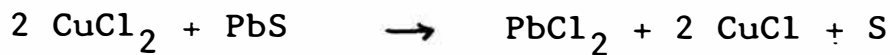
Este proceso está basado en las propiedades específi i c as del cl o r u r o c ú p r i c o co m o un me d i o l i x i v i a n t e o x i d a n t e. E l l o p e r m i t e u n a d i s o l u c i o n cl o r u r o s y l a se p a r a t i o n l o s m e t a l e s n o-f e r r o s, l a pi r i t a per ma ne ce in ata c a b l e y a d e c u a d e cu a d o para l a pr o d u c i o n d e á c i d o s u l f ú r i c o.

Este proceso, que involucra etapas a temperaturas m o d e r a d a s y pr e s i o n e s pr o b a d o con é x i t o a e s c a l a e s c a l a e s c a l a p i l o t o, con m e n a s pi r i t i c a s de d i f e r e n t e s tip o s de E u r o p a, A m é r i c a y A u s t r a l i a.

El proceso comprende las siguientes etapas:

- 1.- Lixiviación de la mena o concentrado bulk (PbS , ZnS , Cu Fe S_2) con cloruro cúprico a temperatura entre $50^{\circ}C$ y el punto de ebullición y a $PH=1$, con formación de cloruro cuproso, cloruro ferroso, cloruro de plomo, cloruro de Zinc y azufre elemental. Posteriormente en la presencia de cloruro de sodio a una concentración de 200-300 gr/lit disuelve algo de los productos de

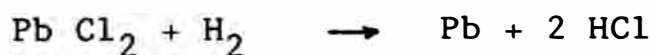
reacción (CuCl y Pb Cl₂):



Un rasgo esencial del proceso es la selectividad de la reacción con respecto a la pirita, el cual permanece inatacado; esto conduce a la posibilidad de la lixiviación directa de piritas masivas, evitando la necesidad de cualquier pretratamiento.

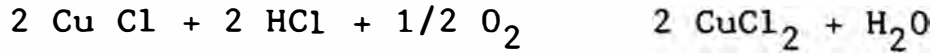
2.- En la solución lixivante en cuestión, la solubilidad del cloruro de plomo es altamente sensible a la temperatura, por ello el cloruro de plomo es cristalizado por simple enfriamiento de todo o parte de la solución lixivante de acuerdo a la cantidad de plomo disuelto. El cloruro de plomo separado de ese modo puede ser tratado de varias maneras:

a) por reducción con hidrógeno después de la fundición:

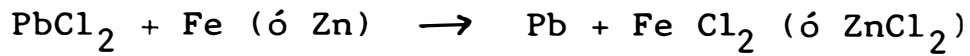


El HCl producido es conducido a la solución lixi-

vianente conteniendo iones Cu^+ y regenera el agente lixivianente.



b) por cementación con fierro (ó zinc) de los cristales suspendidos en el medio acuoso:



La solución de FeCl_2 es reciclado hacia la precipitación de goetita. Los iones cloruro son recuperados para la reoxidación del cloruro cuproso en cloruro cúprico. El cemento de Pb presenta el siguiente analisis (Tabla No. 3.2):

TABLA No. 3.2

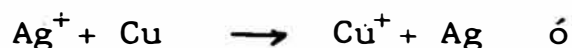
ANALISIS DEL CEMENTO DE PLOMO (Proceso Minimet)

PRODUCTO	%				
	Pb	Zn	Cu	Fe	Cl
Cristales de Pb Cl_2	70.4	0.03	0.025	0.59	25.2
Cemento de Pb	82.5	3.6	0.04	0.78	0.89

3.- En las condiciones de lixiviación descrita, la solubilidad de la plata puede llegar hasta 600 mg/lt -- (las soluciones son recicladas continuamente, siendo

la plata insensible a las operaciones aplicadas, es posible dejar su acumulación en la solución).

Cuando la concentración de la plata alcanza alrededor de 300 mg/lt, parte de la solución es purificado y la plata es precipitado por cementación con metales menos noble tal como cobre pulverizado, sin control del potencial ó plomo ó hierro pulverizado, con control del potencial del licor, para evitar la precipitación simultánea del cobre:



La solución producto de las tres operaciones anteriores es dividido en 2 partes:

4.- En el primero el cobre es extraído con solventes con LIX 65 N al 30 % en Escaid 100 en una sola etapa a 50 °C, con el tiempo de residencia de 10 a 15 minutos, en presencia de aire.

El solvente cargado es tratado (reextracción) con ácido sulfúrico y la solución de sulfato de cobre es electrolizado obteniéndose cátodos de cobre de alta pureza.

Si la mena a tratar tiene un bajo contenido de cobre,

ello puede ser recuperado más fácilmente por cementación con fierro ó zinc.

5.- La otra mitad de la solución es tratado con inyección de aire para la precipitación de hierro como goetita ($FeOOH$)

6.- La solución purificada de hierro es conducido a la etapa de extracción por solventes para el Zinc con D2EHPA. Así como para el cobre, es inyectado aire en la mezcla para favorecer la extracción de Zinc y mejorar la eficiencia del solvente. El solvente cargado con Zinc es luego tratado con un electrolito agotado en medio sulfato para la reextracción del Zinc. Luego por electrolisis se produce cátodos de Zinc y se regenera el ácido sulfúrico.

Los procesos de oxidación descrita en los puntos (4), (5) y (6) tienen la peculiaridad de regenerar la solución lixivante al mismo tiempo que reoxidan todo o parte del $CuCl$ en $CuCl_2$.

La solución obtenida al final de estas tres operaciones es de este modo perfectamente adecuado para reciclar a la etapa (4).

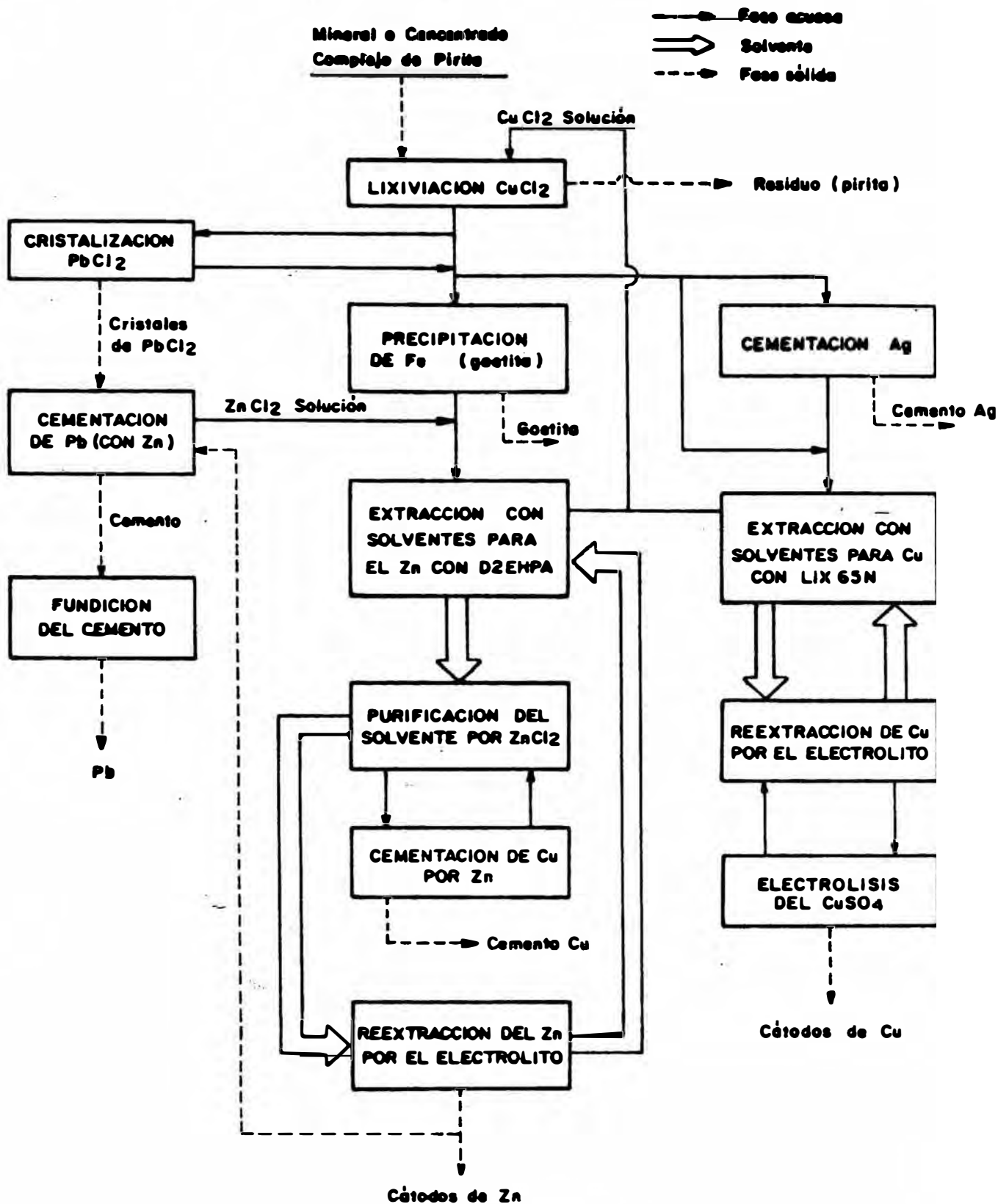


FIGURA N° 3.10

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO MINIMET (ref.23)

En la figura No. 3.10 se muestra el diagrama de flujo para el tratamiento de piritas complejas (proceso Minimet).

3.1.10.- EL PROCESO COMPREX.-

El proceso Comprex está basado en la lixiviación a presión de concentrados de flotación Bulk seguido por extracción por solventes y electrowinning de metales no ferrosos.

El proceso Comprex⁽⁴⁸⁾ inició su operación en Setiembre de 1978 a nivel piloto con una capacidad de 1 tonelada por día de concentrado bulk, desde entonces ha tratado diferentes menas de varias compañías.

La planta puede ser dividido en cuatro secciones:

- preparación de la pulpa y alimentación, - Reacción de lixiviación, - Descarga, enfriamiento, despresurización y - separación sólido/líquido.

Los minerales de la península española están tipificados como menas complejas de sulfuros, han sido históricamente, procesados vía tostación para la producción de ácido sulfúrico y el subsiguiente tratamiento de tostación en medio reductor (carbón) para recuperar los metales no ferrosos y al hierro. Consideraciones de mercado para el ácido sulfúrico ha limitado su proyección para lo cual

esta vía pueda ser aplicado y los métodos de tratamiento que recuperan únicamente los metales no ferrosos tie
nen obvias atracciones.

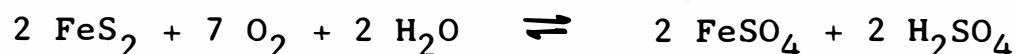
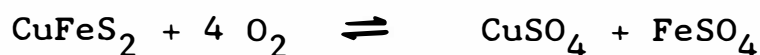
La mejor manera de tratar tales piritas complejas in
dependientemente de la producción de ácido sulfúrico es separar los minerales de metales no ferrosos a partir del bulk de la pirita, el cual puede ser obtenida por el pro
ceso de flotación de la mena molida.

En el proceso Compres⁽⁴⁸⁾ el concentrado obtenido de la flotación bulk es repulpado con agua a una relación de sólido/líquido de 60 a 120 gr/lt, dependiendo del contenido de hierro. La pulpa resultante es sometido a un pro
ceso de oxidación con oxígeno a una temperatura de 200-230°C, dentro de una presión total de 30 Kg/cm² y un tiem
po de residencia de 1 hora.

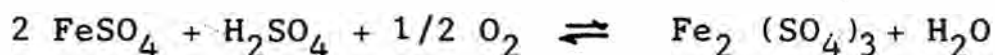
La reacción es muy exotérmica, produciendo 1.5-2.0 toneladas de vapor por cada tonelada de concentrado bulk. Después de la separación sólido/líquido el residuo sólido
contiene la mayor parte del hierro como Fe₂O₃ y el plomo como PbSO₄. El peso del residuo representa alrededor del 40 % del concentrado alimentado, de este modo su contenido de plomo y plata es 2.5 veces más alto que en el concentrado bulk alimentado.

El licor con contenido metálico (pregnant) contiene más del 97 % del Cu y Zn contenidos en el concentrado más H_2SO_4 a niveles de 30 - 50 gr/lt.

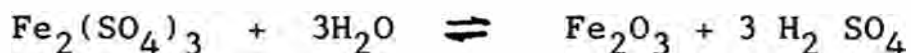
Con respecto a la etapa de lixiviación todos los sulfuros metálicos, incluyendo la pirita, son completamente oxidados a sulfatos de acuerdo a la siguientes reacciones:



Además debido a la presencia de ácido sulfúrico y oxígeno, los sulfatos ferrosos es posteriormente oxidados a sulfatos férricos:



Finalmente el sulfato férrico en solución acuosa a una temperatura mayor que $200^{\circ}C$ experimenta la hidrolisis:



Por esta razón, el cobre y el Zinc son solubilizados en el medio acuoso con un redimiento mayor que el 97 %, mientras que el plomo y la plata permanece completamen-

te en el residuo sólido, juntamente con el óxido férrico formado después de la reacción de hidrólisis.

De acuerdo al interés del presente estudio, relacionado a procesos hidrometalúrgicos en presencia del ión - cloruro, ello es aplicado para la recuperación de plata y plomo.

El residuo sólido de óxido férrico conteniendo plomo y plata es lixiviado con salmuera a 80 - 90 °C por 1.5 horas. Dentro de estas condiciones más del 96 % del plomo y la plata es solubilizado en la salmuera.

Después de la separación del residuo sólido por espesamiento, filtración y lavado, la salmuera con los valores disueltos (pregnant) es enfriado hasta 60 °C y expuesto a un tratamiento de cementación con Zinc en polvo para separar la plata. La cantidad requerida de Zinc en polvo depende de la concentración del ión férrico en la salmuera, variando de 2 a 4 % del equivalente estequiométrico del contenido de plomo.

Es producido el cemento que contiene toda la plata lixiviada, algo de plomo y impurezas (tal como Hg, Bi, etc) Este cemento es extraído de la solución en un filtro a presión obteniéndose un producto comercial de plata pa-

ra la refinería de metales preciosos.

La salmuera conteniendo plomo es expuesto a un segundo proceso de cementación en un molino lavador (Trommel) con viruta de Zinc. Se obtiene un cemento de plomo en la forma de Pelets porosos.

Estos pelets deben ser secados dentro de una atmósfera inerte o reductora en un secador rotatorio y pueden luego ser fundidos en un horno de inducción para producir lingotes de plomo de pureza mayor de 98 %

La salmuera agotada (spent) que contiene el Zinc que ha sido usado para la cementación, es la mitad reciclado a la lixiviación con salmuera, y la otra parte va a la sección de extracción de Zinc para su recuperación.

Las condiciones dentro del cual las diferentes pruebas en planta piloto fueron realizados y los resultados que se obtuvieron son mostrados en la tabla No. 3.3.

En 1979 la planta piloto trató 75 toneladas de diferentes concentrados de sulfuro provenientes de menas complejas de piritita.

Los concentrados identificados en la Tabla No.3.3 co

mo mezcla A y mezcla B, fueron preparados uniendo los concentrados de flotación bulk de cobre-plomo con el concentrado de Zinc. Los otros concentrados fueron obtenidos - por flotación de menas de la Sotiel Rio Tinto, Aznalcollar (España) y Aljustrel (Portugal).

La mezcla A, fue utilizado para el estudio de los efectos de los parámetros tales como: temperatura, presión, tiempo de residencia, relación sólido/líquido.

La mezcla B fue considerado como un concentrado bulk de baja calidad debido a su alto contenido de pirita.

La eficiencia de Lixiviación para cobre varía de 96 a 98 % (valor promedio, 97 %) y para el zinc es de 97.9 a 99.4 % (promedio 98.5 %).

Los ensayos de plomo y plata en el residuo sólido de lixiviación depende del contenido de plomo y plata en el concentrado bulk de flotación, pero el radio de concentración siempre ha variado de 2 a 3, el cual corresponde al peso del residuo sólido con respecto al concentrado - del 40 %.

El diagrama del proceso Complex es mostrado en la figura No. 3.11.

TABLA No. 3.3

CONDICIONES Y RESULTADOS DE PRUEBAS EN PLANTA PILOTO

(Proceso Complex) (Nogueira E.D. - ref. 48)

DESCRIPCION	Mezcla A		Mezcla B	Sotiel	Rio Tinto	Al justrel	Aznalcollar
	rango	promedio					
Composición del cementado							
Cu %	5.9-6.5	6.3	3.9	3.1	8.5	7.2	3.1
Zn %	34 - 37	35.4	21.4	34.4	27.7	29.0	26.0
Pb %	3.1-4.3	3.3	7.6	7.5	7.1	6.7	9.8
Ag gr/TM	-	-	-	200	225	200	340
Fe %	13.9-15.8	14.1	23.5	15.6	19.4	17.9	19.5
Condiciones de operación							
Temperatura, °C	190-235	200-220	205-218	205-220	200-230	170-220	170-225
Presión Total, Kg/cm ²	30-32	31	30	31.5	30.5	30	30
Tiempo de residencia, hr .	1-2	1.6	1.6	1.8	1.6	2	1.6
Relación sólido/líquido, %	9-14	10	7.5	8.5	6.5	8.5	8.5
Eficiencia de lixiviación							
Cu, %	97.1-98.8	98	96.1	98.6	96.5	97.0	96.0
Zn, %	98.9-99.6	99.4	97.9	99.1	98.3	98.0	98.4
Fe, gr/lt	0.2-0.35	0.3	0.9	0.2	0.3	0.2	0.2
Ensaye del residuo sólido							
Pb, %	12.2-9.7	11	13.5	20.2	13.7	15.1	22.4
Ag, gr/TM	-	-	-	540	470	400	600

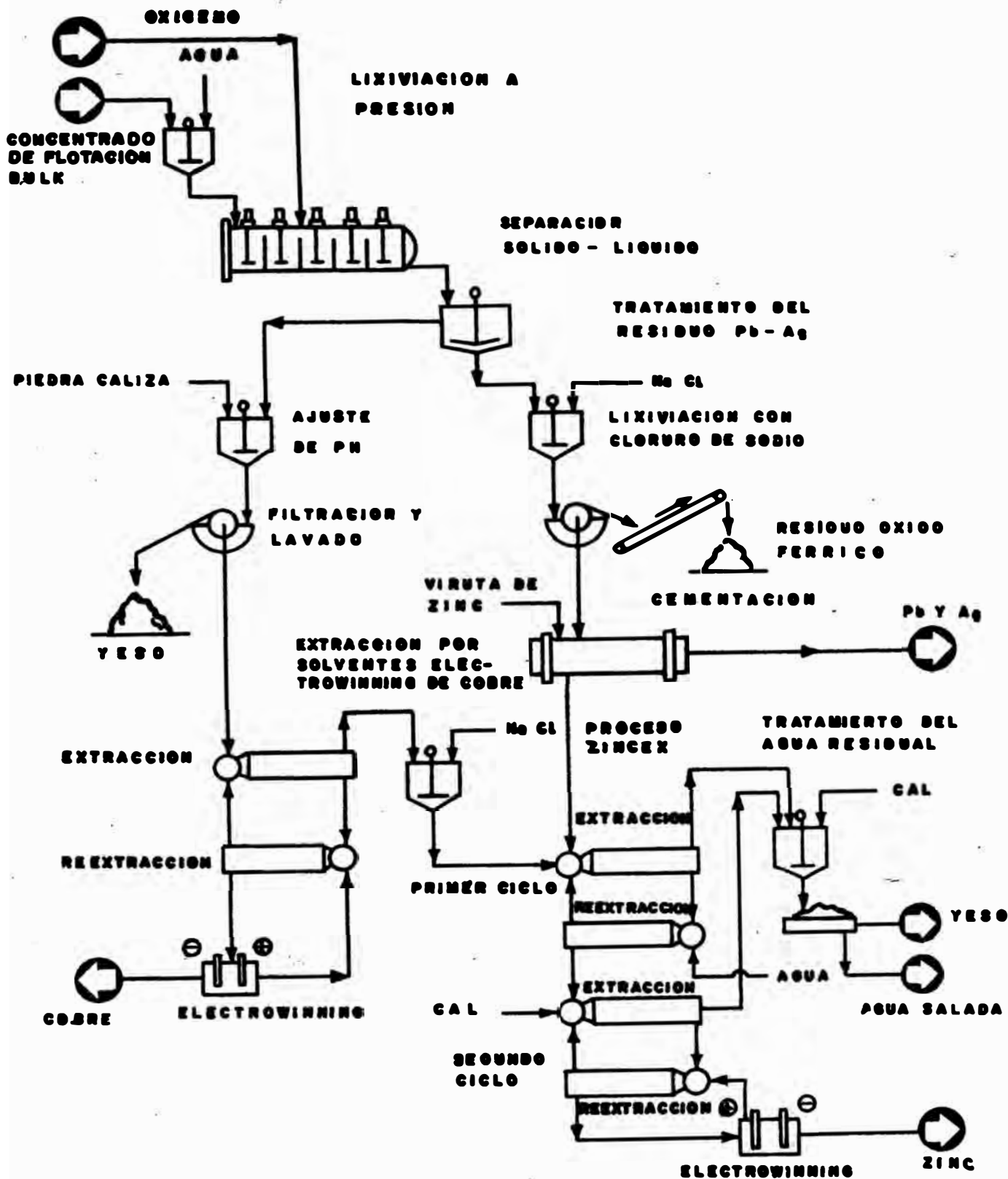


FIG. N° 3.11.- DIAGRAMA DEL PROCESO COMPLEX (Nogueira E. D. - ref. 48)

3.1.11.- EL PROCESO ELKEM - SPIGERVERKET.-

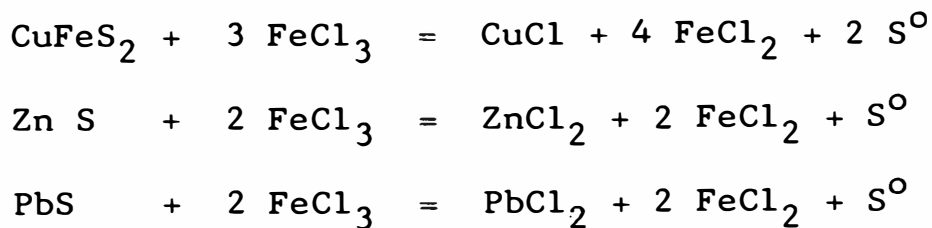
El proceso hidrometalúrgico Elkem-Spigerverket⁽⁴⁾ se fundamenta en la lixiviación con cloruro férrico de concentrados bulk con Zn, Cu, Pb y mezclas aún con altas cantidades de impurezas; el cual ha sido probado a nivel de planta piloto de 1.5 ton/día de capacidad, iniciando su operación en Abril de 1980 iniciando con estudios sobre procesos aplicados a los concentrados de sulfuro noruegos.

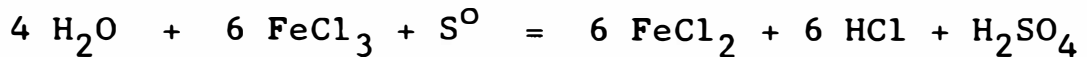
La etapa de lixiviación es realizado a la temperatura de 105-115 °C, siendo la composición del licor lixiviante: (gr/lt)

$\text{Cu}^{+2} = 25$	$\text{Zn}^{+2} = 90$
$\text{Fe}^{+2} = 25$	$\text{Pb}^{+2} = 7$
$\text{Fe}^{+3} = 125$	$\text{HCl} = 5$
$\text{SO}_4^{=} = 10$	

El tiempo de residencia es de 2 horas en cada etapa
- Ver figura No. 3.12 -

Las reacciones principales son:





todos los productos de la reacción se encuentran en solución en la forma de complejos clorurados.

Los rendimientos de lixiviación son 98-99 % para cobre, Zinc y plomo, y 95 % para la plata. La velocidad del flujo del licor lixivante a travez de la etapa de lixiviación es 30 lt/hora.

CRISTALIZACION DEL PLOMO.-

La solubilidad del plomo en la solución es de gran importancia para la subsiguiente etapa en el proceso. Hay una relación entre la concentración del plomo con el potencial redox y temperatura a un nivel constante de cloruro en la solución. Hay tambien una relación entre las concentraciones de plomo y Zinc.

Desde que hay un incremento en el potencial redox a travez de la electrolisis de cobre y la etapa de oxidación, es necesario extraer suficiente cloruro de plomo en la cristalización de plomo, para asi evitar cristales de plomo en las etapas subsiguientes.

El diagrama de flujo de la etapa de cristalización del plomo es mostrado en la figura No. 3.13.

La velocidad del flujo a travez de la etapa de cris
talización es ajustado de acuerdo a la cantidad de pl
o mo en el concentrado.

Los cristales de cloruro de plomo son relativamente
puro, el nivel de impurezas es menor a 0.1 % (considerando
do la suma de Fe, Cu, y Zn). Posteriores tratamientos -
del cloruro de plomo por electrolisis de sales fundidas
ha sido realizado con buen éxito por el Instituto de Tecno
nología Trondheim, NORUEGO.

El proceso Elkem involucra también operaciones de
electrowining de cobre (ver figura 3.13) y electrowini
ning de zinc. La extracción por solventes para el --
 $ZnCl_2$ consiste de 3 etapas de extracción (con TBP-Tributi
til fosfato - en solvesso 150), 3 etapas de purificación
(dos para fierro y el último para cobre, por cuanto son
los dos contaminantes con altas concentraciones) y tres
etapas de reextracción.

En la figura N°3.14 se muestra en forma detallada -
la secuencia de la regeneración del medio lixivante.
En la Tabla N°3.4 se presenta el análisis químico y
el rendimiento de la lixiviación del material tratado -
(concentrado de Cu-Pb-Zn de Europa).

TABLA No. 3.4

**ANALISIS QUIMICO DEL MINERAL Y LA EFICIENCIA
DE LA LIXIVIACION (Proceso Elkem)**

Elemento	Analisis Químico, %	Rendimiento de Lixiviación, %
Cu	11	99
Fe	26	Estequiométrico con calcopirita
Zn	18	99.5
Pb	4.0	99.7
Ag	0.011	95.1
Sb	0.13	97.2
As	0.56	92.0
Hg	0.036	99.4
Mn	0.053	97.0
Bi	0.011	96.0
Cd	0.034	99
Sn	0.04	74
S		AsSO ₄ ⁻² 3-4 As S ⁰ 96-97

TABLA No. 3.5

**PRODUCCION DE CONCENTRADO
(GRANULOMETRIA DEL CONCENTRADO ES 98.5%-38um)**

PRODUCTO	PESO %	ENSAYE, %			DISTRIBUCION, %		
		Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
Concentrado bulk	8.6	7.8	23.8	6.9	82.1	83.9	63.7
Relave	91.4	0.16	0.43	0.37	17.9	16.1	36.3
Alimentación	100				100	100	100
Calculada		0.82	2.4	0.93			
Analizada		0.78	2.5	0.95			

TABLA No. 3.6

DISTRIBUCION DE IMPUREZAS

PRODUCTO	Ag	Sb	As	Hg	Mn	Bi	Cd	Sn	S
Concentrado	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Residuo de Lixiviación	6	4	8	1	4	4	2	37	95
Cloruro de Plomo	-	< 1	-	-	-	-	-	-	-
Polvo de cobre	93	60	25	80	-	61	-	1	-
Cloruro de Zinc. Electrolito (*)	-	5	-	-	18	2	-	5	
Precipitado de Fe	-	29	34	18	-	1	-	56	4
Total	100	100	(68)	100	(23)	(68)	(3)	100	100

Los números en parentesis indican que no se ha alcanzado el equilibrio para aquel elemento en particular.

(*) Impurezas en el electrolito de cloruro de Zinc reciclado al flujo mayor después de su precipitación.

La tabla No. 3.6 muestra la distribución de impurezas en el producto y efluentes, expresado como un porcentaje de la cantidad total en el concentrado.

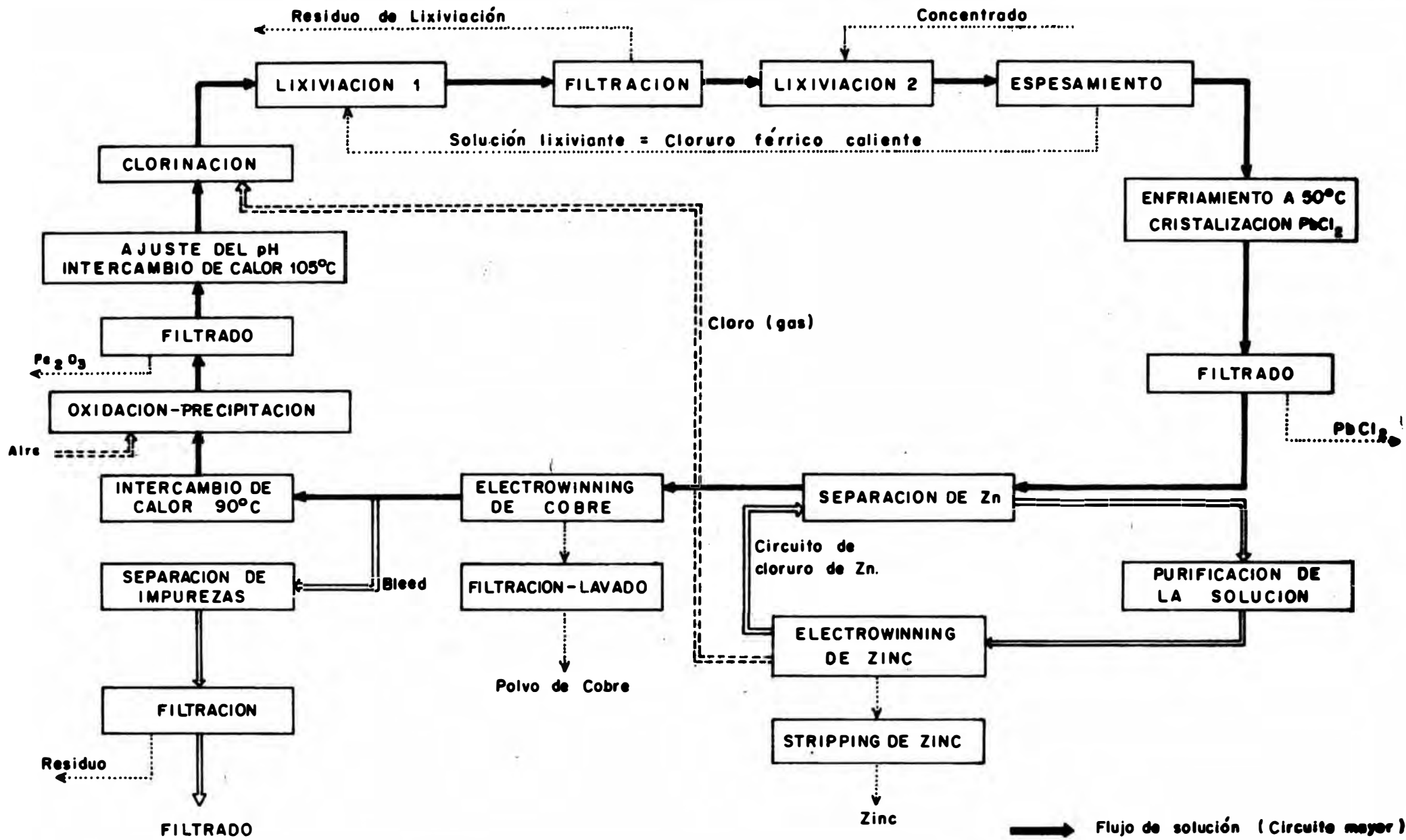


FIG. N° 3.12.- DIAGRAMA DEL PROCESO ELKEM - SPIGERVERKET

(Andersen E. - ref. 4)

Solución de Cloruro ferroso (Pregnant) proveniente de la lixiviación

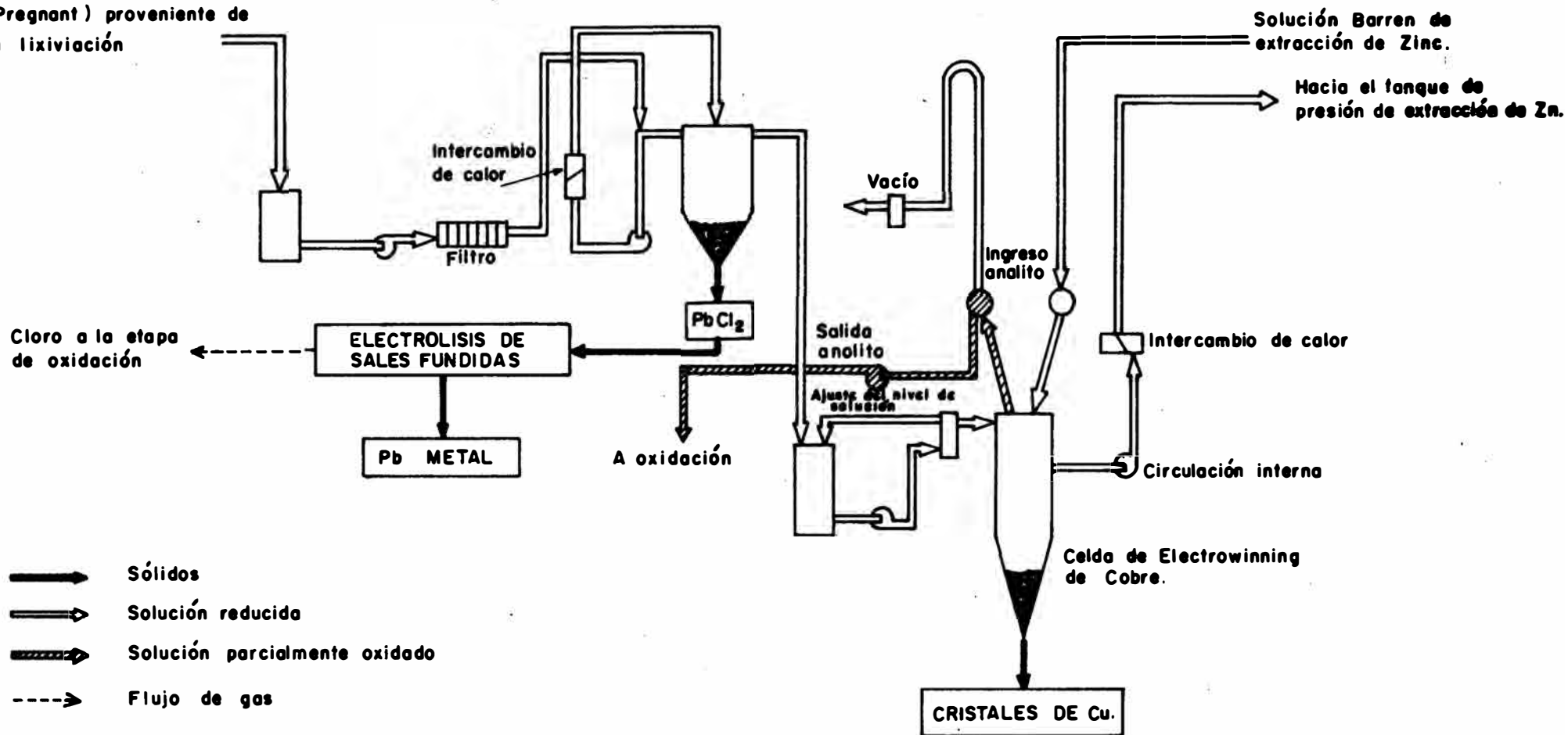
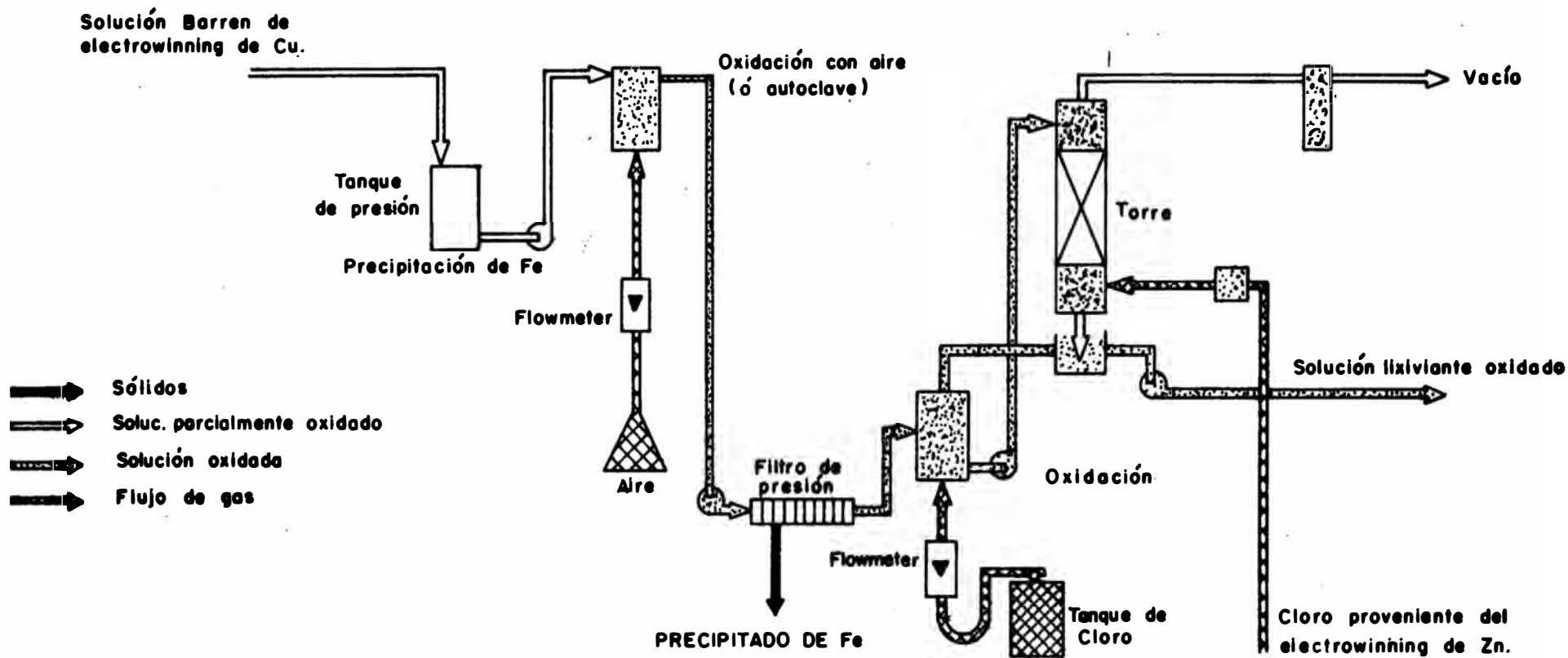


FIG. N° 3.13.- DIAGRAMA DE CRISTALIZACION DE PLOMO Y ELECTROWINNING DE COBRE (Anderson E. - Ref. 4)



REACCIONES PRINCIPALES:

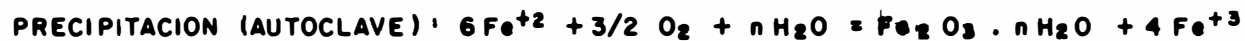
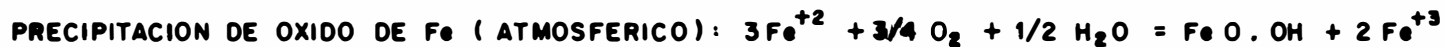
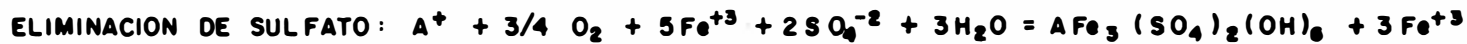


FIG. N° 3.14.- DIAGRAMA DE REGENERACION DEL MEDIO LIXIVIANTE (Andersen E. — Ref. 4)

3.2.- PRACTICA INDUSTRIAL EN EL PERU.

CERRO DE PASCO.-

La unidad de Cerro de Pasco, propiedad de la empre sa minera CENTROMIN PERU S.A., a travez de sus operacio nes de minado tanto de subsuelo ó subterráneo como de tajo abierto le ha permitido acumular más de 30 millones de ton. cortas de mineral marginal de baja ley de cobre, luego de más de 20 años de operación.

Debido a la baja ley de cobre del mineral conforma do en una estructura piritica ha imposibilitado su trata miento por los métodos convencionales de concentración y fué por este motivo su apilamiento inicial con la finali dad de recuperar parcialmente el cobre mediante un proce so de lixiviación ácida para luego realizar su precipita ción por cementación con chatarra de fierro. En 1981 el proceso se complementó con el desarrollo SX-EW llevado a cabo en la planta de tratamiento de agua de mina de Cerro de Pasco motivando la eliminación del proceso de cementsa ción.

Considerando que la ley promedio de plata de estos minerales marginales era de 3.5 oz/tc, calculándose el potencial de 120 millones de onzas de plata metálica, mo tivó que la unidad de Cerro de Pasco inicie investigacio

nes exploratorias a nivel de laboratorio para su recupe
ración.

Dichos estudios preliminares concluyeron con el es
calamiento a nivel piloto utilizando como sistema lixi -
vante $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ aplicando la técnica de lixiviación
en pilas ó "heap-leaching". (1)

UBICACION.-

La planta piloto se encuentra ubicada en la ciudad
de Cerro de Pasco en la zona denominada Hanancocha y a u
na altitud de aproximadamente 4400 m.s.n.m., los terre-
nos involucrados son de propiedad de CENTROMIN PERU S.A.

La planta piloto se encuentra aproximadamente a unos
dos Km. del tajo abierto en una zona posterior de los de
nominados stock pile No. 2 y del stock pile "pampa seca".
Estos dos stock pile mencionados contienen ambos mas de
30 millones de toneladas cortas de mineral marginal.

MINERALOGIA.-

Las características principales que presenta es:

- Consiste el mineral de 70 % de sulfuros y otros mineral
les opacos y de un 30 % de minerales transparentes pre
dominantemente el cuarzo.

- La pirita es el mineral predominante, hay también presencia de arsenopirita asociada a ella.
- La galena y la bismutinita (Bi_2S_3) aparecen en granos liberados, adheridos o dentro de la matriz pirítica. Ambos presentan cierto grado de alteración secundaria o riginando sus respectivos óxidos.
- Minerales del tipo As - S - Fe - Cu y Sb - S - Fe - Cu no identificados se encuentran asociados con la pirita en forma de partículas liberadas.
- Se detecta la presencia de grafito/carbón usualmente como partículas liberadas en tamaños de 20 a 50 micrones. Su presencia está en el orden de 0.2 a 0.5 %

En cuanto a la mineralogía de la plata se presenta en forma variada:

- presencia de argentita dentro de la matriz pirítica en tamaños de aproximadamente 15 micrones.
- Se detecta presencia de compuestos sulfuro-clorurados de plata así como otras sulfosales de Sb - Ag no identificados a un tamaño de 10 a 15 micrones y dentro de la matriz pirítica.
- Se detecta la presencia de minerales como la tetrahe-drita y la tennantita conteniendo plata en cantidades variables alrededor de 15 %.

El mineral previo a la lixiviación con el sistema NaCl - H₂SO₄, es sometido a una lixiviación ácida con H₂SO₄ (PH = 2) para la extracción de cobre, obteniéndose una disolución del 62 %, presentando los siguientes análisis químicos:

Analisis del mineral, previo a la lixiviación ácida,

%, (* oz/tc)

<u>Cu</u>	<u>Ag*</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>
0.61	3.8	0.09	0.4	34.5	35

Analisis del mineral, cabeza a lixiviación ácida

clorurante, %, (*oz/tc)

<u>Ag*</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>	<u>Bi</u>	<u>S</u>	<u>Fe</u>	<u>As</u>	<u>Sb</u>	<u>Ins</u>
3.5	0.23	0.8	0.2	0.02	32	31	0.8	0.1	31

la presencia de fierro es apreciable, justificandose por la naturaleza pirítica del mineral.

ESQUEMA DEL PROCESO:

En la figura No. 3.15 se aprecia el diagrama de flujo de la planta piloto. De acuerdo al diagrama el proceso se inicia en el tanque No. 1 de preparación de la so

lución lixiviante, la disolución de la sal se realiza por el método de contacto simple en un tiempo adecuado, la concentración mínima de la solución salmuera fue 150 gr/lt.

La sal empleada es del tipo industrial, relativamente grueso, 60 % + 1/8" de pureza 97 %.

El tiempo óptimo de contacto de la solución H_2O - NaCl fué de 30 minutos, no afectándole la temperatura del medio ambiente, el cual llega hasta $-10^{\circ}C$.

La adición de ácido sulfúrico se mantuvo en el rango de 5 a 10 gr/lt, utilizándose H_2SO_4 concentrado de 98 % proveniente de la Oroya. La adición se efectuaba en un punto del circuito posterior al tanque No. 1 de disolución de la sal.

La irrigación a la pila se efectuaba a travez del tanque No.2, el método empleado fué el de aspersion.

La tuberia empleada en la red de irrigación fue de material P.V.C. El diagrama de flujo no presenta depósi-tos de colección de la solución pregnant, el cual tendría la función de sedimentar los sólidos o partículas en suspensión; ello no fue necesario debido a la granulometría gruesa del mineral, (presentando hacia los extre

mos finos el 30 % en peso - 60 mallas) y al reducido flujo de operación.

La solución pregnant colectada a travez de tuberias de PVC 4" Ø fué enviado directamente a las celdas de cementación.

PRECIPITACION DE VALORES

Con respecto a la precipitación de valores se utilizó la cementación con chatarra de hierro, utilizándose el tipo liviano (envases de todo tipo de conservas, etc) debido a su alta relación de superficie de exposición con respecto a su peso.

En la etapa de cementación con chatarra de fierro se tuvo las siguientes características:

- movimiento constante de la chatarra para facilitar la cinética de precipitación.
- mantener un nivel constante de chatarra para proveer un tiempo de residencia efectivo adecuado.

El cemento descargado en cada cosecha era colocado en sacos de poliyute realizándose luego su escurrimiento natural hasta tener una humedad de aproximadamente 20-25%. Luego que el cemento presentaba esta humedad era introducido a unos cilindros de 35 galones de capacidad y envia

dos a la fundición La Oroya.

PARAMETROS DE OPERACION OPTIMOS A NIVEL PILOTO

Se determinaron durante la operación piloto, iniciándose con valores tentativos producto de los resultados a nivel de laboratorio.

Ley del mineral	: 3.5 oz/tc
Concentración de NaCl	: 150 gr/lt
Concentración de H ₂ SO ₄	: 5 gr/lt
Rate de irrigación	: 15 lt/hra/m ²
Tiempo de residencia en la cementación	: 90.5 minutos
Duración de la operación	: 12 meses
PH de la solución lixivante	: 1.4 - 1.6
Extracción de plata por día %, (promedio)	: 0.08
Consumo específico de Na Cl	: 15 Kg/TM
Consumo específico de H ₂ SO ₄	: 0.3 Kg/TM
Consumo específico de fierro	: 4.52 Kg Fe/onz de Ag Equiv.

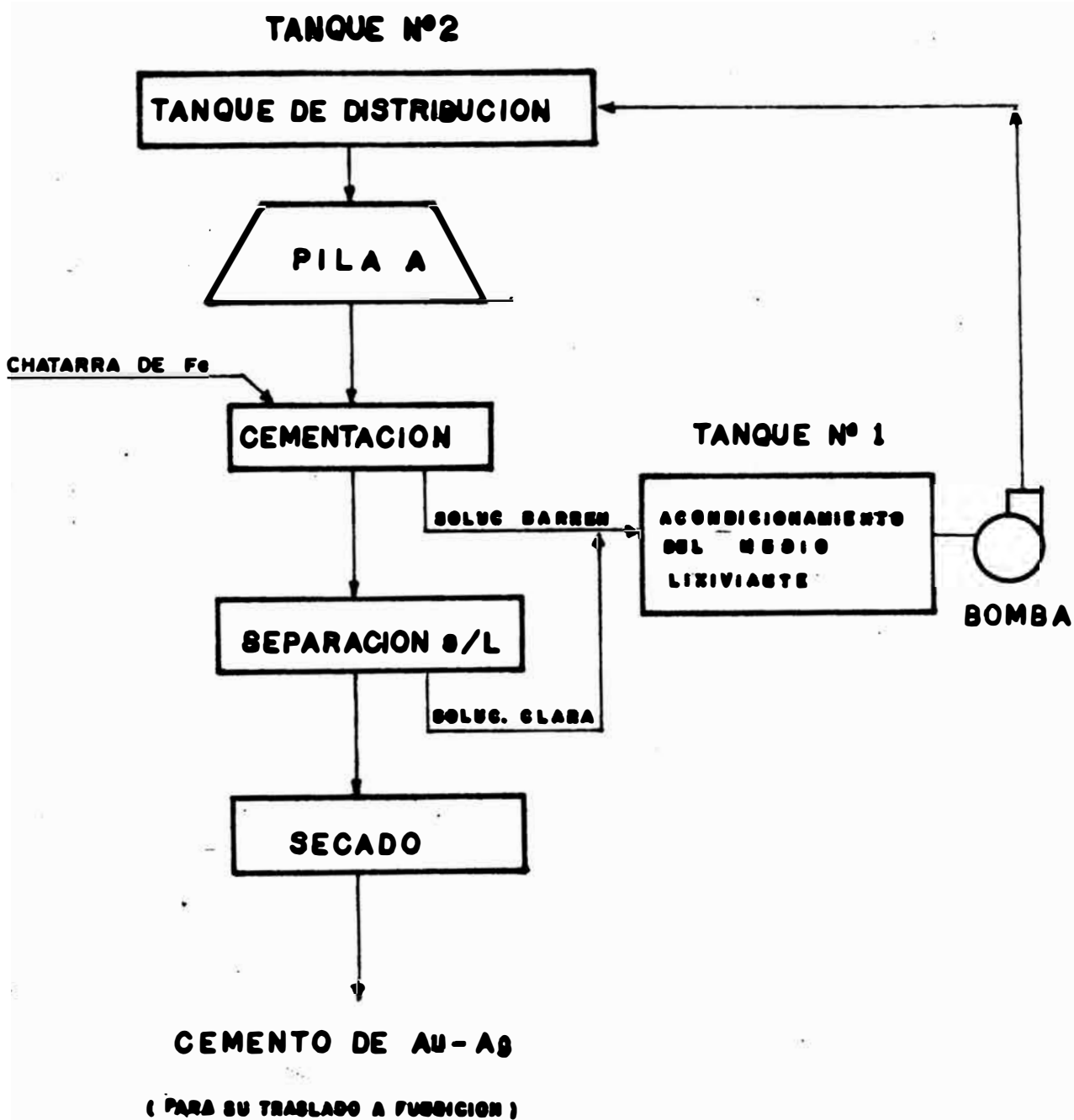


FIG. Nº 3.15.- DIAGRAMA DEL PROCESO DE CLORURACION DE LA PLANTA PILOTO DE CERRO DE PASCO

CAPITULO IV

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1.- CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA.

Procedencia de la muestra

El mineral materia del presente estudio proviene de la Mina "Lucero del Norte" ubicado en el distrito de Cascas, provincia de Contumazá (en la región norte límite fronterizo de la Libertad y Cajamarca, atravesado con dirección EW por el río Chicama)

Análisis químico cuantitativo:

$$\text{Au} = 1.1 \text{ gr/TM}$$

$$\text{Ag} = 355.3 \text{ gr/TM (11.37 oz/tc)}$$

$$\text{Pb}_{\text{total}} = 18.4 \%$$

$$\text{Pb}_{\text{oxidado}} = 7.4 \%$$

$$\text{Fe} = 21 \%$$

$$\text{S} = 7.0 \%$$

$$\text{As} = 0.75 \%$$

$$\text{Ins} = 25 \%$$

$$\text{Cu}_{\text{total}} = 250 \text{ ppm}$$

$$\text{Cu}_{\text{oxidado}} = 75 \text{ ppm}$$

$$\text{Sb} = 445 \text{ ppm}$$

$$\text{Mn} = 500 \text{ ppm}$$

$$\text{Zn} = 990 \text{ ppm.}$$

Es resaltante la alta ley de plata y plomo en la muestra siendo los valores principales a recuperar. De acuerdo al análisis de azufre relacionando a los compuestos probables de sulfuros de Fe y Pb presenta un resultado bastante bajo ello indicaría el estado del Fe probablemente en la forma de óxidos.

Análisis granulométrico

Se muestra en la tabla No. 4.1 y el diagrama correspondiente de Schumman en la figura No. 4.1

Distribución de valores:

Según la tabla No. 4.1 donde se muestra el análisis granulométrico de la muestra "Lucero del Norte" (material 100 % - 10 mallas) podemos inferir que el material es relativamente frágil por cuanto aproximadamente el 43 % del peso se reporta en la fracción - 400 mallas - ($< 37 \text{ u}$) y es indudable según la distribución de valores (tabla No. 4.2) que los elementos Ag, Pb, Fe y Mn tienden a reportarse en la fracción fina, pero ello no sucede con la distribución de insolubles donde el 81.3% se reporta en la fracción + 100 mallas ($> 149 \text{ u}$).

TABLA No. 4.1

ANALISIS GRANULOMETRICO DE LA MUESTRA "LUCERO DEL NORTE" (*)

(*)(MUESTRA MOLIDA. 100% - 10 mallas.)

Malla # ASTM	Abertura u	peso parcial, %	peso acum. (-) %
- 10 + 20	840	19.60	80.40
+ 35	500	12.70	67.70
+ 60	250	11.50	56.20
+ 100	149	5.40	50.80
+ 200	74	0.70	50.10
+ 400	37	7.80	42.30
- 400	-	42.30	-

TABLA No. 4.2

DISTRIBUCION DE VALORES DEL MINERAL "LUCERO DEL NORTE" (*)

Malla #	Peso Parcial %	Leyes, %					Distribución %				
		Ag g/T	Pb	Fe	Mn ppm	Ins	Ag	Pb	Fe	Mn	Ins
-10 + 35	32.30	340	13	14.5	355	45	29.6	25.3	23.1	21.3	57.5
+ 100	16.9	400	19	15.7	400	35.5	18.2	19.3	13.1	17.5	23.8
- 100	50.8	380	18	25.5	465	9.3	52.2	55.4	63.9	61.2	18.7

cabeza calculada 370.5 16.5 20.3 418.5 25.3 100 100 100 100 100

cabeza analizada 389.8 18.4 21 500 25

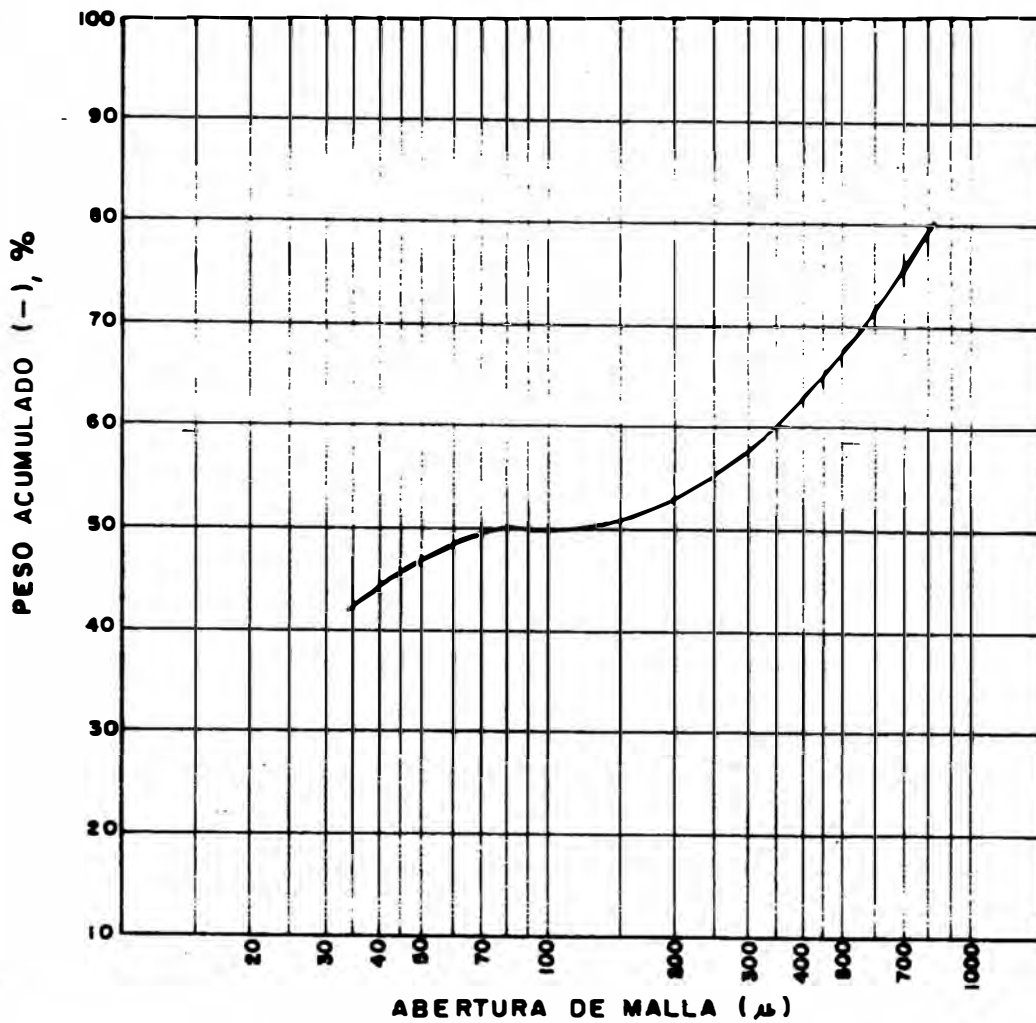


FIG. N° 4.1.- DIAGRAMA DE SCHUMMAN CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA "LUCERO DEL NORTE"

Análisis mineralógico:

De acuerdo al análisis mineralógico es preponderante la presencia de cuarzo y ganga constituida por minerales transparentes no identificables al microscopio mineralográfico, encontrándoseles fracturada e impregnados de hematita, los intersticios se encuentran rellenos por sulfuros y óxidos. Es apreciable la presencia de óxidos de hierro (hematita) al que se observa como impregnación cubriendo y relleno de fracturas de la ganga además se encuentra rodeado de pirita, pirrotita y galena. Cabe destacar la presencia de la pirolusita en forma de inclusiones en la hematita siendo apenas perceptible. Entre los sulfuros el más abundante que presenta la muestra es la galena el que se encuentra diseminado relleno de fracturas e intersticios de la ganga.

En forma general cuantificando se observa lo siguiente:

En mayor proporción:

- Hematita
- ganga (cuarzo)
- asociación cuarzo-limonita en forma de inclusiones e impregnaciones y limonita en forma libre.

Presencia apenas perceptible y esporádica de:

- galena libre y asociado con cuarzo en forma de inclusiones e impregnaciones de carbonatos.
- Pirita, calcopirita, arsenopirita y asociaciones de hematita-pirolusita en forma de inclusiones.

La plata no se observa al microscopio, estando probablemente en la galena y/o en los óxidos de hierro.

Porcentaje de humedad y gravedad específica:

En la prueba de humedad, tomando 100 gr de muestra fresca, reporta 1.28 %.

La determinación de la g.e. por el método del picnómetro en promedio reporta 3.52 gr/cc. Este valor de g.e. es relativamente bajo por cuanto la muestra presenta una alta ley de plomo (18.4 % plomo total)

4.2.- PLAN GENERAL DEL TRABAJO.

Siendo nuestro objetivo recuperar los valores económicos presentes en la muestra tales como plata y plomo (presentes en mayor proporción en la muestra) se consideró las siguientes alternativas de tratamiento metalúrgico:

- 1.- flotación
- 2.- cianuración
- 3.- cianuración-cloruración
- 4.- cloruración
- 5.- tostación-cloruración
- 6.- aglomeración-tostación-cloruración.

4.3.- TRABAJO EXPERIMENTAL.

4.3.1.- FLOTACION.

Considerando que la muestra presenta un alto porcentaje de óxidos en la forma de hematita y además que el plomo se encuentra parcialmente oxidado, esta prueba no tiene otro objetivo que determinar la posible asociación de la plata en los sulfuros.

Las pruebas de flotación se realizó en base a un diseño factorial 2^3 con el objetivo de mejorar las condiciones de la flotación de sulfuros. En la tabla No. 4.3 se muestra el cuadro de las variables consideradas así como sus valores máximos y mínimos.

Las condiciones constantes en las pruebas fueron:

- peso muestra (molienda) = 500 gr.
- dilución w/v (molienda) = 1/1
- tiempo de acondicionamiento = 5'
- tiempo de flotación = 3'
- aceite de pino = 1 gota

Para regular el PH en los rangos establecidos, se utilizó cal.

TABLA No. 4.3

CUADRO DE VARIABLES Y VALORES MAXIMOS Y MINIMOS

VARIABLES	NIVEL MAXIMO	NIVEL MINIMO
Dosificación (A-31)	80 g/TM	30 g/TM
PH	10	7.5
Tiempo molienda	12'	4'

En la tabla No. 4.4 se muestra las condiciones para cada prueba realizada (de acuerdo al diseño experimental).

En la figura No. 4.2 se muestra la distribución granulométrica de los productos de molienda, según la cual se aprecia que la muestra es de fácil molienda por cuanto en solo 8 ' se puede alcanzar el 78.5 % en peso bajo la fracción 200 mallas ($< 74 \mu$), granulometria adecuada para la flotación.

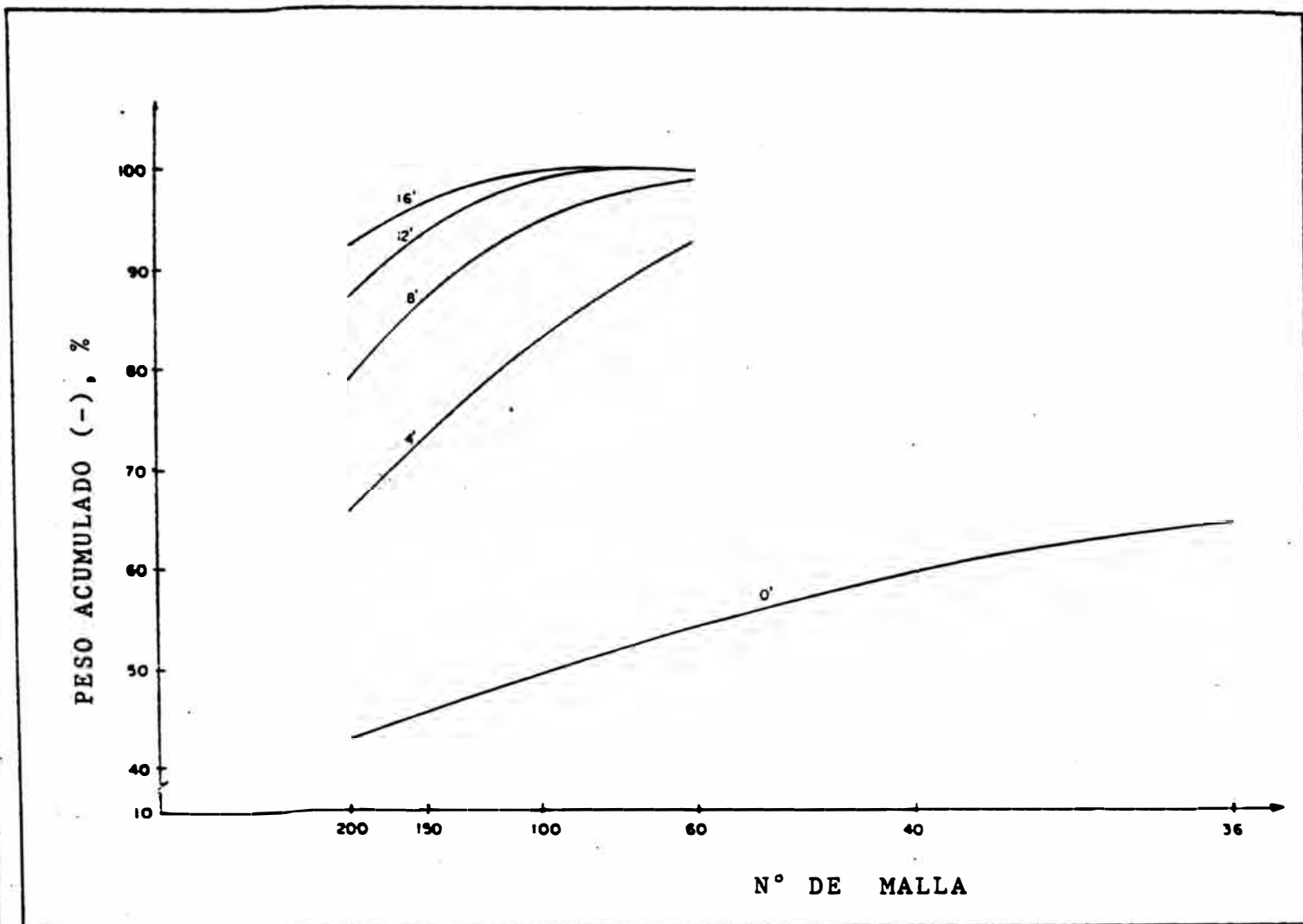
TABLA No. 4.4

CUADRO DE PRUEBAS REALIZADAS

PRUEBA	Notación	Tiempo de Molienda	g/TM dosif. (A-31)	PH
F - 1	1	4'	30	7.5
F - 2	a	12'	30	7.5
F - 3	b	4'	80	7.5
F - 4	ab	12'	80	7.5
F - 5	c	4'	30	10
F - 6	ac	12'	30	10
F - 7	bc	4'	80	10
F - 8	abc	12'	80	10

Los mejores resultados obtenidos son las recuperaciones del orden de 40.7 y 29.3 % para plata y plomo respectivamente, obtenida para las condiciones correspondiente a la prueba No.F-6 (ver tabla No.4.4).

De acuerdo a los niveles de recuperación de plata y plomo obtenidos, podemos asegurar que la plata no se encuentra asociado totalmente en los sulfuros, en cambio nos sugiere que aproximadamente el 60 % restante se encuentra en los óxidos de fierro y/o óxidos de plomo.



GRAFICA PARA DETERMINAR EL TIEMPO OPTIMO DE MOLIENDA

FIGURA N° 4.2

TABLA No. 4.5
BALANCE METALURGICO DE LAS PRUEBAS DE FLOTACION
(MUESTRA "LUCERO DEL NORTE")

PRUEBA	PRODUCTO	% Peso	ENSAYES %		DISTRIBUCION %	
			Ag g/TM	Pb %	Ag	Pb
F - 1	Concentrado	11.67	793	18.70	22.80	12.16
	Cola	88.33	355	17.86	77.20	87.84
	Cabeza calc.	100.00	406.11	17.96	100.00	100.00
F - 2	Concentrado	19.36	722	19.93	34.17	21.33
	Cola	80.64	334	17.65	65.83	78.67
	Cabeza calc.	100.00	409.11	18.09	100.00	100.00
F - 3	Concentrado	20.35	635	19.27	31.86	22.24
	Cola	79.65	347	17.22	68.14	77.76
	Cabeza calc.	100.00	405.6	17.64	100.00	100.00
F - 4	Concentrado	20.93	698	20.04	36.39	23.13
	Cola	79.09	323	17.63	63.61	76.87
	Cabeza calc.	100.00	401.49	18.13	100.00	100.00
F - 5	Concentrado	21.40	501	17.95	26.51	21.54
	Cola	78.60	378	17.79	73.49	78.46
	Cabeza calc.	100.00	404.32	17.82	100.00	100.00
F - 6	Concentrado	27.49	603	19.22	40.71	29.31
	Cola	72.51	333	17.58	59.29	70.69
	Cabeza calc.	100.00	407.22	18.03	100.00	100.00
F - 7	Concentrado	18.30	519	18.61	23.61	19.04
	Cola	81.70	376	17.71	76.39	80.96
	Cabeza calc.	100.00	402.17	17.87	100.00	100.00
F - 8	Concentrado	24.17	533	19.22	32.43	26.32
	Cola	75.83	354	17.15	67.57	73.68
	cabeza calc.	100.00	397.26	17.65	100.00	100.00

TABLA No. 4.6

CUADRO DE COMPARACION ENTRE PRUEBAS REALIZADAS
LEYES DE CONCENTRADOS Y RECUPERACIONES OBTENIDAS

PRUEBA	TIEMPO DE MOLIENDA	DOSIFICACION (A-31) g/TM	PH	LEY CONCENTRADO		RECUPERACION	
				Ag (g/TM)	Pb %	Ag %	Pb %
F-1	4'	30	7.5	793	18.70	22.8	12.16
F-2	12'	30	7.5	722	19.93	34.17	21.33
F-3	4'	80	7.5	635	19.27	31.86	22.24
F-4	12'	80	7.5	698	20.04	36.39	23.13
F-5	4'	30	10.0	501	17.95	26.51	21.54
F-6	12'	30	10.0	603	19.22	40.71	29.31
F-7	4'	80	10.0	519	18.61	23.61	19.04
F-8	12'	80	10.0	533	19.22	32.43	26.32

4.3.2.- CIANURACION.

La plata como miembro del Grupo I-B de la tabla periódica, forma en mayor proporción soluciones sólidas - con los otros dos elementos del mismo grupo: cobre y oro. También se combina en unión covalente con el azufre, telurio y selenio, y en unión iónica con el cloro, bromo y yodo. Cuando la composición, temperatura y presión durante la cristalización lo permita, la plata también se combina con el arsénico, antimonio, plomo, bismuto, estaño, mercurio, Indio, talio y germanio, en muchos casos como elementos menores en sulfuros, sulfosales y minerales de elementos nativos. Reemplazando cationes en menor extensión que el cobre y oro, substituye al hierro, manganeso, zinc y probablemente nickel y cobalto.

Por estudios con microsonda de barrido electrónico⁽²⁷⁾ la plata está definitivamente en solución sólida reemplazando al cobre en muchos sulfuros y sulfosales. Esta en solución sólida en minerales como los telurios y selenuros reemplazando al oro, cobre y probablemente al go de los elementos grupo del platino.

Es mucho menos común presentarse en solución sólida en minerales tales como la esfalerita, molibdenita, piritita ó aún galena (dentro de los límites de detección con el equipo electrónico: 50-100 ppm) cuando está asociado con estos, en vez de ocultarse en solución sólida,

una gran proporción (ó inclusive totalmente) ocurre en forma diseminada, submicroscópica.

En la tabla No. 4.9 se muestra las características de algunos minerales de plata a la cianuración.

La muestra en estudio, materia del presente trabajo, al análisis mineragráfico no se detecta minerales de plata y menos en forma nativa, es muy probable que se encuentre asociado con otros minerales en la forma submicroscópica y/o en solución sólida.

Las pruebas de cianuración se llevaron a cabo con muestras de granulometría 100 % - 100 mallas; estas pruebas tienen como objetivo cuantificar la plata libre asociado probablemente en la ganga (cuarzo) y otros minerales (óxidos) y además nos permitirá evaluar esta alternativa en la recuperación de plata.

Las pruebas se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones. (se utilizó muestra de cabeza, es decir, muestra fresca):

TABLA No. 4.7

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS DE CIANURACION

PRUEBA No.	PESO MUESTRA gr.	DILUCION W/V	PH	TIEMPO AGITAC. hr.	NaCN %
IV-16	100	1/3	10.5	42	0.15
IV-17	200	1/3	10.5	72	0.2
IV-18	200	1/3	10.5	72	0.3

Resultados:

Los cálculos de extracción (%) se realizaron en base al análisis de los residuos; los que se muestra en la Tabla No. 4.8

TABLA No. 4.8

CUADRO DE LEYES DE RESIDUO Y EXTRACCION (%) DE LAS PRUEBAS DE CIANURACION

PRUEBA No.	MUESTRA	LEYES, (%,* oz/tc)			EXTRACCION, %		
		Ag*	Pb	Fe	Ag	Pb	Fe
IV-16	residuo	10.3	18.3	20.7	8.9	0.5	1.4
IV-17	"	5.77	16.6	19.9	49.2	9.5	5.2
IV-18	"	5.77	17.6	20.0	49.2	3.97	4.76
	cabeza	11.3	18.4	21.0			

La prueba No. IV-16 reporta una baja disolución de

plata debido al poco tiempo de agitación (42 horas) y probablemente también a la baja fuerza de cianuro (0.15%)

Se observa que la máxima extracción posible de plata no supera el 49 % aproximadamente, en 72 horas de agitación.

Los consumos de NaCN son elevados y antieconómicos, así tenemos que para las pruebas No. IV-16, 17 y 18 son 13.1, 36.95 y 48.9 Kg/TM respectivamente.

Cinética de disolución:

En la tabla No. 4.10 se muestra los valores correspondientes a la cinética de disolución de las tres pruebas anteriores, se observa que no concuerdan el análisis por soluciones con el residuo final respectivo. Según la figura No. 4.3 trazado en base a los resultados de análisis por soluciones, la disolución de plata no incrementa en forma notoria arriba de 20 horas de agitación.

TABLA No. 4.9

CARACTERISTICAS DE ALGUNOS MINERALES DE PLATA A LA CIANURACION

(ref. 17)

MINERAL	NOMBRE	RECUPERACION; OBSERVACIONES
1. <u>Todos disuelven en NaCN con buena extracción.</u>		
Ag ₂ S	Argentita	87 % en 72 horas; 93 %, luego de oxidación con Na ₂ O ₂ .
AgCl	Querargirita	97 a 100 %
AgBr	Bromirita	
Ag(Br, Cl)	Embolita	
Ag	Nativa	Disuelve bien cuando está finamente dividida; si es gruesa disuelve en forma muy lenta.
2. <u>No todos disuelven tan rápidamente ni tan completamente.</u>		
Ag ₃ AsS ₃	Proustita	42.5 % en caliente y 72 horas; 91 % después de tostado y de cambio de solución.
Ag ₃ SbS ₃	Pirargirita	67 % en caliente y 72 horas; 88 % después de tostado y de cambio de solución.
Ag ₅ SbS ₄	Estefanita	90 % en 72 horas; no aumenta con la tostación.
Ag ₉ SbS ₆	Polibasita	80 % en caliente y 72 horas; 90 % después de tostado.
3. <u>Cianuran con gran dificultad.</u>		
PbS	Galena argentífera con plata en solución sólida	
Ag, CuO, FeO, Sb ₂ O ₅ S	Estefeldita	99 % en 24 horas (una excepción).
Cu ₈ Sb ₂ S ₇	Tetraedrita	La plata reemplaza al cobre, 25 % estándar; 70 % después de tostado.
ZnS	Esfalerita	Con plata en solución sólida
Ag ₂ Fe ₆ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₄	Jarosita de plata; plumbojarosita rica.	
Ag	en minerales de manganeso. Se lixivia con H ₂ O ₂ en solución ácida; uso de tostación reductora.	
<p>Quando la argentita está mezclada íntimamente con piritita, esfalerita y ganga, después de un tostado de 1 hora por encima de los 460°C, se obtiene una extracción de 75 %; si la temperatura excede los 600°C se forma un silicato insoluble de plata.</p>		

TABLA No. 4.10

CINETICA DE CIANURACION

PRUEBA No.	Tiempo hr.	Leyes, mg/lt	Extracción, %	Consumo, Kg/TM
		Ag	Ag	Na CN
IV - 16	4	2.98	2.3	4.4
	20.3	11.8	9.4	8.8
	42.7	12.9	11.3	13.1
	R	10.3 *	9.0	-
IV - 17	2.0	25.2	19.4	17.65
	20.8	46.9	37.2	25.3
	48	44.8	37.7	32.15
	72	42.5	38.5	36.95
	R	5.77 *	49.2	-
IV - 18	2	24.5	18.8	27.4
	20.4	46.81	37.4	36.1
	48	44.5	37.7	43.5
	72	40.5	36.7	48.9
	R	5,77 *	49.2	-

R = Residuo sólido, * = oz/tc

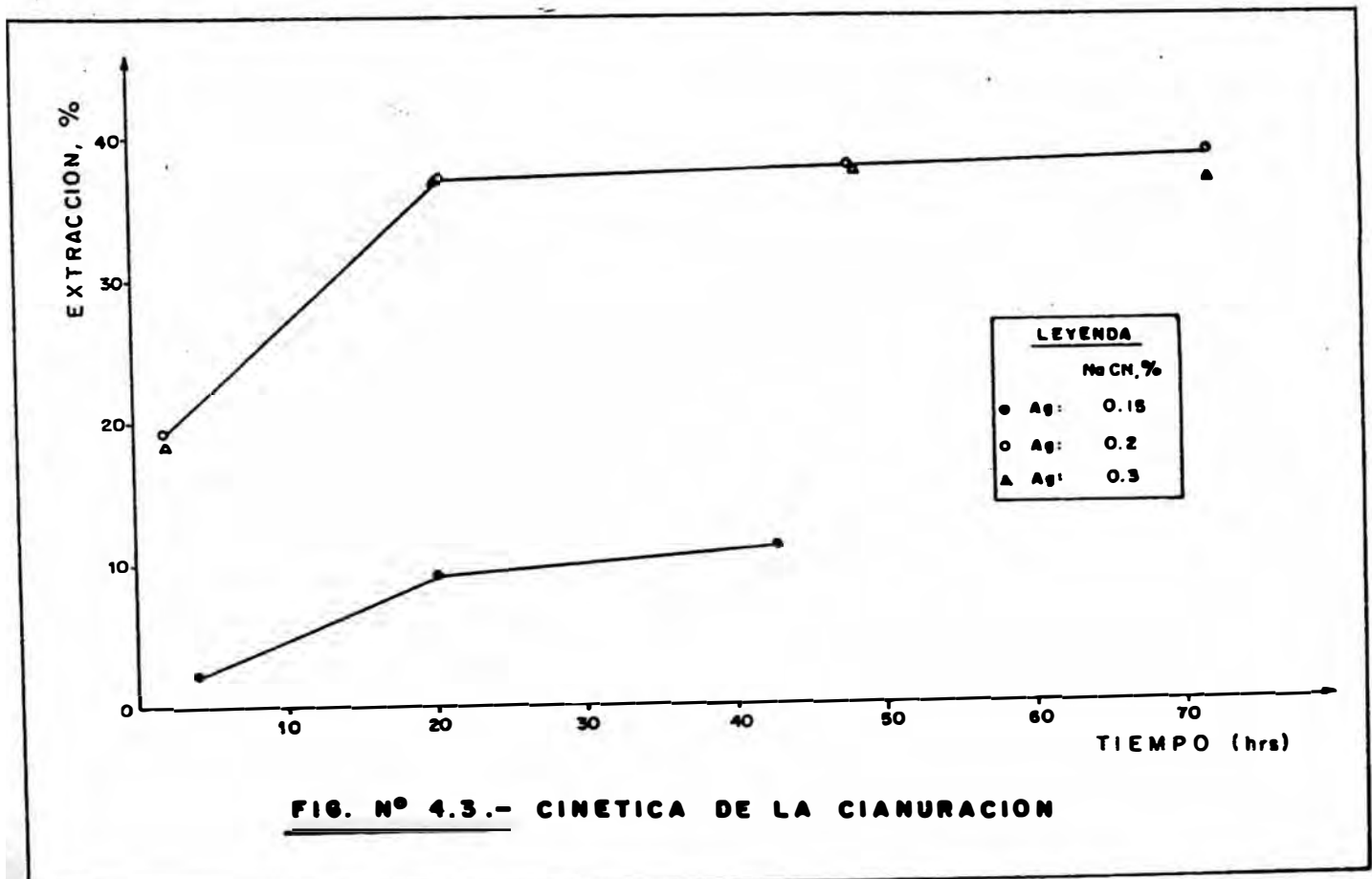
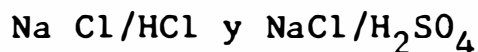


FIG. N° 4.3.- CINETICA DE LA CIANURACION

4.3.3.- CIANURACION - CLORURACION

Las pruebas de cloruración se llevaron a cabo con el residuo de la prueba No. IV-18, con el objeto de determinar el efecto de la cloruración en la recuperación de plomo y plata a partir de residuos de cianuración.

Esta prueba pondría en disolución la plata no alcanzable por el cianuro y nos permitiría determinar su efecto en la disolución de plomo. Para estas pruebas se aplicó los sistemas de lixiviación no oxidante:



Condiciones de la prueba:

Las condiciones de la cloruración llevadas a cabo se muestra en la siguiente tabla:

TABLA No. 4.11

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS DE CLORURACION (Realizado con el residuo de Cianuración)

PRUEBA No.	MUESTRA PESO gr.	DILUCION W/V	gr / lt			TEMP. °C	TIEMPO AGITAC. hr	PH
			H ₂ SO ₄	HCl	NaCl			
IV - 19	45.8	1/30	-	5	250	amb.	24	< 0
IV - 20	47.8	1/30	-	10	250	amb.	24	< 0
IV - 21	50.6	1/30	10	-	250	amb.	24	< 0

Se observa la alta concentración del ión cloruro, ello con el objeto de conseguir la formación de compuestos cloro-complejos de plata y plomo en estado de solución, y además el elevado tiempo de residencia en la lixiviación.

RESULTADOS.-

De acuerdo a la Tabla No. 4.12 podemos observar que se tiene una extracción adicional del 8 % para la plata, lo cual equivale a la extracción total de 57 %, en cambio la extracción de plomo se eleva considerablemente - hasta el 54 % (Extracción Total) correspondiente a la Prueba No IV-20 (Ver Tabla No. 4.11) como se observa en el siguiente cuadro:

TABLA No. 4.12

ANALISIS DE RESIDUO Y EXTRACCION (%) DE LAS PRUEBAS DE CLORURACION (Muestra Residuo de Cianuración.)

PRUEBA No.	MUESTRA	PERDIDA DE PESO. %	LEYES, %,oz/tc*		EXTRACCION TOTAL %	
			Ag*	Pb	Ag	Pb
IV - 19	residuo	18.1	6.12	10.75	55.9	52.16
IV - 20	"	19.8	6.12	10.75	56.8	54.0
IV - 21	"	16.0	6.36	10.75	53.0	51.0
	cabeza	-	5.77	17.67	-	-

La disolución del plomo también es reflejado en la pérdida de peso producido por la lixiviación.

En forma general este método de disolución de plata y plomo no sería posible su aplicación industrial por las implicancias que ello conlleva tal como una alta eficiencia del filtrado, lavado, pasar de un medio básico a ácido y los peligros que acarrearía por la posible formación del ácido cianhídrico (HCN).

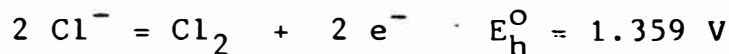
4.3.4.- CLORURACION

Estas pruebas representan los objetivos primordiales del presente trabajo, por cuanto se basa en los fundamentos teóricos explicados en la parte teórica (CAPITULO No. II) donde la actividad del ión cloruro juega un papel importante para la disolución de los elementos plata y plomo.

En vista que el sistema cloruro tiene la propiedad de formar compuestos sólidos de plata y plomo, ello altera considerablemente el diagrama de Pourbaix Eh-PH, expandiendo su área de corrosión.

Por cuanto el sistema $\text{Cl}^-/\text{ácido}$ tiene la propiedad de mantener un potencial elevado y una actividad del ión H^+ fuertemente alto que en mediciones con el PH-METER indica ser menor a cero, según la fig. No. 2.21 - -

(CAP. II, ítem 2.5 - Sistema cloro-agua). Este efecto es beneficioso para nuestros objetivos por la tendencia de acercarse hacia la zona de estabilidad del Cl₂ acuoso ó gaseoso, siendo este un poderoso agente corrosivo por mostrar un alto poder de oxidación.



En el siguiente cuadro se muestra algunos valores de potencial (respecto al electrodo de Hidrogeno) obtenido en el equipo PH-METER E 520 METROHM HERISAU (Made in Switzerland),, de rango de potencial: - 940 a + 940 mv (corregido para el potencial de hidrógeno)

TABLA No. 4.13

MEDICIONES DE E_h EN SOLUCIONES ACUOSAS DE CLORUROS

Prueba No.	SOLUCION ACUOSA DE: (gr/lt)				Potencial E _h volt.	PH
	Na Cl	H Cl	H ₂ SO ₄	Ca Cl ₂		
E-1	-	-	-	-	0.63	7.3
E-2	300	-	-	-	0.70	6.9
E-3	300	5	-	-	> 0.94	< 0
E-4	-	5	-	-	0.89	0.6
E-5	-	-	5	-	0.87	1.2
E-6	300	-	5	-	> 0.94	< 0
E-7	-	-	-	277.5	0.75	5.7
E-8	-	5	-	277.5	0.87	< 0
E-9	-	10	-	277.5	0.87	< 0
E-10	-	-	15	277.5 *	0.885	< 0

(*) Se produce precipitado de CaSO₄

Los valores correspondientes a la Tabla No. 4.13 se obtuvo en el Laboratorio del Ingemmet.

Según la fundamentación teórica (Capítulo II) se dedujo que la magnitud de la actividad del ión cloruro era función de la fuerza iónica del medio lixivante, además esta magnitud, I , era favorecida en presencia de iones divalentes y/o trivalentes; con el objetivo de determinar la efectividad de corrosión del ión cloruro se desarrolló los siguientes sistemas de lixiviación:

- a).- Sistema NaCl / HCl
- b).- " NaCl / FeCl₃
- c).- " NaCl / H₂SO₄

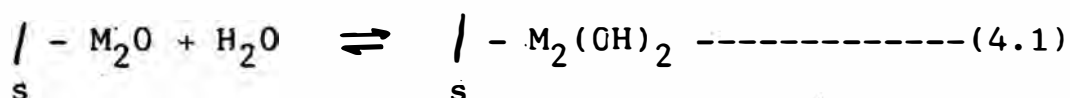
a) SISTEMA NaCl - HCl.

En vista que la muestra de mineral utilizado para el presente estudio, presenta en el análisis mineralógico una mayor proporción de hematita (de aspecto pulverulento) es conveniente introducir un breve análisis de los aspectos físicos y químicos de la disolución del óxido de hierro en un medio ácido en presencia de un anión complejante (ión cloruro). Trabajos de investigación desarrollados por I.H. Warren y E. Devuyst.⁽⁶³⁾ para la lixiviación de óxidos metálicos, demuestran que el fenómeno de la lixiviación anisotrópica es aplicado para la disolución de hematita y goetita confirmando ello por estudios con microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope) en el cual el anión del ácido

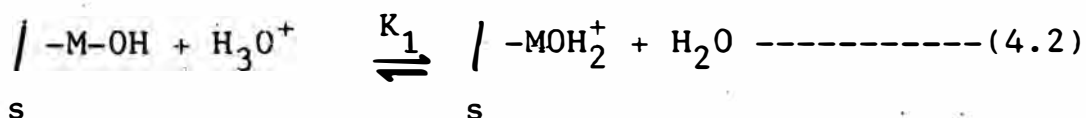
lixiviante tiene un rol significativo en el grado de la anisotropía de la lixiviación. Las pruebas de lixiviación con HCl para la disolución de hematita demostró el ataque preferencial sobre cristales orientados convenientemente de una superficie pulida policristalina, tal como se observan en la figura No. 4.4.

I.H. Warren y E.Devuyst proponen un mecanismo general de lixiviación para los óxidos metálicos, basado en cuatro etapas.

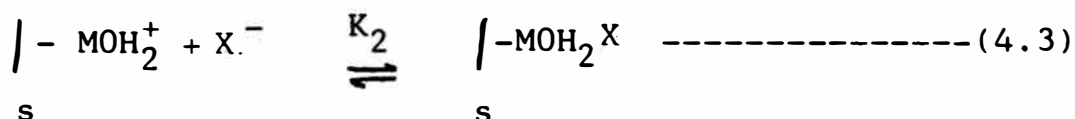
1ra. etapa: Oxidrilación de la superficie del mineral



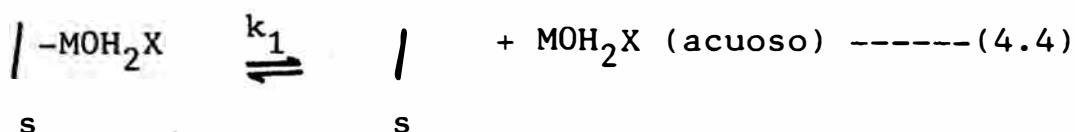
2da. etapa: Protonación de la superficie



3era. etapa: Adsorción del anión.

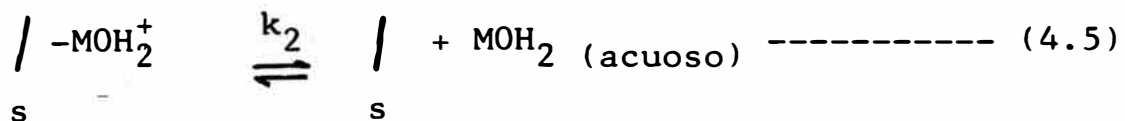


4ta. etapa: Desorción

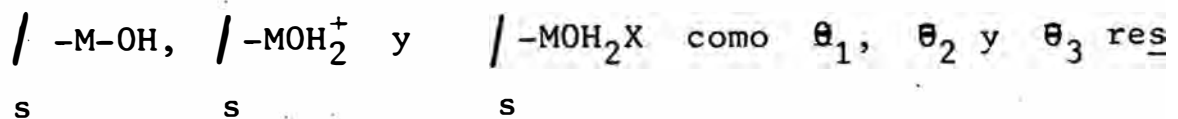


Para algunos óxidos la cinética de la oxidrilación (etapa 1) puede dentro de ciertas condiciones ser determinante de la velocidad de lixiviación (rate determining), si ello no es así, entonces, la reacción de desorción (etapa 4) es considerado para la determinación de la velocidad total con una constante k_1 en casos donde el anión X^- es adsorbido en equilibrio (ecuación No. 4.3))

Si la adsorción es muy débil (como para NO_3^- y ClO_4^- en el caso del óxido de fierro) entonces la desorción de la especie MOH_2^+ predomina en la ecuación No. 4.2 y puede ocurrir:



Considerando las fracciones de superficies locales:



la velocidad total (overall rate) de lixiviación para un anión adsorbido X^- es:

$$\text{rate de lixiviación} = k_1 \left[\frac{1}{s} - MOH_2X \right] \quad (4.6)$$

y teniendo presente que:

$$[\theta_2] = \frac{\left[\frac{1}{s} - MOH_2X \right]}{k_2 [X^-]}, \quad \text{donde} \quad [\theta_2] = K_1 [\theta_1] [H_3O^+]$$

$$\text{y} \quad [\theta_1] = \frac{1}{1 + [H_3O^+] K_1}$$

además asumiendo que θ_3 tiene un valor insignificante comparado con θ_1 y θ_2

luego la ecuación de la velocidad de reacción se convierte en:

$$\text{rate de lixiviación} = k_1 K_1 K_2 \frac{a_{H^+} \cdot a_{X^-}}{1 + K_1 \cdot a_{H^+}} \text{ ----- (4.7)}$$

en el caso del anión X^- de débil adsorción, entonces por la desorción de la especie MOH_2^+ , el rate de lixiviación es:

$$\text{rate de lixiviación} = k_2 K_1 \frac{a_{H^+}}{1 + K_1 \cdot a_{H^+}} \text{ ----- (4.8)}$$

donde a_{H^+} y a_{X^-} representa las actividades de los iones H_3O^+ y X^- respectivamente.

Con respecto a la lixiviación de óxidos de hierro y óxido cuproso en ácido sulfúrico es difícil de interpretar en términos de simples mecanismos mencionado anteriormente debido a la variación de las actividades de especies que surgen de la ionización del ácido sulfúrico: H_3O^+ , HSO_4^- y SO_4^{-2} , y de la diferente fuerza acomplejante de HSO_4^- y SO_4^{-2} para los iones metálicos.

Una relación matemática de la forma⁽⁶³⁾

$$\text{rate de lixiviación} = \frac{K_1 \cdot a_{H^+}}{1 + K_1 \cdot a_{H^+}} [k' K' a_{HSO_4^-} + k'' K'' a_{SO_4^{-2}}] \text{ ----- (4.9)}$$

puede admitir las variaciones del rate de lixiviación de ambos óxidos, pero es necesario cuantificar las constantes tales como: las de equilibrio para la adsorción de HSO_4^- y SO_4^{2-} (K' y K'' respectivamente), y las constantes de velocidad para la desorción de los complejos metal- HSO_4^- y metal SO_4^{2-} (k' y k'' respectivamente).

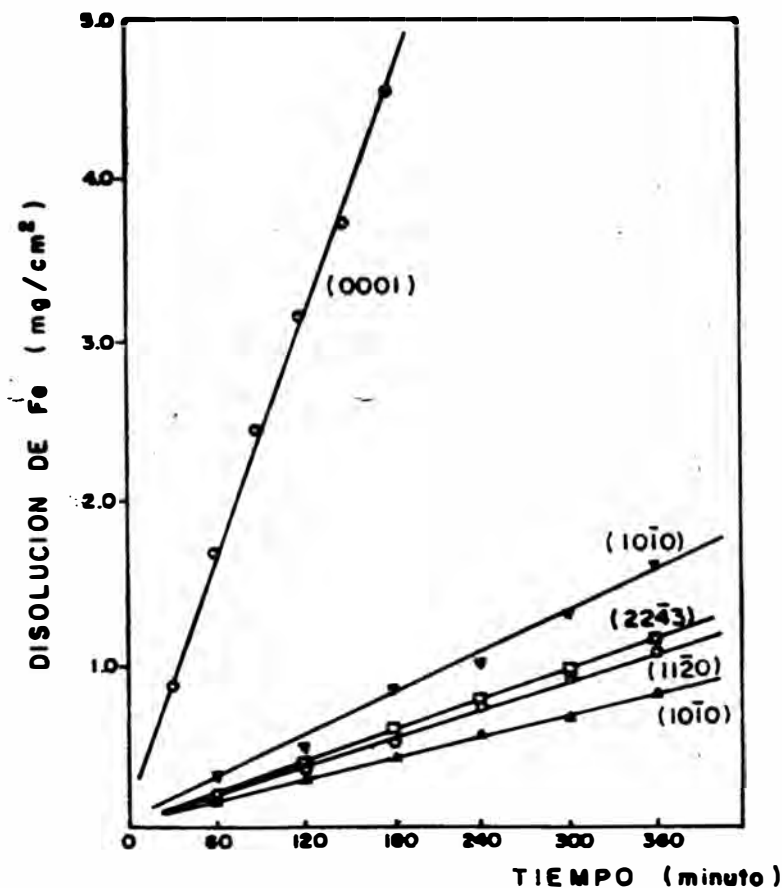


FIG. N° 4.4.- CURVAS TÍPICAS DE VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE CARAS CRISTALINAS DE HEMATITA. EFECTO DE LA ORIENTACIÓN PARA SU DISOLUCIÓN EN HCl 5N A 85°C. (ref. 63)

El sistema lixivante NaCl/HCl en medio acuoso analizado en mayor extensión en la parte teórica (ver Capítulo II), tiene en particular de elevar la actividad del ión cloruro (además de elevar considerablemente la actividad del ión hidrógeno, a_{H^+}) a medida que la concentración de HCl se incrementa, sin embargo la dificultad que presenta es la disminución de la solubilidad del NaCl, pero para concentraciones menores ó iguales de HCl=1.0 m la concentración de NaCl soluble, aproximadamente de 260 gr/lt, (Ver figura No. 2.28, Capítulo II, ítem 2.6.4) proporciona una concentración del cloruro de sodio adecuado para nuestros objetivos el cual es del orden de 5.37 m. Es conveniente describir numéricamente el procedimiento de obtener tales cifras:

Tenemos el sistema NaCl/HCl en solución acuosa, de concentración:

Electrolito	gr/lt	c (moles/lt)	m (moles/Kg disolv.)	peso molecular
HCl			1.0	36.5
NaCl	260			58.5

para el HCl: de la concentración de HCl = 1.0 m

Volumen de solución de HCl conc.(12N) de 37 % pureza:

$$V_{\text{HCl conc.}} = \frac{36.5 \text{ gr HCl/Kg disolvente}}{1.185 \times 0.37} = 83.25 \text{ ml HCl conc./Kg disolv.}$$

Considerando el volumen de agua = X ml (en 1 lt de solución) y relacionando respecto al volumen de HCl

$$1000 \text{ ml H}_2\text{O} \quad \text{---} \quad 83.25 \text{ ml de HCl conc.}$$

$$X \text{ ml H}_2\text{O} \quad \text{---} \quad V \text{ HCl conc.}$$

de donde $V \text{ HCl conc.} = 0.08325 X \text{ ml}$

Para el NaCl: considerando la densidad de cloruro de so
dio sólido 2.5 gr/cc de pureza = 100 %

$$\text{Volumen de NaCl} = \frac{260}{2.5} = 104 \text{ ml (en 1 lt solución)}$$

relacionando con el disolvente: en 1 lt de solución tenemos:

$$1000 \text{ ml} = X + 0.08325 X + 104$$

$$\text{donde } X = 827.14 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

Luego completamos el cuadro anterior:

Electrolito	gr/lt	c (moles/lt soluc.)	m (moles/Kg disolv.)
HCl	30.19	0.827	1.0
NaCl	260	4.44	5.37

del siguiente modo:

$$m \text{ NaCl} = 4.44 \frac{\text{moles}}{\text{lt soluc.}} \times \frac{1 \text{ lt sol}}{0.827 \text{ Kg. disolvente}} = 5.37 \text{ m}$$

$$c \text{ HCl} = 1.0 \frac{\text{mol}}{\text{Kg. disolv.}} \times \frac{0.827 \text{ Kg disolv.}}{1 \text{ lt soluc.}} = 0.827 \text{ moles/lt solución.}$$

Una expresión más general que relaciona las concentraciones de la sal (S=gr. NaCl/ lt solución) y del ácido (m=moles/Kg disolvente) en medio acuoso (disolvente=Y ml H₂O/lt solución) es la siguiente:

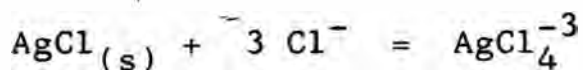
$$1000 = \frac{S}{2.5} + Y (1 + 0.08325 m), \quad m=\text{moles HCl/kg disolvente.}$$

Según la Tabla No. 2.8 (Capítulo No. II, ítem 2.2.8) se observa que el coeficiente de actividad, γ , tiene el valor: $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0.82$ y $\gamma_{\text{H}^+} \cong 4.63$, para las condiciones correspondientes a la prueba No. II - 9.

La actividad del ión cloruro correspondiente es del orden:

$$0.82 [5.37 + 1.0] = 5.22 \text{ m}$$

La máxima disolución de plata determinado termodinámicamente para la reacción:



$$\text{Log } a_{\text{AgCl}_4^{-3}} = -4.258 + 3 \text{ Log } a_{\text{Cl}^-}$$

donde a_{Cl^-} , significa la actividad del ión cloruro. Es:

$$\text{Log } (\gamma_{\text{AgCl}_4^{-3}} \cdot C_{\text{AgCl}_4^{-3}}) = -4.258 + 3 \text{ Log } (5.22) = -2.105$$

Siendo la disolución para la prueba II-9, W/V = 1/30, es confiable admitir que la concentración de plata en disolución (suponiendo la disolución total) es insignificante cuantitativamente comparado con la del ión cloruro en

solución, podemos entonces hacer la siguiente aproximación:

$$\gamma_{\text{AgCl}_4^{-3}} \cong 1.0$$

Luego : $\text{Log } C_{\text{AgCl}_4^{-3}} \cong - 2.105$, de donde:

$$C_{\text{AgCl}_4^{-3}} \cong 0.00785 \text{ moles/Kg disolvente}$$

$$\text{ó } C_{\text{AgCl}_4^{-3}} \cong 1960 \text{ mgr/Kg disolvente.}$$

Considerando, en las pruebas experimentales de lixiviación, la disolución total de plata esta tendría el siguiente nivel:

peso muestra = 100 gr.

ley de plata = 355.3 gr/TM

dilución = 1/30

Luego: peso de plata en disolución = $355.3 \times 0.1 = 35.53 \text{ mgr.}$

$$\text{concentración de plata} = \frac{35.53}{3} \cong 11.84 \text{ mgr/lt solución}$$

Recordemos que la pérdida de peso por efecto de la lixiviación es del orden de 25.4 % (nos referimos concretamente a la Prueba No. II-9 - Ver Tabla No. 4.16), ello implica un incremento adicional en el volumen de la solución, corrigiendo:

tenemos:

$$\text{Volumen de muestra disuelta} = \frac{\text{Peso}}{\rho_m} = \frac{0.254 \times 100 \text{ gr}}{3.52 \text{ gr/ml}} = 7.22 \text{ m}$$

$$\text{Volumen real de solución} = 3000 + 7.22 = 3007.22 \text{ ml.}$$

$$\text{Concentración real de plata} = \frac{35.53}{3.007} = 11.82 \text{ mg/lit solución}$$

Se observa que dicha variación en la concentración de plata es despreciable debido a la alta relación sólida / líquido en la etapa de lixiviación.

Expresando en unidad molal (teniendo presente que anteriormente se determinó para la prueba II-9, el volumen de disolvente para 1 lt de solución: 827.14 ml H₂O):

$$\text{Luego: } \frac{11.82 \text{ mgr Ag}}{1 \text{ lt soluc.}} \times \frac{1 \text{ lt sol.}}{0.827 \text{ Kg disolv.}} = 14.29 \text{ mg Ag/Kg disolv.}$$

$$\text{ó } \frac{14.29 \text{ mgr Ag}}{\text{Kg. disolv.}} \times \frac{249.67}{107.87} = 33.07 \text{ mgr AgCl}_4^{-3} / \text{Kg disolvente}$$

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS

Las pruebas se realizaron con muestras de cabeza (muestra fresca) de granulometría 100 % - 100 mallas, las condiciones se muestra en la Tabla No. 4.14

TABLA No. 4.14

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS DE CLORURACION

(Sistema NaCl/HCl)

PRUEBA No.	MUESTRA PESO gr	DILUCION W/V	gr/lt		TEMP. °C	TIEMPO AGITACION (hr)
			HCl	NaCl		
II-8	100	1/30	15	300	amb	24
II-9	100	1/30	30	260	amb	24

Al inicio y al final de la prueba, la medición de Eh reportó valores mayores que 0.94 volt. y $\text{PH} < 0$

Según la figura No. 2.22 y 2.23 (Diagrama de equilibrio para plata-cloruro-agua y plomo-cloruro-agua respectivamente), la zona comprende a la formación de compuestos tales como AgCl y PbCl_2 en equilibrio con sus complejos AgCl_4^{-3} y PbCl_4^{-2} respectivamente en equilibrio con el ión Cl^- , además de la presencia apenas perceptible de HCl (g).

Las concentraciones molales de NaCl y HCl calculado, son respectivamente:

Prueba No. II-8: 6.07 y 0.49 m

Prueba No. II-9: 5.37 y 1.0 m

CINETICA DE DISOLUCION

La cinética de disolución correspondiente a las pruebas de cloruración, se muestra en el siguiente cuadro:
(Tabla No. 4.15)

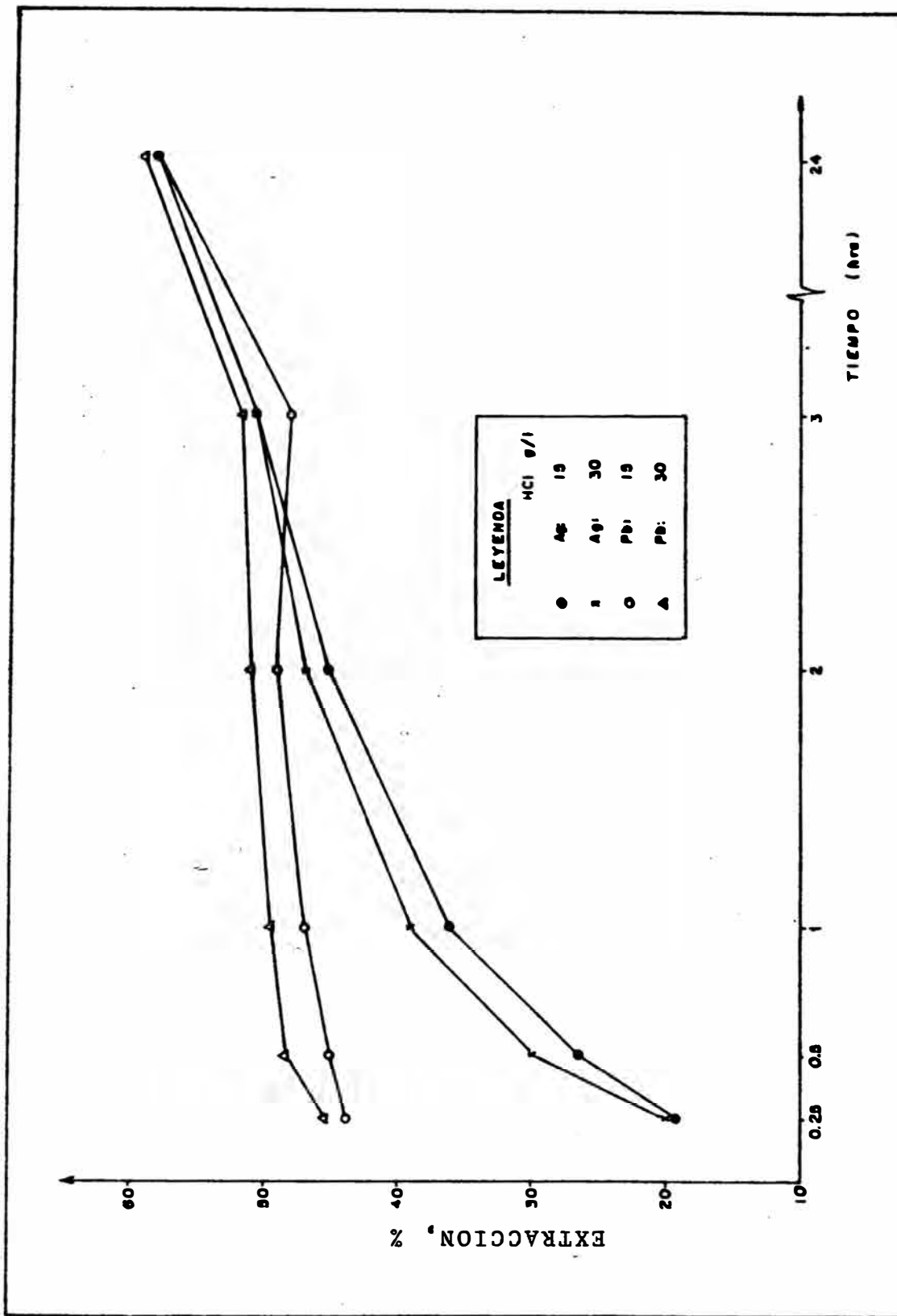
TABLA No. 4.15

CINETICA DE DISOLUCION DE PLATA Y PLOMO

(Pruebas de Cloruracion)

PRUEBA No.	TIEMPO (hr)	LEYES		EXTRACCION, %		CONSUMO HCl Kg/TM
		Ag mg/lt	Pb gr/lt	Ag	Pb	
II-8	0.25	2.5	2.7	19.2	44.02	8.4
	0.5	3.4	2.73	26.5	45.2	21.2
	1.0	4.6	2.79	36.1	46.9	21.2
	2.0	5.7	2.9	45.2	49.4	21.2
	3.0	6.3	2.75	50.5	47.7	28.9
	24	7.1	3.33	57.5	57.9	28.9
	R	6.04 *	10.29 %	59.3	57.1	-
II-9	0.25	2.6	2.8	20.0	45.6	25.7
	0.53	3.9	2.95	30.3	48.8	43.2
	1.05	5.0	2.95	39.3	49.6	43.2
	2.05	5.9	3.0	46.8	51.2	43.2
	3.05	6.3	2.98	50.7	51.7	43.2
	24.2	7.2	3.4	58.4	59.3	43.2
	R	6.42*	10.24 %	57.9	58.5	-

R: residuo sólido, * : oz/tc



CINETICA DE CLORURACION (SISTEMA NaCl/HCl)

FIGURA N° 4.5

Según los resultados de la Tabla No. 4.15, ha sido diseñado la figura No. 4.5 (Cinética de Cloruración), donde se observa que la velocidad de disolución es efectiva dentro de 3 horas obteniéndose las extracciones de 50.7 y 51.7 % para plata y plomo respectivamente.

En 24 horas de agitación la extracción se incrementa hasta 58 % tanto para plata y plomo y ello coincide con los análisis por residuo en forma aproximada.

Ello indica que aproximadamente el 42 % del contenido de plata y plomo en la muestra fresca se encuentra asociada en forma compleja indisoluble al sistema de lixiviación HCl/NaCl no oxidante.

La probable presencia en el residuo de lixiviación de plata, en la forma AgCl debido a una probable precipitación por saturación, ha sido descartado, por cuanto ello podría suceder si la concentración de plata supera el valor de:

$$1960 \times \frac{107.87}{249.67} \times 0.827 = 700 \text{ mg Ag/lt solución}$$

y sin embargo la máxima disolución de plata, para la prueba II-9, determinado anteriormente es:

$$11.82 \text{ mg Ag/lt solución.}$$

Este valor es $\frac{700}{11.82} \cong 60$ veces menor lo que el sistema lixivante

termodinámicamente en el límite puede soportar, por lo tanto es tentativo aseverar que no existe precipitado de Ag Cl y por el contrario es necesario un sistema de Lixi-
viación más fuerte y/o probablemente oxidante.

Con respecto al consumo de ácido obtenido en las pruebas es un valor relativamente elevado, y según se deduce del cuadro correspondiente a la Cinética de disolución (Tabla No. 4.15) al elevar la fuerza del ácido se consigue un mayor consumo, sin obtenerse una disolución-apreciablemente mayor de plata y plomo.

El consumo relativamente elevado de ácido probablemente se justifique por el alto porcentaje de óxidos y además por la presencia de carbonatos.

RESULTADOS

En la tabla No. 4.16 se muestra los análisis del residuo y la extracción (%) de plata y plomo de las pruebas de cloruración.

TABLA No. 4.16

**ANALISIS DE RESIDUO Y EXTRACCION (%) DE LAS PRUEBAS DE
CLORURACION (Sistema NaCl / HCl)**

PRUEBA No.	MUESTRA	PERDIDA DE PESO %	LEYES %, oz/ton *			EXTRACCION, %		
			Ag*	Pb	Fe	Ag	Pb	Fe
II-8	residuo	23.25	6.04	10.29	24.31	59.2	57.1	11.2
II-9	residuo	25.4	6.42	10.29	24.44	57.9	58.5	13.2
	cabeza	-	11.37	18.4	21	-	-	-

Según se observa del cuadro anterior al elevar la fuerza del ácido se obtiene un cierto incremento en la pérdida de peso y las extracciones de plata y plomo no sufren mayor variación, en cambio la disolución de hierro tiende a incrementarse.

Con la finalidad de determinar el efecto de bajas - concentraciones de ácido correspondiente a PH = 0.5 y 1.5 en la disolución de plata y plomo se realizó 2 pruebas adicionales a las siguientes condiciones (granulometría - de las muestras 100 % - 100 mallas - Ver Tabla No.4.17)

TABLA No. 4.17

CONDICIONES DE PRUEBAS DE CLORURACION A BAJA ACIDEZ

(Sistema NaCl/HCl)

PRUEBA No.	PESO DE MUESTRA gr	DILUCION W/V	PH (H ₂ SO ₄)	NaCl gr/lt	TEMPERAT. ° C	TIEMPO AGITAC. (hr)
I - 1	50	1/10	0.5	300	amb.	24
I - 2	50	1/10	1.5	300	amb.	24

En el siguiente cuadro se muestra los resultados:

(Tabla No. 4.18)

TABLA No. 4.18

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CLORURACION A BAJA ACIDEZ

PRUEBA No.	MUESTRA	PERDIDA DE PESO %	LEYES %, oz/tc*			EXTRACCION, %		
			Ag*	Pb	Fe	Ag	Pb	Fe
I - 1	residuo	15.84	6.85	11.0	23.1	47.3	47.7	5.17
I - 2	residuo	14.72	7.0	11.2	23.2	45.4	46.0	3.5
	cabeza	-	10.93	17.7	20.5	-	-	-

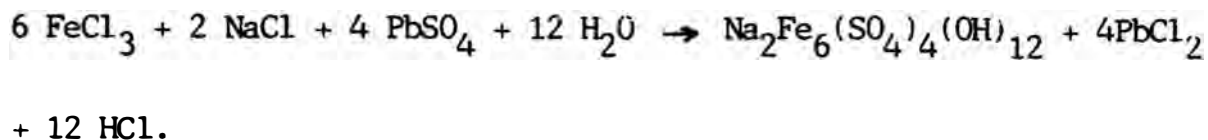
Se observa que la disolución de los valores e incluso del hierro es sensible a la variación del PH.

b) SISTEMA NaCl/FeCl₃

Los iones férrico ofrecen una eficiente oxidación y a una temperatura moderada y concentración adecuada (refiriéndonos a: relación de concentración de iones Fe⁺³ y Fe⁺²) puede la oxidación de sulfuros en suspensión ser controlado de modo que el azufre no sea atacado. Cabe mencionar que el azufre no es oxidado a una velocidad significativa en soluciones ácidas conteniendo iones Fe⁺³ - - (E_h > 0.77 volt) pero es oxidado lentamente por el HNO₃ (E_h = 1 volt.) y rápidamente por el hipoclorito ó cloro (E_h = 1.35 volt)⁽⁵¹⁾. Esta anomalía en la zona de estabilidad del sulfuro en soluciones de sales férricas - ver figura No. 4.6 - es corregida extendiendo la región de estabilidad del sulfuro si la línea de equilibrio del sulfato es desestabilizado por 72 Kcal/mol (300 KJ/mol) de sulfato (además ignorando todas las otras especies de sulfuro).

En principio todas las especies de sales férricas - puede ser manejado pero prácticamente solo los cloruros y sulfatos parece ser apropiado; de estos el cloruro férrico puede ser preferido debido a su alta estabilidad y menor tendencia a formar complejos insolubles tal como la jarosita ⁽¹¹⁾. Haver H.P. y Wong-ref. 31-, señalan que pequeñas cantidades de anglesita (PbSO₄) formado como producto de oxidación sobre la superficie de la galena

(PbS) se disuelve con el lixiviante $\text{FeCl}_3/\text{NaCl}$, produciendo la Jarosita de Sodio, muy insoluble:

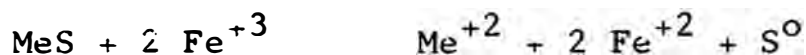


La reacción es favorecida en las condiciones de $\text{PH} = 1.3$ a 1.7 (el PH de la solución $\text{FeCl}_3/\text{NaCl} = 2.2$) y a temperatura de 90 a 95°C .

Las sales férricas son muy corrosivas y por ello es también útil como reactivo para la recuperación de material metálico, tales como a partir de desechos de procesos pirometalúrgicos, speisses, escoria, etc.

La desventaja de utilizar sales férricas como oxidante es su acumulación de sales de hierro en la solución, sin embargo es posible separar el hierro y otros metales de un modo diferente que por precipitación como hidróxido férrico.

La reacción ideal de lixiviación para sulfuros con sales férricas es:

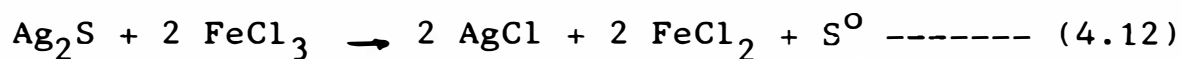
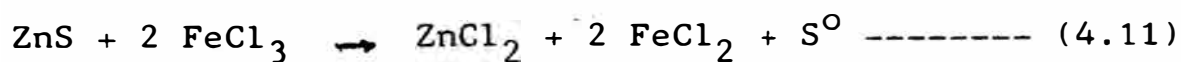
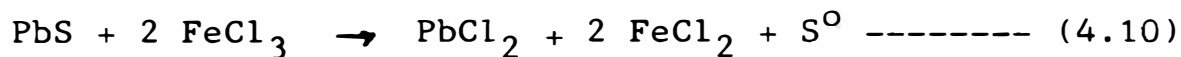


Las sales férricas tienen la ventaja de ser barato, de operar a presiones normales (de ambiente) y la regeneración de iones ferroso a férrico puede fácilmente ser ejecutado por electrólisis

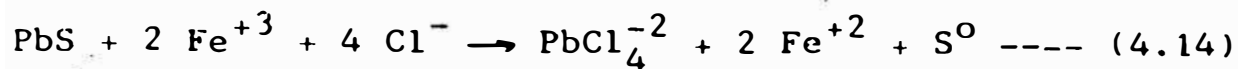
Un mineral compuesto de sulfuros metálicos dentro de condiciones de lixiviación se supone que da electrones a un oxidante. Si esto es así, el potencial del mineral es gobernado por la cinética electroquímica de: el proceso anódico (oxidación del mineral) y el proceso catódico (la reducción del oxidante). Una importante consecuencia del mecanismo de lixiviación electroquímica es que la velocidad de lixiviación está enteramente determinado por la naturaleza estructural física de la superficie del mineral y el potencial electroquímico de esa superficie.

La superficie del mineral puede ser limpia, como se presenta en fracturas recientes ó caras cristalinas, ó ello puede ser cubierto con sulfuro y/o óxidos metálicos ó hidróxidos sólidos, y si es así esta película puede ser caracterizado por un grado de porosidad y por una conductividad eléctrica relacionado al PH y temperatura de la solución.

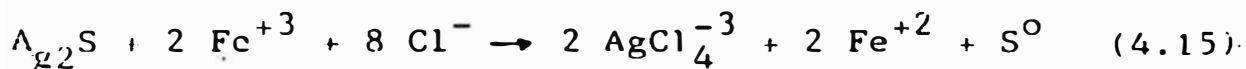
Considerando el sistema $\text{FeCl}_3/\text{NaCl}$ en solución acuosa, para el tratamiento de concentrados de sulfuros polimetálicos tenemos:



Analizando las reacciones No. 4.10 y 4.12 en su forma iónica y en presencia de exceso del ión cloruro, tenemos:



$$\Delta G = - 21331 \text{ cal}$$



$$\Delta G = - 3926 \text{ cal}$$

De acuerdo a la variación de la energía libre (ΔG) podemos predecir termodinámicamente que las reacciones No. 4.14 y 4.15 tienden a realizarse en la dirección señalada.

Considerando el equilibrio de las reacciones No. (4.14) y (4.15) tenemos que:

$$K \text{ (reacción No. 4.14)} = 4.42 \times 10^{15}$$

$$K \text{ (reacción No. 4.15)} = 7.57 \times 10^2$$

Según el valor de la constante de equilibrio de la reacción No. 4.14 tiene una mayor probabilidad de predominar en el equilibrio el complejo PbCl_4^{-2} .

Con respecto a la reacción No. 4.15, la concentración en el equilibrio del complejo clorurado de plata sería del orden:

$$\text{Log } C_{\text{AgCl}_4^{-3}} = 1.44 + 4 \text{ Log } a_{\text{Cl}^{-}} + \text{Log} \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}} - \text{Log} \text{AgCl}_4^{-3}$$

donde ignorando el último término, observamos que tiene un efecto directo la actividad del ión cloruro así como la relación de $a_{\text{Fe}^{+3}} / a_{\text{Fe}^{+2}}$, para incrementar el valor de la concentración de AgCl_4^{-3} en el equilibrio.

VARIACIONES DE E_h Y PH EN SOLUCIONES ACUOSAS DE

$FeCl_3 \cdot 6H_2O - NaCl$ (*)

$FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ gr/lit	NaCl gr/lit	PH	E_h (V)	OBSERVACIONES
100	250	0.5	0.91	Solución clara
167	250	0.25	>0.94	" "
200	250	0.21	>0.94	" "
300	250	0	>0.94	Presencia de Precipitado
400	250	< 0	>0.94	" " "

(*) determinado en laboratorio

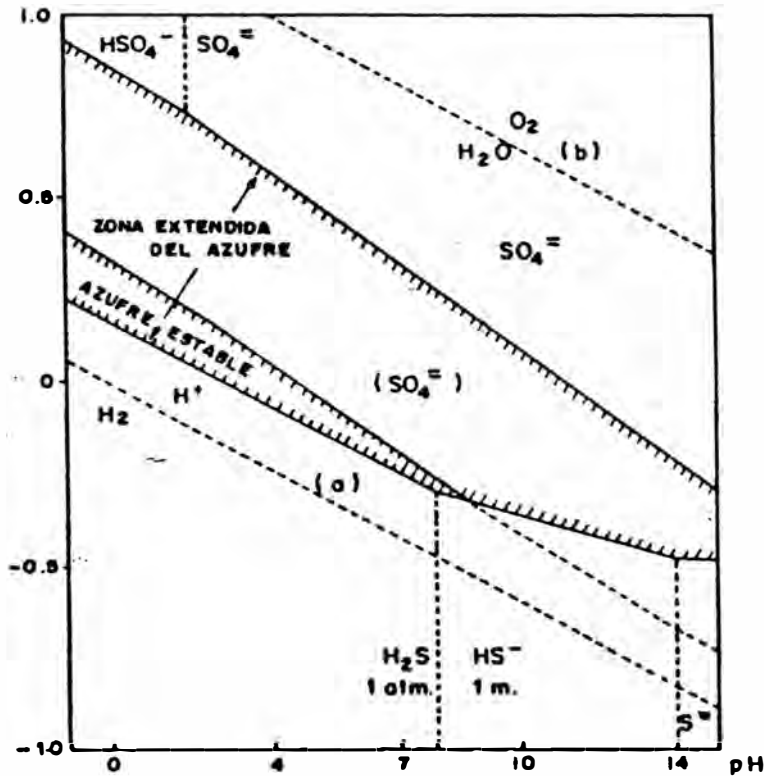


FIG. N° 4.6.— EL DIAGRAMA EN E_h -pH PARA EL SISTEMA S - H₂O, MOSTRANDO LA REGION DE ESTABILIDAD DEL AZUFRE Y LA ESTABILIDAD EXTENDIDA QUE ES REALIZADO POR EL LIMITE DE 300 KJ/mol en la formación de SO_4^{2-} (ref. N° 51)

Las pruebas de lixiviación con $FeCl_3/NaCl$ se lleva ron a cabo con muestras de granulometria bajo 100 mallas ASTM (< 149 μm), las condiciones se muestra en la si- guiente tabla:

TABLA No. 4.20

CONDICIONES DE PRUEBA DE CLORURACION

(Sistema NaCl/FeCl₃)

PRUEBA No.	PESO DE MUESTRA (gr)	DILUCION W/V	PH	gr / lt			TEMP. °C	TIEMPO AGITAC. (hr)
				HCl	NaCl	FeCl ₃ ·6H ₂ O		
III-10	25	1/20	0.5	-	250	100	amb.	6
III-11	50	1/10	0.5	-	250	100	"	6
III-12	20	1/10	0.2	-	250	200	"	6
III-13	25	1/10	< 0	5	250	200	"	24
III-14	25	1/10	< 0	10	250	200	"	24
III-15	50	1/10	< 0	10	250	100	60	6

Podemos observar que las pruebas No. 10 y 11 tiene por objetivo evaluar la dilución en un medio sin considerar el ácido, las Pruebas No. 13 y 14 evalúa el efecto de la adición de ácido clorhídrico, y en la Prueba No.15 se evalúa el efecto de la temperatura del medio lixivian te a su vez disminuyendo la concentración de FeCl₃.

En la Tabla No. 4.21 se muestra los resultados de las pruebas de cloruración:

TABLA No. 4.21

**ANALISIS DE RESIDUOS Y EXTRACCION (%) DE LAS PRUEBAS DE
CLORURACION (Sistema NaCl/FeCl₃)**

PRUEBA No.	MUESTRA	PERDIDA PESO %	LEYES %, oz/tc*		EXTRACCION, %	
			Ag*	Pb	Ag	Pb
III-10	residuo	16.4	6.56	11.08	51.8	49.6
III-11	residuo	15.1	6.59	11.0	50.8	49.2
III-12	residuo	15.0	6.88	11.25	48.6	48.0
III-13	residuo	24	6.24	10.75	58.3	55.6
III-14	residuo	28.6	5.83	10.35	63.4	59.8
III-15	residuo	20.6	6.04	10.8	57.8	53.4
	cabeza	-	11.37	18.4		

En el análisis de cabeza correspondiente a la Tabla No. 4.21, se analizó además Mn y Fe, reportando 500 ppm y 23.1 % respectivamente, y en el análisis de residuo de la prueba No. III-15 para Mn y Fe reporta 100 ppm y 21 % respectivamente los cuales representan la extracción de 84.1 y 27.8 % respectivamente para manganeso y fierro.

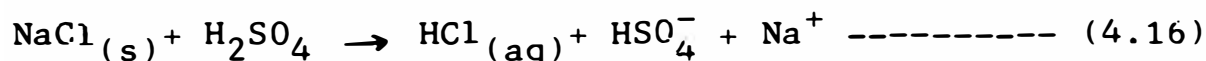
Según los resultados mostrados, la variación de la dilución no afecta la extracción de plata y plomo, manteniéndose en el orden de 51 y 49 % respectivamente (Prueba No. III-10 y 11), la adición de ácido (10 gr HCl/lt) eleva las extracciones de plata y plomo hasta 63 y 59.8 %

respectivamente, siendo tales valores los mejores obtenidos de las pruebas de cloruración férrica.

El efecto de la temperatura no eleva en forma considerable la disolución de plata y plomo (Prueba No.III-15)
- Ver Tabla No. 4.21 -

c) SISTEMA NaCl - H₂SO₄

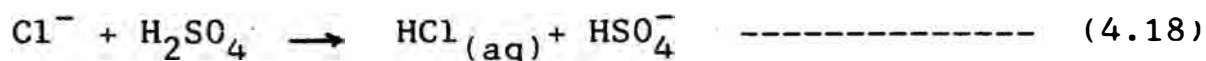
La mezcla de ambos compuestos en solución acuosa, daría lugar a las siguientes probables reacciones:



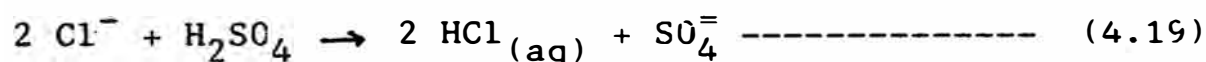
$$\text{AG} = - 4746 \text{ cal}$$



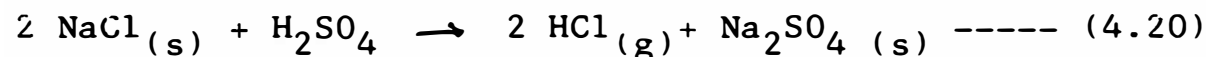
$$\text{AG} = - 3446 \text{ cal}$$



$$\text{AG} = - 2600 \text{ cal.}$$



$$\text{AG} = 0 \text{ cal}$$

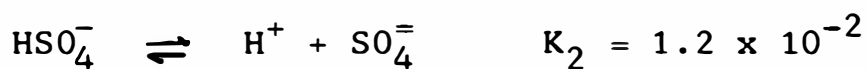
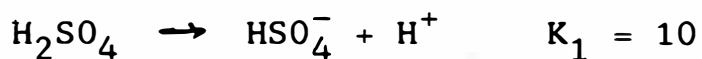


$$\text{AG} = 13716 \text{ cal.}$$

De acuerdo a la variación de la energía libre, las reacciones No. 4.16, 4.17 y 4.18 tiene mayor probabilidad de producirse en la dirección indicada, siendo así se ten

dría la formación de HCl acuoso y Na_2SO_4 (s).

La disociación del ácido sulfúrico en un medio acuoso posee dos singulares reacciones, una corresponde a la disociación total y la segunda es parcial, siendo por ello considerado en algunos casos como un electrolito débil⁽³⁰⁾.



donde K_1 , en este caso representa la constante de disociación, y haciendo referencia a una clasificación moderna donde se considera como ácido fuerte si K es mayor que 1 (disociación total en sus iones) podríamos decir tentativamente que el ácido sulfúrico debido al valor de su constante de disociación primaria ($K_1 > 1$) es relativamente fuerte.

Young y Blatz⁽⁶⁶⁾ determinaron el complicado equilibrio en la solución de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones. Los resultados de sus análisis son mostrados claramente en la figura No. 4.7, en el cual los porcentajes relativos de H_2SO_4 , HSO_4^- y SO_4^{2-} en una solución de ácido sulfúrico se ha trazado versus su concentración c , en moles/lit.

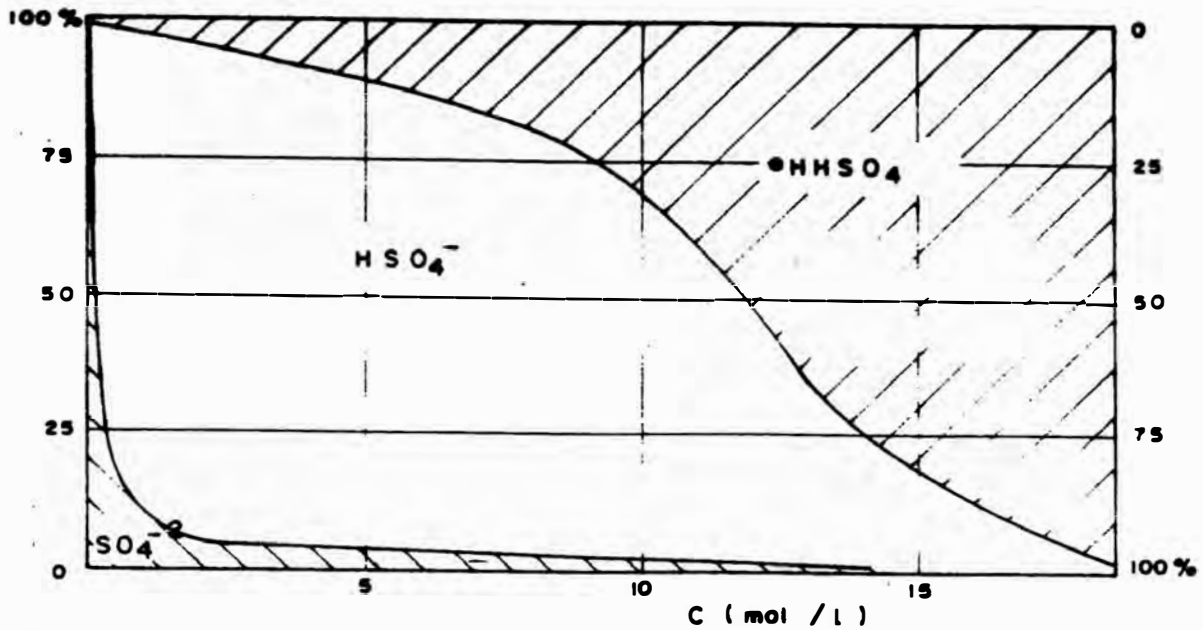


FIG. N° 4.7.- FRACCIONES DE ACIDO SULFURICO PRESENTE COMO H_2SO_4 , HSO_4^- Y SO_4^{2-} , REPRESENTADO COMO DISTANCIAS VERTICALES ENTRE LINEAS ADYACENTES (YOUNG Y BLATZ - ref. 66)

La máxima concentración admisible de ácido sulfúrico para el sistema $NaCl/H_2SO_4$ en solución acuosa saturada de cloruro de sodio (aproximadamente 300 gr/lit) estaría determinado por la solubilidad límite del sulfato de sodio. (Na_2SO_4).

Solubilidad de $Na_2SO_4 = 504$ gr/Kg. de $H_2O \approx 3.55$ m.

La concentración más elevada de ácido sulfúrico utilizado en el presente trabajo (Prueba No. I-7, -Ver Tabla No. 4.22) es del orden de 30 gr/lit (equivalente a 0.31 M) mezclados en solución saturada de cloruro de sodio (5.13 M

NaCl).

Expresando en unidad molal:

$$1000 \text{ ml solución} = \frac{30}{1.84 \times 0.97} + \frac{300}{2.5} + X$$

donde: $X = 863.2 \text{ ml de H}_2\text{O}$

luego: concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.35 \text{ m}$

concentración de NaCl = 5.94 m

suponiendo que el ácido sulfúrico en la solución se disocia completamente (en la figura No. 4.7, se observa que para una concentración de ácido de 0.31 M aproximadamente el 75 % se encuentra como ión bisulfato y la diferencia como ión sulfato, por cuanto la presencia de ácido no disociado es despreciable) produciría iones sulfato en la cantidad de 0.35 m, lo cual es alrededor $\frac{3.55}{0.35} \cong 10$ veces

menor que la cantidad requerida para superar la solubilidad del sulfato de sodio. Luego es nula la posibilidad que se produzca la precipitación de Na_2SO_4 .

En vista que el sistema lixiviante $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ no presenta el ión común Cl^- no es posible aplicar las ecuaciones de Robinson y Bates - ref. 55 -, para poder determinar las actividades individuales de los iones Cl^- y H^+ más si podemos aplicar las relaciones de Charles L. Kusik y H.P. Meisner (1975) - ref. No. 38, para calcular las actividades medias, a^\pm , del compuesto NaCl y HCl

En el siguiente cuadro se muestra las condiciones de las pruebas, realizados con muestras de cabeza, de granulometria 100 % - 100 mallas.

TABLA No. 4.22

CONDICIONES DE PRUEBAS DE CLORURACION

(Sistema NaCl/H₂SO₄)

PRUEBA No.	MUESTRA PESO (gr)	DILUCION W/V	gr/lt		TEMP. °C	TIEMPO DE AGITACION	PH
			H ₂ SO ₄	NaCl			
I-3	50	1/10	2.5	300	amb.	24	< 0
I-4	50	1/10	5.0	300	"	24	< 0
I-5	50	1/10	10	300	"	24	< 0
I-6	100	1/30	15	300	"	3	< 0
I-7	100	1/30	30	300	"	3	< 0

En las pruebas No. I-3, I-4 y I-5 se utilizaron diluciones menores que para las pruebas No. I-6 y I-7 y tiempo mayores de agitación por ser a concentraciones de ácido relativamente menores.

Las pruebas No. I-6 y I-7 tiene una mayor dilución pero el tiempo de agitación se reduce a solo 3 horas.

En la tabla No. 4.23, se muestra los resultados:

TABLA No. 4.23

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CLORURACION

(Sistema NaCl/H₂SO₄)

PRUEBA No.	MUESTRA	PERDIDA DE PESO %	LEYES %, oz/tc*			EXTRACCION, %		
			Ag*	Pb	Fe	Ag	Pb	Fe
I-3	residuo	15.6	7.0	11.1	23.1	45.9	47.0	4.8
I-4	residuo	15.28	6.71	11.0	23.3	48	47.3	3.7
I-5	residuo	16.92	6.71	11.2	23.2	49	47.4	5.9
	cabeza	-	10.93	17.7	20.5	-	-	-
I-6	residuo	18.4	6.65	10.5	NA	52.3	53.4	-
I-7	residuo	19.3	6.35	10.4	NA	54.8	54.4	-
	cabeza	-	11.37	18.4	21	-	-	-

NA = muestra no analizado

Observe que los análisis químicos de muestras similares no reportan la misma magnitud (Ver el análisis de muestra cabeza para las pruebas I-3, I-4, I-5 con I-6, I-7).

En las pruebas No. I-6 y I-7 se obtienen mayores extracciones que para las pruebas No. I-3, I-4 y I-5 debido a la alta concentración del ácido y mayor dilución.

Los consumos de ácido para las pruebas No. I-6 y

I-7 son relativamente elevados siendo 57 y 60 Kg/TM respectivamente. Según la tabla No. 4.24 (Cinética de Cloruración) se observa cierta discordancia entre el análisis por soluciones y su residuo respectivo en las dos pruebas.

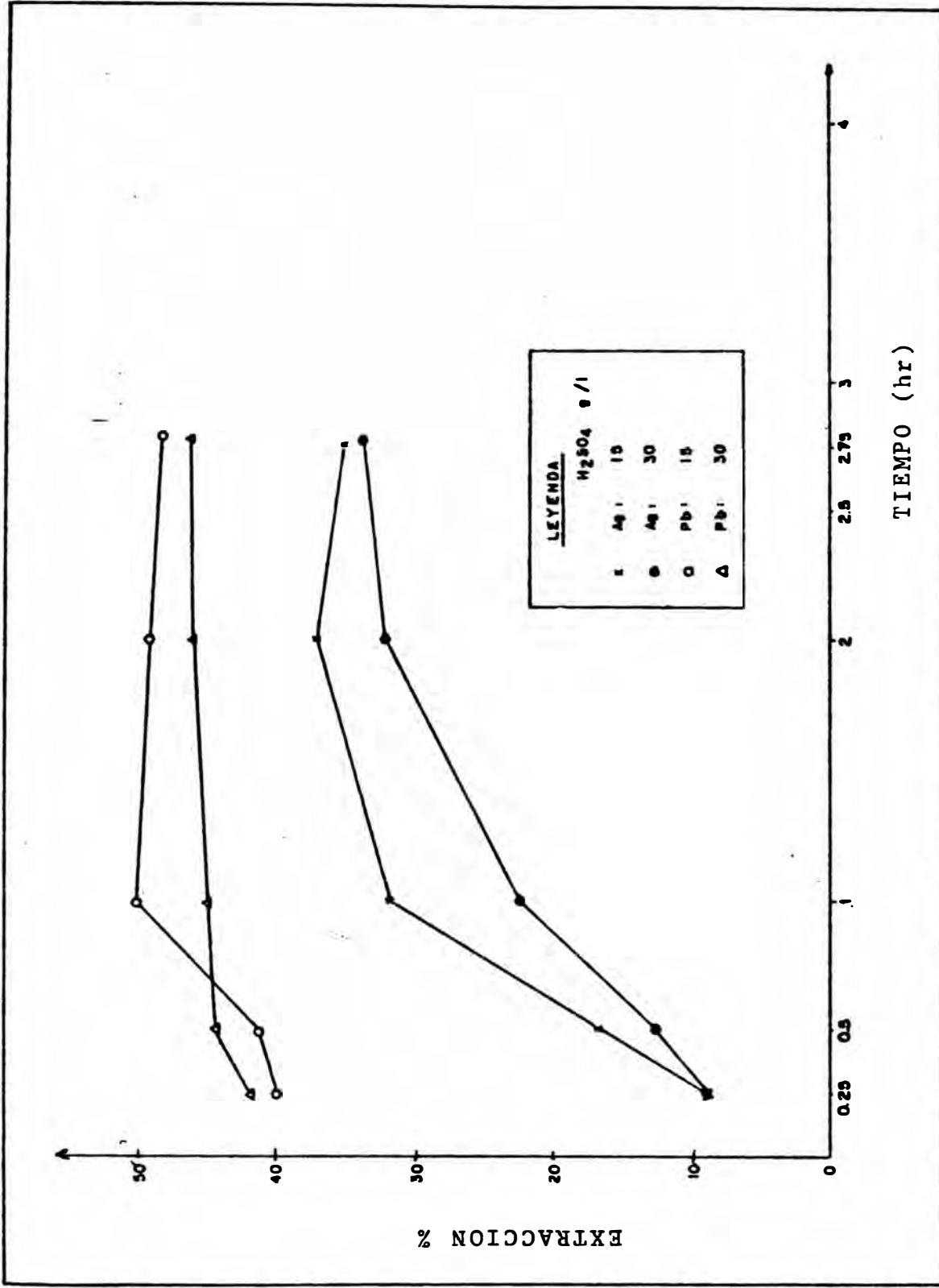
De la figura No. 4.8 se deduce que una mayor rapidez en la disolución de plata y plomo es conseguida a condiciones de acidez = 15 gr/lt solución.

TABLA No. 4.24

CINETICA DE LA CLORURACION

(Sistema NaCl/H₂SO₄)

PRUEBA No.	TIEMPO hr.	LEYES, * oz/tc		EXTRACCION, %		CONSUMO Kg/TM	
		Ag mg/l	Pb gr/lt	Ag	Pb	H ₂ SO ₄	HCl
I - 6	0.25	1.19	2.46	9.1	40.1	57	-
	0.5	2.2	2.5	17.1	41.4	57	-
	1.0	4.1	3.0	31.9	50.2	57	-
	2.08	4.7	2.9	37.1	49.4	57	-
	2.8	4.35	2.84	34.9	48.5	57	-
	R	6.65*	10.5 %	52.3	53.4	-	-
I - 7	0.25	1.2	2.6	9.2	42.3	60	-
	0.5	1.6	2.7	12.4	44.7	60	-
	1.0	2.9	2.7	22.7	45.4	60	-
	2.06	4.1	2.7	32.2	46.1	60	-
	2.8	4.2	2.65	33.5	46.0	60	-
	R	6.35*	10.4 %	54.8	54.4	-	-



CINETICA DE CLORURACION (SISTEMA NaCl/H₂SO₄)

FIGURA N° 4.8

4.3.5.- TOSTACION-CLORURACION

En la oxidación de minerales sulfuros (58), el cual es probablemente la operación de tostación más predominante, la capa de óxido formado es relativamente denso y la velocidad de tostación es usualmente controlado por la difusión de oxígeno en el, y dióxido de azufre hacia el exterior de la capa de producto oxidado.

La formación de sulfato es aún más lento que la formación de óxido- principalmente debido a que el sulfato- ocupa un gran volumen que el óxido, la capa de sulfato es completamente denso, y la difusión de los gases a través de él es por lo tanto lento. Debido a esta razón, la cantidad de sulfato en la mena tostada es usualmente pequeña, aún cuando las condiciones termodinámicas para la formación de sulfato exista.

Los mecanismos de tostación involucra varias etapas (58) primero, el oxígeno es adsorbido sobre la superficie del sulfuro; segundo, el captura electrones del ión sulfuro y se incorpora en la estructura del mineral. El sulfuro neutralizado se une con otra molécula de oxígeno igualmente adsorbido.

La molécula de SO_2 así formado se desorbe y difunde hacia el exterior dejando un lugar vacante del ión sulfuro en la superficie del mineral. Posteriormente otro ión

sulfuro puede difundir desde el interior para ocupar este lugar y continuar la reacción. El rol de la adsorción es probablemente disminuir la energía de activación química y de este modo acelerar la reacción.

La formación de sulfato ocurre como una reacción lateral en la tostación oxidante, usualmente en la zona de reacción en la parte externa y fría de la cubierta de óxido.

La utilidad de datos termodinámicos como energía libre, entalpia, para predecir la probabilidad de la reacción, calcular el balance calorífico, y evaluar el máximo rendimiento. es importante, pero sin embargo, el curso de la exacta reacción y su mecanismo no puede ser determinado sin datos cinéticos.

Los datos termodinámicos, por esta razón, provee lo necesario pero no suficientes condiciones para predecir la posibilidad de la reacción.

Desde hace pocos años, ha sido reconocido y actualmente aceptado que ciertos parámetros estructurales como la porosidad, superficie específica y tamaño de distribución de poros de los sólidos reactantes afectan marcadamente la velocidad de reacción.

Desde el punto de vista termodinámico -Ver Fig. No. 4.9- podemos observar que a temperaturas relativamente bajas (en el rango de 400 a 550°C), la pirita se oxidaría primero a Fe_3O_4 y luego a Fe_2O_3 ; sin embargo, a temperaturas más elevadas, se involucraría el paso por la fase FeS (pirrotita), antes de llegar a Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

En las figuras siguientes, Fig. No. 4.11 y 4.12 - (ref. 8) se muestra una evidencia importante acerca de la influencia de la calidad física de la calcina en la posterior etapa de lixiviación.

Ambos gráficos nos permiten apreciar que existe un efecto muy marcado entre la temperatura de tostación y la estructura de la calcina obtenida, para los casos de pirita y arsenopirita.

En el primero de ellos, se observa que el área específica incrementa primeramente y alcanza un máximo a 500°C, para luego decrecer a medida que aumenta la temperatura, vale la ocasión resaltar que la pérdida de superficie específica, en el rango de 500 a 750°C, es notoria. Para la arsenopirita, se presenta un comportamiento similar, pero con una disminución de la superficie específica, luego del máximo, más pronunciada.

Con respecto al tratamiento por tostación y cianuración de concentrados auríferos de piritita y arsenopiritita, conteniendo oro esencialmente en solución sólida en la red de sus sulfuros, ⁽⁴⁰⁾, resalta la importancia de la porosidad de compuestos formados en el rendimiento de la cianuración. En efecto, los concentrados de pirititas y arsenopiritas sometidas a tostación reductora de tipo pirrotita ó de una tostación oxidante de tipo hematita, la solubilización del oro y la cianuración se efectuará favorablemente si el tostado presenta una porosidad elevada, porosidad que va a la par con un débil grado de cristalización de los compuestos formados.

Los diagramas de la Fig. No. 4.10 publicada por H**ashi**-(ref. 29 y 22)- resumen el comportamiento de la calcopirita durante su oxidación, sugiriendo las diferentes fases que se formarían en función de la temperatura y caracterizándolas por sus respectivas solubilidades en el agua (CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) y en 1 % ácido clorhídrico (FeS y $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ además de las tres fases mencionadas anteriormente)

Se ha observado que las pruebas de cloruración en medio ácido tiene un efecto mayor en la disolución de plata que la simple cianuración en medio alcalino, tal es así que la extracción de plata del 49 % (Prueba IV-18, Tabla 4.8) es elevado por cloruración (Sistema NaCl/HCl) hasta el 59 % (Prueba II-8, Tabla 4.16) y en un medio oxidante (Sistema $\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$) es del 63.4 % (Ver Prueba III-14, Tabla No. 4.21).

La extracción de plomo y hierro en las condiciones más fuertes es del orden 59.8 % y 27 % (Prueba III-14, y III-15, Tabla 4.21).

En vista que la disolución de plata, en promedio no supera el 60 %, se decidió realizar pruebas de tostación oxidante con el objeto de alterar la estructura mineralógica de los probables portadores de plata e inclusive del plomo tal como la galena, óxidos de hierro, etc.

Con tal objetivo, se preparó muestras de cabeza, de granulometría 100 % - 100 mallas, sin previa aglomeración. En la Tabla No. 4.25 se muestra las condiciones de la tostación.

TABLA No. 4.25

CONDICIONES DE LA PRUEBA DE TOSTACION

PRUEBA No.	TOSTACION OXIDANTE	
	Tiempo (hr)	Temperatura (°C)
V-24	1	300
V-25	1	500

En el siguiente cuadro (Tabla No. 4.26) se muestra las condiciones bajo las cuales se realizaron las pruebas de cloruración con las respectivas calcinas.

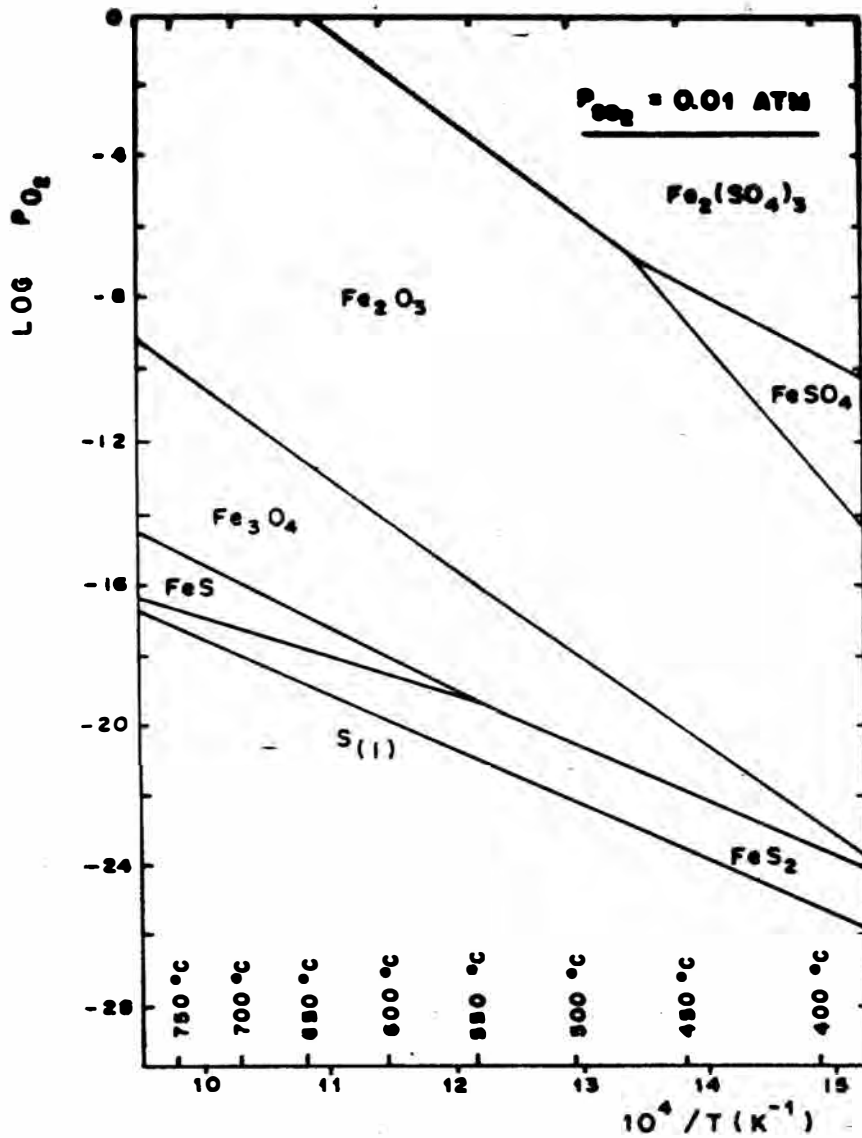


FIG. N° 4.9.— LOG P_{O_2} Vs $1/T$ PARA EL SISTEMA Fe - O - S, A LA PRESION DE $SO_2 = 0.01$ atm.

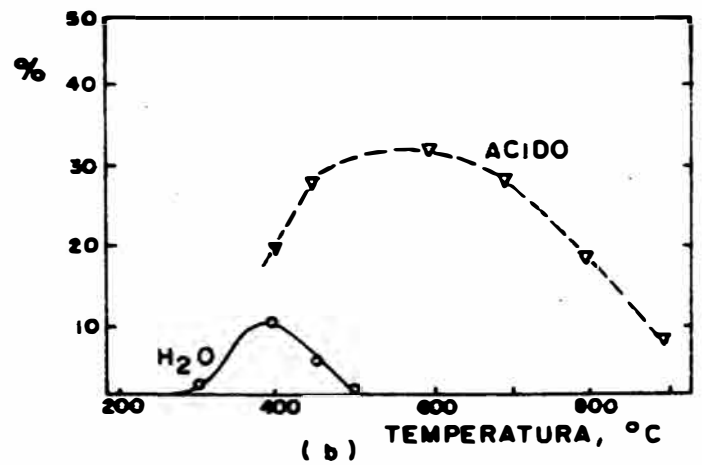
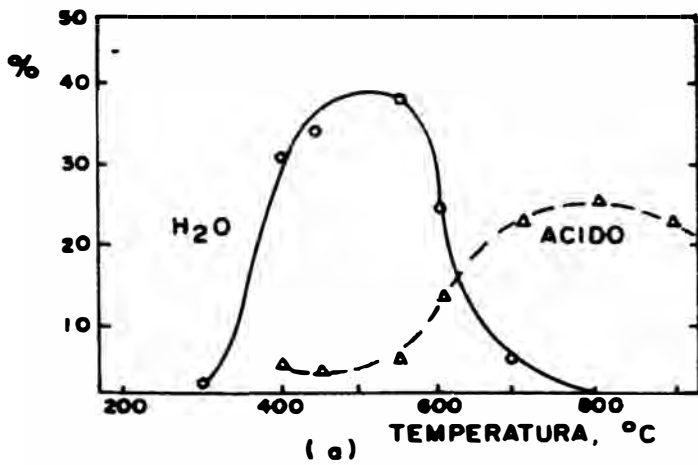


FIG. N° 4.10.— SOLUBILIDAD DE LA CALCOPIRITA DURANTE SU OXIDACION
 a): SOLUBILIDAD DEL COBRE, b): SOLUBILIDAD DEL HIERRO (%).

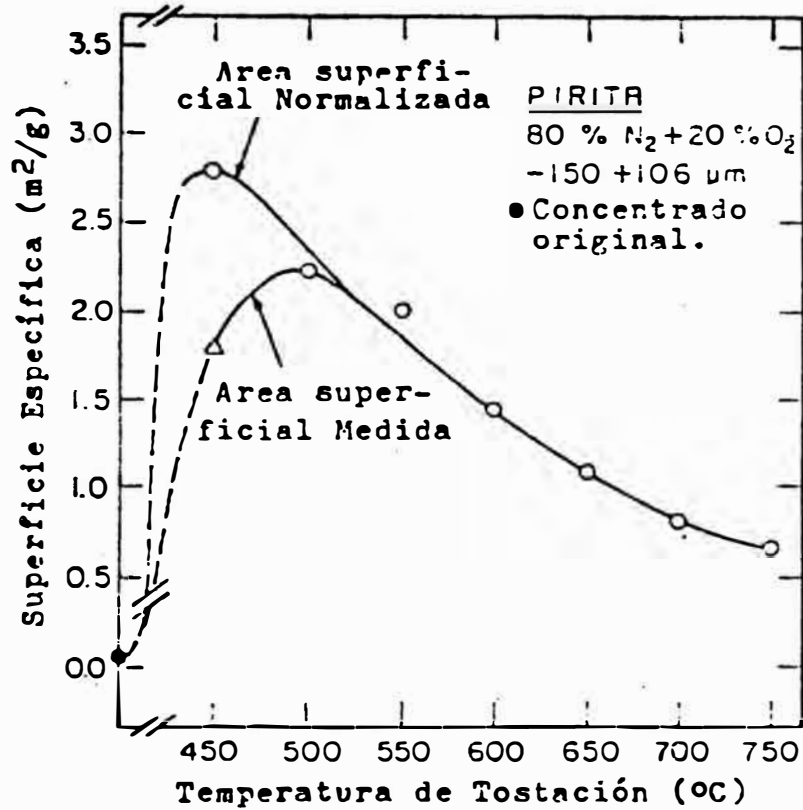


FIGURA N°4.11 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TOSTACION EN LA SUPERFICIE ESPECIFICA DE LAS CALCINAS DE CONCENTRADOS PIRITICOS (Bonelli, A.J.- ref. 8)

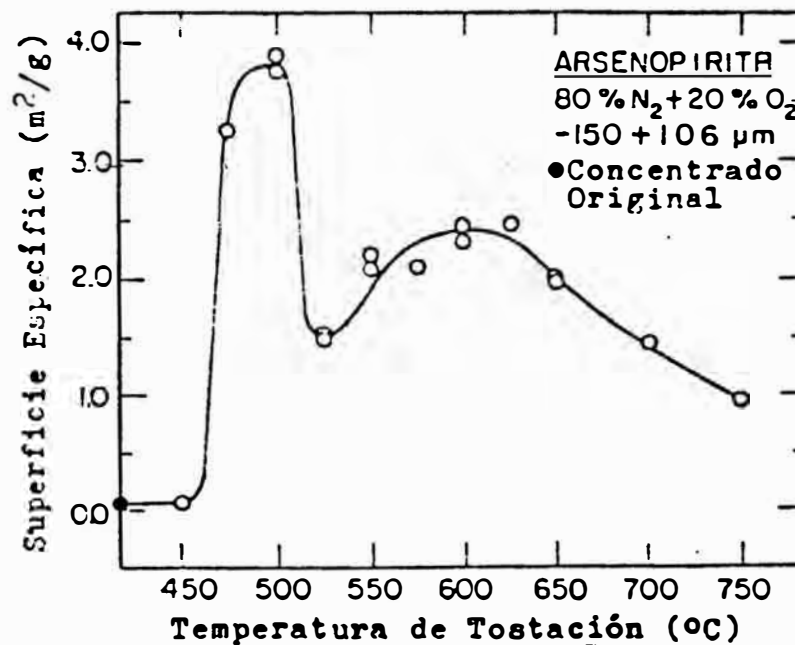


FIGURA N°4.12 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TOSTACION EN LA SUPERFICIE ESPECIFICA DE LAS CALCINAS DE CONCENTRADOS ARSENOPIRITICOS. (Bonelli A.J.,-ref. 8)

TABLA No. 4.26

CONDICIONES DE PRUEBAS DE CLORURACION (Con Calcinas)

PRUEBA No.	MUESTRA (gr)	DILUCION W/V	gr/lt		PH	TEMP. °C	TIEMPO AGITAC. (hr)
			NaCl	H ₂ SO ₄			
V-24	100	1/30	300	15	< 0	amb.	3
V-25	100	1/30	300	15	< 0	amb.	3

Donde se observa que las pruebas solo tienen por objetivo evaluar el efecto de la temperatura de tostación.

TABLA No. 4.27

RESULTADOS DE PRUEBAS DE CLORURACION (Con Calcinas)

PRUEBA No.	MUESTRA	PERDIDA PESO, %	LEYES, % , oz/tc*			EXTRACCION, %		
			Ag*	Pb	Fe	Ag	Pb	Fe
V-24	calcina residuo	17.7	10.7 6.79	18.38 11.0	21.63 22.1	47.9	50.7	15.9
V-25	calcina residuo	47.1	11.8 3.94	19.1 5.93	21.5 20.1	81.2	83.6	50.5

Según los resultados mostrados arriba se deduce que la mayor disolución de plata y plomo implica un aumento en la disolución de fierro y la mayor disolución de plomo y fierro es reflejado en la pérdida de peso, siendo del orden de 47 %.

Las extracciones de plata y plomo obtenidos son valores aceptables siendo 81 y 83 % respectivamente.

4.3.6.- AGLOMERACION - TOSTACION - CLORURACION.

Con el objetivo de determinar el efecto de la aglomeración y el tiempo de curado, en la disolución de plata y plomo, se realizaron las pruebas correspondientes.

Las pruebas de cloruración se realizaron con muestras de material aglomerado y sometido a la tostación oxidante, y también con muestras simplemente aglomeradas (con un tiempo de curado definido)

Las condiciones de aglomeración, en general, son las siguientes:

- Granulometría de muestra: 100 % - 100 mallas
- Solución aglomerante: 109 lt/IM, de composición: H_2SO_4 150 gr/lt, NaCl = 250 gr/lt.
- Tiempo de curado = 5 días
- Temperatura de curado = $\sim 25^{\circ}C$ (al medio ambiente)

En la tabla No. 4.28 se muestra las condiciones de la tostación:

TABLA No. 4.28

CONDICIONES DE TOSTACION (Con previa aglomeración)

PRUEBA No.	TOSTACION OXIDANTE	
	TIEMPO (hr)	TEMPERATURA (°C)
VI-30	1	400
VI-31	1	600

Se observa que se analizará dos niveles de temperatura. En la Tabla No. 4.29 se muestra las condiciones de la cloruración.

TABLA No. 4.29

CONDICIONES DE PRUEBAS DE CLORURACION

(De calcinas, ref. Tabla No. 4.28)

PRUEBA No.	MUESTRA (gr)	DILUCION	gr/lt			PH	TEMP. °C	TIEMPO AGITAC. (hr)	OBSERV.
			H ₂ SO ₄	HCl	NaCl				
VI-30	55	1/30	-	10	250	< 0	amb.	3	calcina 400
VI-31	60	1/30	-	10	250	< 0	amb.	3	" 600
VI-32	60	1/30	10	-	250	< 0	amb.	3	" 600
VI-33	60	1/30	-	10	250	< 0	amb.	3	Sin tostación
VI-34	60	1/30	10	-	250	< 0	amb.	3	"

Se observa que las pruebas tienen por objetivo comparar las disoluciones de plata, plomo, utilizando diferentes sistemas NaCl/HCl y NaCl/H₂SO₄ (Ver Prueba No VI -

31 y VI- 32). Además se presenta dos pruebas adicionales de cloruración para muestras pre-tratadas solo con aglomeración.

En la tabla No. 4.30 se muestra los resultados de la cloruración:

TABLA No. 4.30

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CLORURACION

(De calcinas, ref. Tablas No. 4.28 y 4.29)

PRUEBA No.	MUESTRA	PERDIDA PESO, %	LEYES %, oz/tc*			EXTRACCION, %		
			Ag*	Pb	Fe	Ag	Pb	Fe
VI-30	calcina residuo	49.8	10.6	17.1	19.8	82.0	87.9	41.7
			3.8	4.1	23			
VI-31	calcina residuo	49.9	10.64	17.0	19.75	69.1	99.2	21.8
			6.56	0.26	30.8			
VI-32	calcina residuo	48.9	10.64	17.0	19.75	68.2	98.9	20.7
			6.62	0.35	30.63			
VI-33	cabeza residuo	23.1	11.17	16.4	19.6	58.3	50.8	12.5
			6.06	10.5	22.3			
VI-34	cabeza residuo	22.3	11.17	16.4	19.6	58.4	50.3	12.8
			5.98	10.5	22.0			

De acuerdo a los resultados obtenidos, la cloruración de la calcina correspondiente a la temperatura de 400 °C muestra los mejores valores de extracción para plomo y plata, la elevación de la temperatura de tostación a 600 °C ocasiona una mayor extracción para plomo pero la

plata es deprimido.

La cloruración de muestras simplemente aglomerado, se consigue extracciones de plata y plomo del orden de 58 y 50 % respectivamente, esto indica una mejora en la disolución de plata comparando con las Pruebas No. I-6 y I-7 (Tabla No. 4.23) realizados sin aglomeración.

- Se observa que el mejor resultado obtenido (Prueba- No. VI-30) corresponde a una mayor disolución de fierro, y aumentando la temperatura de oxidación a 600 °C la disolución del fierro es deprimido (Prueba No. VI-31 y 32) de modo igual que la plata.

LA CINÉTICA DE CLORURACION de calcinas se muestra en la Tabla No. 4.34 realizado para las pruebas No. VI-30, VI-31 y VI-32. Según el cuadro, se puede deducir que la disolución de plata al igual que el plomo es apreciable en solamente 1/2 hora de agitación conforme a los análisis químico de las soluciones (Ver Prueba VI-30, Tabla No. 4.34).

Se observa también que en el cálculo de las extracciones de plata obtenidas mediante el ensaye de residuos y las soluciones respectivas no son similares (Prueba No. VI-31 y VI-32).

En la figura No. 4.13 se muestra la cinética de disolución de plata y plomo, obtenido a partir de los valores de la Tabla No. 4.34.

Con el objeto de determinar la menor temperatura de tostación para obtener una alta extracción de los valores, así como determinar la concentración mínima de HCl, se realizaron las pruebas correspondientes a las temperaturas de 200, 300, 350, 400, 500 y 600°C (Tostación oxidante) y se lixivió las calcinas utilizando el Sistema NaCl/HCl, para niveles de ácido: 2.5, 5 y 10 gr HCl/lt.

Cabe mencionar que estas pruebas además nos permitirá determinar el efecto de la tostación con muestras de granulometría gruesa, por cuanto las muestras utilizadas fueron molidas a 100 % - 10 mallas ASTM (2mm).

El material a ser tostado fue previamente aglomerado a las siguientes condiciones:

- granulometría de muestras = 100 %-10 mallas ASTM
- solución aglomerante = 120 lt/TM, de composición:
HCl = 150 gr/lt, NaCl = 150 gr/lt
- Tiempo de curado = 13 días
- Temperatura de curado = $\sim 25^{\circ}\text{C}$ (al medio ambiente)

En los siguientes cuadros se muestran las condiciones de las pruebas de tostación (Tabla No. 4.31) y las de cloruración de calcinas (Tabla No.4.32).

TABLA No. 4.31

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS DE TOSTACION OXIDANTE

(Con previa aglomeración)

PRUEBA No.	TOSTACION, OXIDANTE	
	TIEMPO (hr)	TEMPERATURA(°C)
VII-42	1	200
VII-43	1	300
VII-44	1	350
VII-45	1	400
VII-46	1	500
VII-47	1	600

TABLA No. 4.32

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS DE CLORURACION DE CALCINAS

(Ref. Tabla No. 4.31)

PRUEBA No.	ITEM	PESO DE MUESTRA (gr)	DILUCION S/L	gr/lc		PH	TEMP. °C	TIEMPO DE AGITACION (hr)
				HCl	NaCl			
VII-42	a	50	1/10	2.5	300	< 0	amb	3
	b	"	"	5	"	"	"	"
	c	"	"	10	"	"	"	"
VII-43	a	50	1/10	2.5	"	"	"	"
	b	"	"	5	"	"	"	"
	c	"	"	10	"	"	"	"
VII-44	a	50	1/10	2.5	"	"	"	"
	b	"	"	5	"	"	"	"
	c	"	"	10	"	"	"	"
VII-45	a	50	1/10	2.5	"	"	"	"
	b	"	"	5	"	"	"	"
	c	"	"	10	"	"	"	"
VII-46	a	50	1/10	2.5	"	"	"	"
	b	"	"	5	"	"	"	"
	c	"	"	10	"	"	"	"
VII-47	a	50	1/10	2.5	"	"	"	"
	b	"	"	5	"	"	"	"
	c	"	"	10	"	"	"	"

Las concentraciones expresadas en unidades molales, de los componentes del medio lixiviante, así como sus respectivos valores individuales del coeficiente de actividad (H^+ y Cl^-) correspondientes a la Tabla No. 4.32 se muestra en el siguiente cuadro:

TABLA No. 4.33

CONCENTRACIONES MOLALES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD INDIVIDUALES H^+ Y Cl^- DEL MEDIO LIXIVIANTE

(Ref. Tabla No. 2.7, Cap. II, ítem 2.2.8)

ITEM	CONCENTRACION MOLAL		COEFIC. DE ACTIVIDAD,	
	NaCl	HCl	γ_{H^+}	γ_{Cl^-}
a	5.87	0.078	3.8	0.64
b	5.91	0.158	4.89	0.672
c	5.98	0.32	5.26	0.714

Los valores de los coeficientes de actividad individuales se obtuvieron en forma aproximada de la Tabla No. 2.8 (Ver Capítulo II, ítem 2.2.8)

Los resultados de las pruebas de cloruración de calcinas, se muestra en la Tabla No. 4.35, donde se observa que la mejor extracción se obtiene a la temperatura de 500 °C, el cual corresponde a los niveles de 84, 95 y 32% para plata, plomo y fierro respectivamente. La pérdida de peso por efecto de la lixiviación de calcinas es bastante apreciable, siendo del orden de 50 %.

TABLA No. 4.34

CINETICA DE CLORURACION DE CALCINAS

(Ref. Tablas No. 4.28 y 4.29)

PRUEBA No.	TIEMPO hr.	LEYES		EXTRACCION %	
		Ag mg/lt	Pb gr/lt	Ag	Pb
VI-30	0.25	8.8	5.0	75.5	87.7
	0.5	10.1	5.2	84.3	92.5
	1.5	9.9	5.1	83.9	92.0
	2.5	9.9	5.0	85.1	91.7
	3	9.8	4.9	85.5	91.2
	R	3.8 *	4.1	82.0	87.9
VI-31	0.5	8.5	5.9	69.8	> 99
	1	8.7	6.2	72.5	> 99
	1.5	8.7	6.0	73.4	> 99
	2	8.7	6.2	74.4	> 99
	3	9.1	6.1	78.6	> 99
	R	6.56 *	0.26	69.1	99.3
VI-32	0.5	8.5	6.0	69.8	> 99
	1	8.8	6.3	73.3	> 99
	1.5	8.8	6.1	74.3	> 99
	2	8.8	6.0	75.3	> 99
	3	8.8	6.0	76.3	> 99
	R	6.62 *	0.35	68.2	98.9

R: Residuo sólido

* oz/tc.

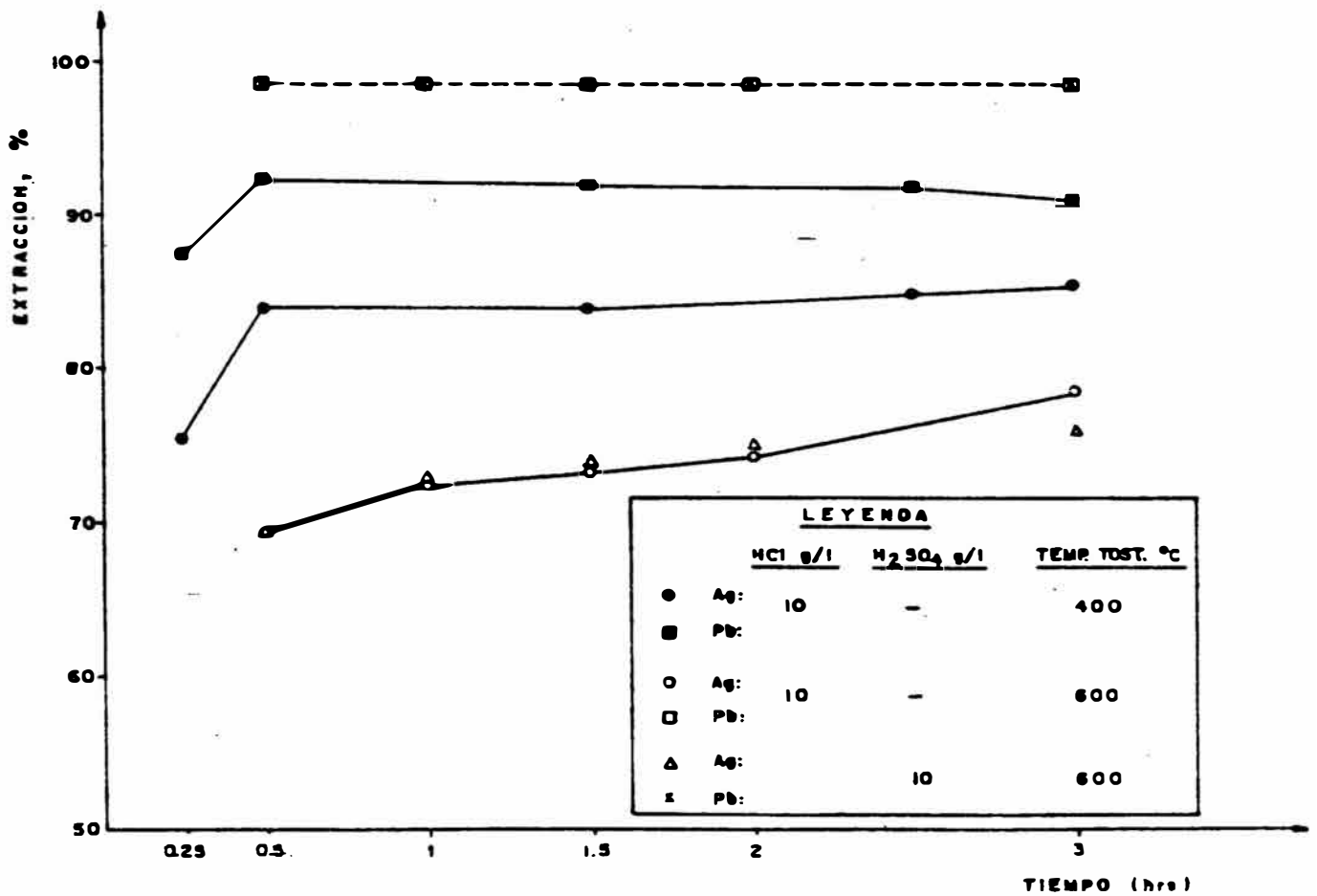


FIG. Nº 4.13.- CINETICA DE CLORURACION DE CALCINAS (PRUEBAS VI-30, VI-31, y VI-32).

TABLA No. 4.35

PRUEBAS DE AGLORACION - TOSTACION Y CLORURACION

(Con muestra de granulometria 100 % - 10 mallas)

PRUEBA No.	ITEM	MUESTRA	PERDIDA PESO %	LEYES, % oz/t *			EXTRACCION, %		
				Ag	Pb	Fe	Ag	Pb	Fe
VII-42	a	calcina residuo	18.6	12.68 7.08	17.7 11.22	19.9 22.38	54.5	48.4	8.43
	b	residuo	16.7	6.94	11.22	22.5	54.4	47.2	5.81
	c	residuo	16.7	6.71	11.0	22.67	55.9	48.2	5.12
VII-43	a	calcina residuo	19.3	10.53 7.29	17.19 11.6	19.5 21.0	44.0	45.5	13.0
	b	residuo	17.6	7.29	11.6	21.2	42.91	44.4	10.4
	c	residuo	18.2	7.29	11.6	21.3	43.32	44.8	10.6
VII-44	a	calcina residuo	23.5	12.24 6.85	18.4 10.4	18.5 23.0	57.2	56.8	4.9
	b	residuo	22.51	7.14	10.4	22.8	54.8	56.2	4.5
	c	residuo	24	6.79	10.38	22.6	57.8	57.1	7.15
VII-45	a	calcina residuo	33.9	10.64 5.54	17.8 7.8	18.6 24.2	65.6	71.0	14.0
	b	residuo	33.5	5.54	7.4	23.9	65.4	72.3	14.5
	c	residuo	35.0	6.09	7.75	23.3	62.8	71.70	18.6
VII-46	a	calcina residuo	48	11.17 4.08	16.5 2.88	20.25 27.15	81.0	90.9	30.3
	b	residuo	48.1	4.23	2.83	27.84	80.4	91.1	28.7
	c	residuo	50	3.5	1.66	27.45	84.3	94.9	32.3
VII-47	a	calcina residuo	48.6	11.31 6.5	17.38 3.53	20.38 30	70.4	90.1	24.3
	b	residuo	49.5	6.41	3.18	30	71.34	90.7	25.6
	c	residuo	49.0	5.98	4.38	29.3	73.09	87.2	26.8

4.4.- ANALISIS DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

La muestra analiza como valores económicos plata y plomo de leyes 11.37 oz/tc y 18.4 % respectivamente, localizándose el 40.2 % del plomo metálico total en la forma oxidada.

Los contaminantes presentes en la muestra son:

As = 0.75 %

Sb = 445 ppm

Fe = 21 %

Mn = 500 ppm

El análisis granulométrico del mineral (muestra cabeza de granulometría 100 % menor a 2 mm.) reporta en la fracción - 200 mallas (74 micrones) el 50.1 % en peso, de donde el 84.4 % se ubica en la fracción - 400 mallas - (Ver Tabla No. 4.1) esto nos indica la relativa fragilidad del mineral, y de acuerdo a la distribución de valores (Tabla No. 4.2) se observa que más del 50 % del contenido de plata se reporta bajo la fracción 100 mallas, conjuntamente con el plomo y el fierro. La asociación de la plata con los insolubles no es significativo por cuanto bajo las 100 mallas reporta sólo el 18 % en peso de insolubles.

El análisis mineralógico indica en mayor proporción: óxidos de fierro (hematita), ganga (cuarzo y minerales -

transparentes no identificables al microscopio), limonita asociado con cuarzo, galena.

En las pruebas correspondientes a la separación física de los probables minerales portadores de plata (sulfuros) por la técnica de flotación no reporta valores interés obteniéndose en el mejor de los casos la recuperación de 40.7 y 29.3 % para plata y plomo respectivamente (Prueba No. F - 6, Tabla 4.5) con un radio de concentración de 27.5 %.

Los resultados que arroja las pruebas exploratorias de cloruración, se consideran relativamente favorables , supeditándose ello a la evaluación económica del proceso el que nos indicará la rentabilidad del proceso escogido. En términos generales los resultados son:

PROCESO	TIEMPO DE RESIDENCIA (hr)	EXTRACCION, %			PRUEBA No.
		Ag	Pb	Fe	
Cloruración - H ₂ SO ₄	3	55	54	NA	I-7
Cloruración - HCl	24	58	58	13.2	II-9
Cloruración - FeCl ₃ ·6H ₂ O	24	63	60	NA	III-14
Cianuración	72	49.2	9.5	5.2	IV-17
Cianurac.-Clorurac.	24	57	54	NA	IV-20
Tostación-Cloruración	3	81	84	50	V-25
Aglom.-tostac.-clorurac.	3	82	88	42	VI-30
Aglom.-cloruración	3	58	51	12.5	VI-33, 34
Aglom.-tostac.-clorurac. (granulom. 100 % - 10 mallas)	3	84	95	32	VII-46(c)

NA = No analizado.

La cloruración con H₂SO₄ a concentraciones menores de 10 gr/lt, disuelve como máximo 49 y 47 % de plata y plomo respectivamente, y 5 % de hierro.

El uso de HCl favorece apenas la disolución, incrementándose en el orden de 3 y 4 unidades del porcentaje de disolución para plata y plomo respectivamente.

El uso del cloruro férrico acidificado con HCl:10 gr/lt (Prueba No. III-14) disuelve apreciablemente mayor la plata y el plomo en comparación respectivamente a las pruebas I y II.

Realizando la misma prueba pero a temperatura: 60°C en 6 horas se obtienen disoluciones similares que al utilizar HCl en solo 3 horas a temperatura ambiente (Prueba II-9 y III-15) en esta prueba de cloruración férrica se disolvió el 84.1 % del manganeso presente en la muestra:

PRUEBA No.	MUESTRA	PESO (gr)	LEYES		EXTRACCION, %	
			Mn(ppm)	Fe(%)	Mn	Fe
III-15	cabeza	50	500	23.1	100	100
	residuo	39.7	100	21.0	84.1	27.8

El proceso combinado cianuración-cloruración no presenta mayores ventajas que a la cloruración con HCl en la disolución de los valores, y por el principio de su proceso esta alternativa acarrearía dificultades especialmente económicas en su operación de pilotaje.

El proceso de tostación-cloruración nos sugiere la posibilidad de la asociación del hierro con la plata y/o inclusive con el plomo (Prueba V-25, Tabla No. 4.27).

La tostación efectuada en los niveles de temperatura de 200, 300 e inclusive 350°C, no muestra ningún efecto trascendente a los procesos de cloruración (Ver Prueba No. VII-42, 43, 44 - Tabla 4.35) por cuanto las extracciones de plata y plomo fluctúan en niveles obte

nidos a temperatura ambiente, o sea 57-59 % y 57-58.5 % para plata y plomo respectivamente y 11-13 % de fierro (Ver Prueba II-8, II-9, Tabla 4.16)

El incremento de la temperatura de tostación (hasta 600 °C) pasiva la disolución de los valores metálicos é inclusive del fierro, y la calcina toma el aspecto de una masa semipastosa, plástica, de color rojiso é higroscópico.

El proceso de la tostación en si ya es un elemento de considerable perjuicio económico y deberá de analizarse cuidadosamente la deferencia de esta alternativa.

CAPITULO V

CONCLUSIONES FINALES

Con respecto a los diagramas E_h -PH diseñados para plata-cloruro-agua y plomo-cloruro-agua a partir de datos termodinámicos en general muestran que el área de corrósión se incrementa debido a la formación de complejos clorurados solubles, siendo este efecto más pronunciado para el elemento plata en comparación con el plomo.

Para la zona de alta actividad del ion H^+ (aproximadamente para $PH < 3$) la actividad del ión cloruro tiende a incrementarse originando ello el aumento de la zona de corrosión de la especie química termodinámicamente estable (plata o plomo). Es decir, en medio clorurado, los potenciales de disolución del metal tiende a disminuir en la zona de alta acidez.

Con respecto al trabajo experimental, la muestra correspondiente a dicho estudio presenta como valores económicos plata y plomo con leyes de 11.37 oz/tc y 18.4% respectivamente, los contaminantes presentes son: As=0.75%, Sb=445 ppm, Fe=21% y Mn=500 ppm.

El mineral es relativamente fragil, porque en la molienda a 100 % - 10 mallas el 50.8 % en peso se presenta

en la fracción - 100 mallas, correspondiendo el 98.6 y 83.4 % a las fracciones - 200 y - 400 mallas respectivamente.

De acuerdo a las pruebas de flotación de sulfuros , se puede afirmar que la plata se encuentra asociado en menor proporción en los sulfuros, del orden de 40 % en su distribución, los niveles máximos de plata cianurable (en forma submicroscópica y/o asociado en sulfuros) es del orden de 49 %, por cloruración ácida este valor se puede elevar hasta el 57 - 58 % realizándose con o sin aglomeración ácida (a granulometría - 100 mallas) e inclusive aplicando pretratamiento termico hasta de 350 °C como máximo con muestras de granulometria - 10 mallas.

La plata remanente supuestamente asociado con los óxidos de plomo y hierro, se evidencia al analizar la tabla No. 4.35, donde la disolución de plata hasta el 84 % conlleva a incrementar la disolución de plomo y hierro del 45 - 48 % y 8 - 10 % hasta el 95 y 32 % respectivamente, obtenido por medio de una tostación oxidante a 500 °C (con muestras de granulometria -10 mallas) y luego cloruración con NaCl/HCl- Prueba No. VII - 46(c) - Tabla 4.35 -.

Los niveles de recuperación de plomo en la flota-

ción de sulfuros es del 20 - 29 % corroborando ello las cantidades insignificantes de la galena a la observación mineralógica. Por cloruración ácida (NaCl/HCl) el plomo disuelto es del orden de 57 - 59 %, este nivel no conlleva a disolver apreciablemente a la plata (siendo solo del 7-8 %, comparando la cianuración y la cloruración).

La fracción del contenido de plata asociado a los óxidos de plomo se manifiesta en la prueba No. VII-45(a) - Tabla 4.35 - donde la disolución de plata y plomo se incrementa desde 49 y 59 % hasta el 66 y 71 % respectivamente, y mostrando para el hierro solamente de 10 hasta el 14 % (obtenido por tostación-cloruración, NaCl/HCl).

Con respecto al efecto de la temperatura de tostación la dilución y la granulometría del mineral, de acuerdo a los resultados mostrados en las tablas No. 4.30 y 4.35 (prueba No. VI-30 y VII-46), se observa que una granulometría más fina y una mayor dilución para un nivel de temperatura constante (-100 mallas, w/v = 1/30 y 400°C respectivamente) presenta disoluciones de plata, plomo y hierro del orden de 82, 88 y 41 % respectivamente. Y a las mismas condiciones pero incrementando la temperatura de tostación a 600 °C no resulta beneficioso - pues la plata es deprimido conjuntamente con el hierro a niveles de 69 y 21 % respectivamente, en cambio la diso

lución de plomo incrementa hasta el 99 %.

Para los siguientes procesos a nivel piloto, tentativo de:

a) CHANCADO (- 10 mallas) - TOSTACION - CLORURACION.- A-

plicado para el mineral en estudio, las condiciones más adecuadas serían:

- granulometria = 100 % - 10 mallas
- temperatura de tostación oxidante = 500 °C por aproximadamente 1 hora.
- Sistema lixiviante = NaCl/HCl o NaCl/H₂SO₄ a niveles de: NaCl = 260-300 gr/lt, HCl ó H₂SO₄=15-30 gr/lt. con agitación por 2 - 3 horas, con un porcentaje de solidos del 9 % (siendo esta dilución sensible de poder incrementar), además el tiempo de exposición para la tostación oxidante es posible de disminuir en hornos rotatorios con control de oxígeno (las pruebas experimentales se efectuaron en un horno eléctrico de resistencia con una baja eficiencia de contacto con el oxígeno). Cabe mencionar que la previa aglomeración ácida con NaCl/HCl ó H₂SO₄ con el objetivo de acelerar e incrementar la disolución por el curado y tambien de aglomerar las particulas finas puede ser obviado tal como en la prueba No. V-25 (Tabla 4.27), donde se obienen disoluciones de 81 y 84 % para plata y plomo.

Bajo las condiciones descrita arriba, las extracciones de plata y plomo estarían en el rango de 80-84% y 84-95% respectivamente, y de hierro = 28 - 50 %. La pérdida de peso de la calcina por efecto de la lixiviación es elevado = 47 - 50 %

Las calcinas obtenidas por la tostación oxidante reportaría los siguientes análisis:

Ag = 11.17 - 11.8 oz/tc, Pb = 16.5 - 19.1 %, y
Fe = 20.25 - 21.5 %

La pérdida de peso por efecto de la volatilización en la tostación oxidante serían del orden de 5 - 6% (Ver Tabla No. 4.36 - Prueba VII - 36 a VII - 41), ello conlleva a la pérdida de los elementos metálicos en los niveles de: Ag = 1.4 - 7 %, Pb = 1.4 - 5 %
Fe = 1.5 - 2.7 %

Los residuos de lixiviación de calcinas al análisis químico tendrían los siguientes márgenes: Ag=3.5-4.0 oz/tc, Pb = 1.67 - 5.9 % y Fe = 20.1 - 27.5 %

b) CHANCADO (- 10 mallas) -CLORURACION (NaCl/HCl ó NaCl / H₂SO₄ POR EL SISTEMA DE AGITACION O PERCOLACION.

La aplicación de esta alternativa conllevaría a obtener los niveles de extracción de plata y plomo en el mejor de los casos de: Ag = 53 - 59 %, Pb = 53 - 58.5 % y además Fe = 6 - 13 %, bajo las siguientes condiciones

nes:

- granulometria = 100 % - 10 mallas (consideramos que el pretratamiento termico realizado en las pruebas VII-42 hasta VII-44, Tabla No. 4.35, no tiene ninguna incidencia en la disolución de Ag, Pb y Fe)
- Sistema lixiviante = NaCl/HCl ó NaCl/H₂SO₄ a niveles de: NaCl = 260-300 gr/lt, HCl ó H₂SO₄ = 15-30gr/lt por 2-3 horas de agitación y con la dilución w/v : 1/10 (9 % de sólidos) el cual puede ser incrementado.

Los residuos de lixiviación presentarian los siguientes analisis:

Ag = 6.04 - 6.65 oz/tc, Pb = 10.2 - 10.5 % y

Fe = 24 - 24.4 %

La pérdida de peso por la cloruración ácida estaria en el nivel de: 14.7 - 19.3 %

Existe una tercera alternativa: CHANCADO (- 10 mallas)-AGLOMERACION-CLORURACION (por el sistema Heap leaching).

cuya evaluación considero que debe ser muy interesante , por cuanto este sistema ofrece ciertas ventajas con respecto a los costos de inversion de la etapa de lixiviación, en comparación a las dos alternativas anteriores.

CAPITULO VI

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- **Amilcar Vicuña P.** - "Lixiviación Acido clorurante de Minerales de Plata". Proyecto de Tesis, No Publicado, 1987 (Facultad de Metalurgia - UNI).
- 2.- **Akerlof G. and Thomas H.** - J. Am. Chem. Soc., 56, 593 (1934)
- 3.- **Amer S.** - "Aplicaciones de la extracción con disolventes a la hidrometalurgia - IV parte - Rev. Metal. CENIM, Vol 17 (1981) No. 2.
- 4.- **Andersen E., Boe G.H., Danielssen T. and Finne P.M.** "Production of base metals from complex Sulphide concentrates by de ferric chloride route in a small continuous pilot plant, - Elkem Spigerverket A/S R & D center Kristiansand Norway (1980).
- 5.- **Barrat D.J. and Pendreigh R.,** "Refractory Gold-Process Options", - Publicación presentada a la XVIII convención de Ingenieros de Minas, en Lima-Perú - No viembre 1986.
- 6.- **Bates Roger G.,** - "Further studies of the hidration model for ionic activities in unassociated electrolytes". - American Chemical Society, July 1986.

- 7.- **Bates Roger G., Staples B.R. and Robinson R.A.** -
Anal. Chem. 42 (1970)
- 8.- **Bonelli A.J.**, - "Conceptos fundamentales involucrados en el beneficio de minerales auríferos refractarios", - Seminario AIMP-Perú, Junio 1988.
- 9.- **Bozec C., Demarthe J.M. and Gandon L.**, - Int. Solv. Extr. conf. ISEC 74, Vol 2, Lyon 1974.
- 10.- **Bjerrum J., Schwarzenback G. and Sillen L.G.**, - "Stability Constants, Part II: Inorganic Ligands", - The Chemical Society, special publication No. 7, London 1958.
- 11.- **Bjorling G.**, - "Leaching of Mineral Sulphides by Selective Oxidation at Normal Pressure" - International Symposium on Hydrometallurgy. New York, AIME, 1973
- 12.- **Bray John L.** - Metalurgia Extractiva de los metales no ferreos - Ediciones Interciencia, Madrid 1968.
- 13.- **Bromley L.A.** - "Thermodynamic properties of Strong Electrolytes in aqueous Solutions". - AIChE Journal, Vol 19, No. 2, March 1973.
- 14.- **Bromley L.A., and Diamond A.E.** - "Heat Capacities and Enthalpies of Sea Salt Solutions to 200°C". - J. Chem. Thermod, 4, 669 (1972)

- 15.- **Bromley L.A., Diamond A.E., Salami E. and Wilkins D. G.** - "Aproximate Individual ion values of β (or B) in Extended Debye-Huckel Theory for Uni-Univalent Aqueous Solutions at 298.15 °C". - J. Chem. Thermod, 4, 669 (1972).
- 16.- **Cardwell P.H.** - Mining Congress J. 59 (11) - 1973
- 17.- **Chang W. P.** - "Recuperación de plata contenida en relaves y menas por electrooxidación" - Biblioteca UNI, Facultad de Metalurgia - 1979. (Trabajo de Investigación, realizado en laboratorios de INGEMMET)
- 18.- **Charlot G.** - Química Analítica General - Editorial-Toray Masson (2da. Edición, 1967).
- 19.- **Damasquin B.B. y Petri O. A.** - Fundamentos de la Electroquímica Teórica - Editorial MIR, Moscú, 1981.
- 20.- **Davies C.W.** - "Ion Association", - Butterworths, Washington, 1962.
- 21.- **Dean J.A.** - Lange's Handbook of Chemistry - Edited by Norbert Adolph Lange, Mc Graw-Hill Book Company-1973 Eleventh Edition.
- 22.- **De Cyper, Jacques,** - "El proceso metalúrgico de tostación: Antecedentes históricos, termodinámicos y Ci-

- néticos ". - Simposium Internacional de Metalurgia-TECSUP, Lima-Perú, Agosto 1990.
- 23.- **Demarthe J.M. and Georgeaux A.** - "Hidrometallurgical Treatment of Complex Sulphides" - Miniment Recherche (I metal group), Trappes, France, 1978.
- 24.- **Dinardo O. and Dutrizac J.E.** - "The solubility of Silver Chloride in ferric chloride leaching media". Hidrometallurgy, 13 (1985).
- 25.- **Flechter A.W.** - Chemistry and Industry, Mayo 1973.
- 26.- **Flett D.S. and Spink D.R.** - Hidrometallurgy, 4 - 1976.
- 27.- **Gasparrini Claudia** - " The mineralogy of Silver and its significance in metal extraction". - CIM Bulletin, Vol 77, No. 866 - June 1984
- 28.- **Glueckauf E.**, - Trans. Faraday Soc. 51 (1955)
- 29.- **Habashi F.** - "Chalcopyrite: its Chemistry and Metallurgy" - Mc Graw Hill, 1978
- 30.- **Harned H.S. and Owen B.B.** - "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" - ACS Monograph Series - No. 137, 3er. Ed. Reinhold, New York (1958).

- 31.- Haver F.P. and Wong M.M. - "Ferric Chloride - Brine Leaching of Galena Concentrate" - R.I. No. 8105, 1976
- 32.- Hogfeldt E. and Chiriboulev M. - Hydrometallurgy 1. (1976).
- 33.- Holdich R.G. and Lawson G.J. - "The Solubility of Aqueous Lead Chloride Solutions" - Hidrometallurgy, 19 (1987).
- 34.- Holdich R.G and Lawson G.J. - "The Solvent Extraction of Lead using commercially available extractants. - ISEC'86, Munich, West Germany, 1986". - Soc. Chem. Ind., London, 1986.
- 35.- Jansz J.J.C. - "Estimation of ionic Activities in chloride Systems at ambient and Elevated Temperatures" Hydrometallurgy, 11 - 1983.
- 36.- Kane W.S. y Cardwell P.H. - Patente Americana 3.752.745 (1973)
- 37.- Kane W.S. y Cardwell P.H. - Patente Americana 3.773.635 (1973)
- 38.- Kusik C.L. and Meissner H. P. - "Calculating Acti ty Coefficients in Hydrometallurgy". International Journal of Mineral Processing 2 (1975).

- 39.- **Lantropov** - Theoretical Electrochemistry - Editorial MIR, Moscú, Second edition 1977.
- 40.- **Lesoille M. and Evrard L.** - "Tratamiento de pirita y Arsenopiritas Auríferos por tostación y cianuración". - S.A. Nichols Engineering Louvaina, - La Nueva Bélgica, 1988.
- 41.- **Lewis G.N. and Randall M.** - Journal of America Chemical Society 43 (1921)
- 42.- **Luna Rangel R.** - Fundamentos de Química Analítica-Editorial Limusa, México 1986.
- 43.- **Meissner H.P. and Kusik C.L.** - "Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions". - AICHE J. 18, 294 (1972).
- 44.- **Meissner H.P. and Peppas N.A.** - "Activity Coefficients - Aqueous Solutions of Polybasic Acids and Their Salts" Am. Inst. Chem. Eng. J. 19 (1973).
- 45.- **Meissner H.P., Kusik C.L. and Tester J.W.** "Activity Coefficients of Strong electrolytes in aqueous Solutions. - Effect of Temperature" - Am. Inst. Chem. Eng. J. Vol. 18 No. 3, May 1972.
- 46.- **Muir D.M.** - "The Application of Thermodynamics to

extractive metallurgy with chloride solutions"-a review, Rep. Warren Spring Lab. No. LR425 (ME) 1984.

- 47.- **Noble E.G. and Shanks D.E.** - "Solubilities of Chloride Salts of Alkali and Alkaline - earth metals - when sparged with hydrogen Chloride"
R.I., 8991 (1985)
- 48.- **Nogueira E.D. and Rengifo J.M.** - "The Complex Process no-ferrous metal Production from Complex Pyritic concentrates".-Departament of Research and Development, técnicas Reunidas S.A., Madrid, Spain, 1979
- 49.- **Perez Vicente** - Química de las disoluciones, Diagramas y Calculos Gráficos - Editorial Alhambra.
- 50.- **Peters E.** - "Chloride Hydrometallurgy Proceedings" - An International Symposium Organised by Benelux Metallurgie Brussels - September 1977
- 51.- **Peters E.** - "Leaching of Sulphides", Advances in Mineral Processing, 1986.
- 52.- **Pitzer K.S.** - "Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Bivalent Sulphates". - J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 68, 101 (1972)
- 53.- **Pourbaix M.** - Atlas of Electrochemical Equilibria - in Aqueous Solutions - Edit. Pergamon Press, First

English Edition, 1966.

- 54.- Robinson R.A. and Stokes R.H. - "Electrolyte Solutions" - 2da. Rev. Edit. Butterworths, London (1968)**
- 55.- Robinson R.A. and Bates R.G. - Anal. Chem.45 (1973)**
- 56.- Sillen L.G. and Martell A.E. - "Stability Constants Supplement No. 1" - Chemical Society, London, Special Publication No. 25, 1971**
- 57.- Sitnai Oto and Peeler P.K. - "The evaluation of four Potential hidrometallurgical Process for Copper production" - Proc. Australas. Inst. Min. Metall.No.261, March 1977.**
- 58.- Sohn H.Y. and Goel R.P. - "Principles of Roasting", - Minerals Science and Engineering, Vol 11 No. 3, Julio 1979.**
- 59.- Stokes R.H. and Robinson R.A. - J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948).**
- 60.- Tan G., Bartels K. and Bedard P.L. - "Lead Chloride Solubility and Density Data in Binary aqueous Solutions" - Hydrometallurgy, 17 (1987)**
- 61.- Thornhill P.G., Wigstol E. and Weert G.V. - "The Falconbridge Matte Leach Process" - Journal of Metals, July 1971.**

- 62.- **Vaughan D.J. and Craig J.R.** - "Mineral Chemistry of Metal Sulphides" Published by Cambridge University - Press, 1978. (First published)
- 63.- **Warren I.H. and Devuyt E.** - "Leaching of Metal Oxides" - International Symposium on Hydrometallurgy. New York, AIME, 1973
- 64.- **Wigstol E. and Froyland K.** - Int. Symp. Solv.Extracc. in Metallurgy, Amberes 1972. .
- 65.- **Wu Y.C. and Hamer W.J.** - "Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of a Series of Uni-Univalent Electrolytes in Aqueous Solutions at 25°C". - N.B.S. Report 10002 (Feb. 10, 1969).
- 66.- **Young T.F. and Blatz L.A.** - Chem. Rev. 44, 93 (1949)
- 67.- **AUE J.A., Sjutare L.S. y otros:** en Int. Solv.Extrac. Conf. - ISEC 71, vol 1. La Haya 1971.
- 68.- **Wendell M. Latimer** - "The Oxidation States of The elements and their potentials in aqueous solutions" - Prentice - Hall, Ind. Englewood Cliffs, N.J. Second Edition, 1952. Inc.
- 69.- **Jedlicka H.** - "New Applications of the Spray Roasting Process in the Chloride Hydrometallurgy" - An International Symposium organised by Benelux Metallurgie Brussels - September 1977.

ANEXO A

A.1 DIAGRAMA Eh-PH DEL SISTEMA BINARIO Fe-Cl⁻-H₂O A CON DICIONES DE 25°C, 1 atm Y ACTIVIDAD DEL ION CLORURO: 5m

El Diagrama binario Fe-Cl⁻-H₂O ha sido diseñado en base al sistema Eh-PH fierro-agua (Pourbaix M.-ref.53) y cloro-agua, mostrado en las figuras No. A-1, A-2 y 2.21- donde el sistema cloro-agua corresponde al equilibrio estable: Cloruro/Perclorato.

El trazado del diagrama Eh-PH del sistema binario-Fe-Cl⁻-H₂O se obtuvo de las ecuaciones de equilibrio correspondiente a las reacciones de equilibrio de las sustancias consideradas, mostrado en la Tabla No. A-1, las ecuaciones de equilibrio correspondiente se muestra en el Item A.2

SISTEMA Fe-Cl⁻-H₂O

FIGURA No. A-3

La presente figura nos permite determinar el efecto del ión cloruro en el diagrama Eh-PH de equilibrio del sistema Fe-H₂O, considerando como sustancias sólidas únicamente el Fe, FeCl₂, FeCl₃, Fe₂O₃ y Fe₃O₄.

Según la figura A-3, la presencia del ión Fe⁺² a

potenciales de estabilidad del agua, es acompañado con el ión cloruro: FeCl^+ , siendo su área de equilibrio aproximadamente similar al correspondiente Fe^{+2} del sistema hierro-agua.

En el presente diagrama el área de predominancia de los sólidos Fe_3O_4 y Fe_2O_3 se extiende hacia la zona ácida en aproximadamente 3.5 unidades de PH en presencia de los sólidos FeCl_2 y FeCl_3 (cuya solubilidad en 100 gr de agua es 73 gr (a 30°C) y 91.8 gr (a 20°C) respectivamente).

La particularidad del presente diagrama es el complejo cloruro del Ión Férrico: FeCl_4^- cuya área de estabilidad se extiende incluso en la zona correspondiente al complejo FeCl^+ , indicando ello la gran fuerza de acomplejamiento con el ión cloruro que presenta el ión férrico con respecto al ión ferroso.

A potenciales altamente oxidantes y a $\text{PH} < 2.7$ se produce la formación de Cl_2 gaseoso (y acuoso), estableciéndose el equilibrio con el ión férrico (libre); y a potenciales más elevados ($\text{PH} < 2.7$) se tiene la presencia del ión perclorato (ClO_4^-) en equilibrio con el ión férrico.

En la figura se observa, que hasta un $\text{pH} = -2$ no es

detectado la presencia del sólido FeCl_3 (a condiciones - de actividad del ión cloruro = 5 m), en cambio si se observa al sólido FeCl_2 .

FIGURA No. A-4

El presente diagrama binario $\text{Fe}-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ considera como sustancias sólidas únicamente Fe , FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Al igual que la figura No. A-3, el área de predominancia del sólido $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se extiende hacia la zona ácida en aproximadamente 3.5 unidades de PH.

El análisis de la presente figura es similar a la figura No. A-3, con la particularidad de que hasta un $\text{PH} = -2$, es posible detectar la presencia del sólido - FeCl_3 .

TABLA No. A - 1

SUSTANCIAS CONSIDERADAS Y NO CONSIDERADAS PARA EL DISEÑO DEL DIAGRAMA
Eh - PH DEL SISTEMA Fe - Cl⁻ - H₂O a 25°C y 1 atm.

Substancia	No. de Oxidación	Substancia		potencial químico standard a 25°C (cal.)	Nombre, color y sistema de cristalización.
		considerada	no considerada		
Sólida	0	Fe	-	0	hierro - α , gris claro, F.C. cúbico.
	+ 2	Fe (OH) ₂	-	- 115672	hidróxido ferroso, blanco, romboico
	+ 2	-	FeO anhidro	-	óxido ferroso, negro, cúbico.
	+ 2	FeCl ₂	-	- 72200	cloruro ferroso, incoloro, romboedrico.
	+ 2.67	Fe ₃ O ₄ anhid.	-	- 242 400	magnetita, negro, cúbico
	+ 2.67	-	Fe ₃ O ₄ ·x(H ₂ O)	-	monerita hidratada, verde negro.
	+ 3.0	Fe ₂ O ₃ anhid.	-	- 177 100	hematita, rojo-castaño, romboico ó cúbico
	+ 3.0	Fe (OH) ₃	-	- 166 434	hidróxido férrico, rojo-castaño, F.C. cúbico.
	+ 3.0	FeCl ₃	-	- 80 500	tricloruro de hierro, rojo-oscuro, hexagonal.
Disuelta	+ 2.0	Fe ⁺²	-	- 20 310	ión ferroso, verde
	+ 2.0	HFeO ₂ ⁻	-	- 90 627	ión dihipoferrita, verde
	+ 2.0	-	FeO ₂ ⁻²	-	ión hipoferrita
	+ 2.0	Fe Cl ⁺	-	- 52151	ión monocloruro ferroso.
	+3.0	Fe ⁺³	-	-2530	ión férrico, incoloro
	+3.0	FeOH ⁺²	-	-56 308	ión férrico, incoloro
	+3.0	Fe(OH) ₂ ⁺	-	-106 582	ión férrico, incoloro
	+3.0	-	FeO ₂ ⁻	-	ión ferrita
	+3.0	FeCl ₄ ⁻	-	-127 944	ión tetracloruro férrico
	+4.0	-	FeO ⁺²	-	ión ferryl
	+4.0	-	FeC ₃ ⁻²	-	ión perferrita
	+5.0	-	FeO ₂ ⁺	-	ión perferryl
	+6.0	FeO ₄ ⁻²	-	-111 685 ?	ión ferrato, violeta

Nota.- Los compuestos del sistema cloro-agua, son identicos al correspondiente sistema plata-cloruro agua (ver tabla No β -1 y Fig. No 2.22)

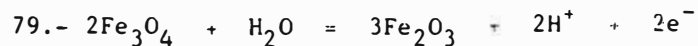
A.2 REACCIONES Y ECUACIONES DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA

Fe-Cl⁻-H₂O

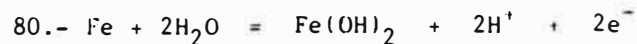
a) Dos sustancias sólidas:



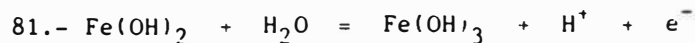
$$E_h = -0.085 - 0.0591 \text{ PH}$$



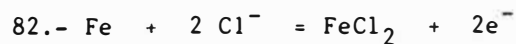
$$E_h = 0.22 - 0.059 \text{ PH}$$



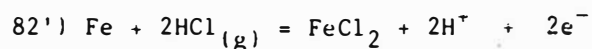
$$E_h = -0.049 - 0.059 \text{ PH}$$



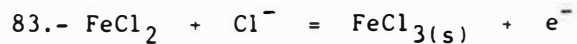
$$E_h = 0.257 - 0.0591 \text{ PH}$$



$$E_h = -0.206 - 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-}$$



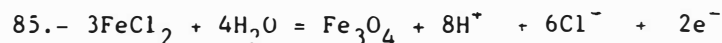
$$E = -0.578 - 0.059 \text{ PH} - 0.059 \log P_{\text{HCl}}$$



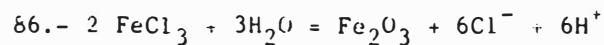
$$E_h = 1.0 - 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-}$$



$$E_h = 0.26 + 0.118 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.1773 \text{ PH}$$



$$E_h = 0.278 - 0.2364 \text{ PH} + 0.1773 \log a_{\text{Cl}^-}$$



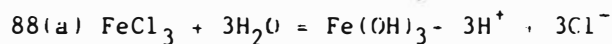
$$\text{PH} = -4.196 + \log a_{\text{Cl}^-}$$



$$\text{PH} = 2.643 + \log a_{\text{Cl}^-}$$



$$E_h = 0.57 - 0.1773 \text{ PH} - 0.118 \log a_{\text{Cl}^-}$$

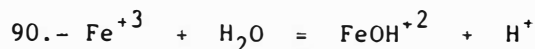


$$\text{PH} = 2.45 + \log a_{\text{Cl}^-}$$

b) Dos sustancias disueltas:



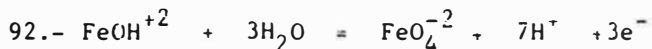
$$E_h = 0.771 + 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}}$$



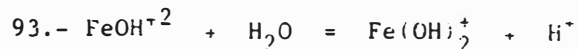
$$\text{PH} = 2.43 + \log \frac{a_{\text{FeOH}^{+2}}}{a_{\text{Fe}^{+3}}}$$



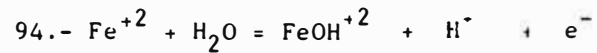
$$E_h = 1.70 - 0.1576 \text{ PH} + 0.0197 \log \frac{a_{\text{FeO}_4^{-2}}}{a_{\text{Fe}^{+3}}}$$



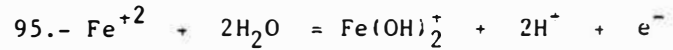
$$E_h = 1.652 - 0.1379 \text{ PH} + 0.0197 \log \frac{a_{\text{FeO}_4^{-2}}}{a_{\text{FeOH}^{+2}}}$$



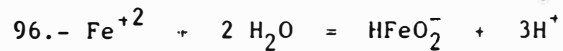
$$\text{PH} = 4.69 + \log \frac{a_{\text{Fe(OH)}_2^+}}{a_{\text{FeOH}^{+2}}}$$



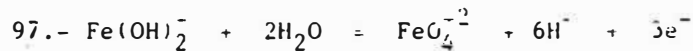
$$E_h = 0.914 - 0.0591 \text{ PH} + 0.0591 \log \frac{a_{\text{FeOH}^{+2}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}}$$



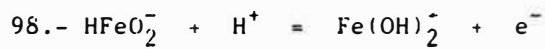
$$E_h = 1.191 - 0.1182 \text{ PH} + 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe(OH)}_2^+}}{a_{\text{Fe}^{+2}}}$$



$$\text{PH} = 10.52 + 0.333 \log \frac{a_{\text{HFeO}_2^-}}{a_{\text{Fe}^{+2}}}$$



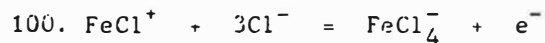
$$E_h = 1.565 - 0.1182 \text{ PH} + 0.0197 \log \frac{a_{\text{FeO}_4^{-2}}}{a_{\text{Fe(OH)}_2^+}}$$



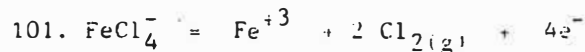
$$E_h = -0.675 + 0.0591 \text{ PH} + 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe(OH)}_2^+}}{a_{\text{HFeO}_2^-}}$$



$$E_h = 1.0 - 0.0738 \text{ PH} + 0.0148 \log \frac{a_{\text{FeO}_4^{-2}}}{a_{\text{HFeO}_2^-}}$$



$$E_h = 0.79 - 0.177 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.0591 \log \frac{a_{\text{FeCl}_4^-}}{a_{\text{FeCl}^+}}$$



$$E_h = 1.36 + 0.0295 \log P_{\text{Cl}_2} + 0.0147 \log \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{FeCl}_4^-}}$$

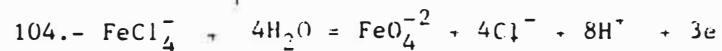


$$\text{PH} = 2.145 + 4 \log a_{\text{Cl}^-} + \log \frac{a_{\text{FeOH}^{+2}}}{a_{\text{FeCl}_4^-}}$$



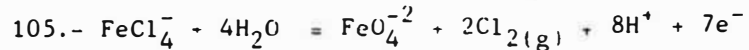
$$E_h = 0.918 + 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.0591 \text{ PH} + 0.0591$$

$$\log \frac{a_{\text{FeOH}^{+2}}}{a_{\text{FeCl}^+}}$$



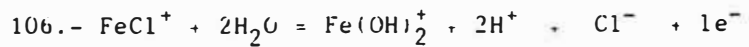
$$E_h = 1.70 + 0.0787 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.1576 \text{ PH} + 0.0197$$

$$\log \frac{a_{\text{FeO}_4^{-2}}}{a_{\text{FeCl}_4^-}}$$



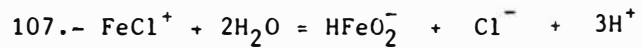
$$E_h = 1.505 - 0.0675 \text{ PH} + 0.0168 \log P_{\text{Cl}_{2(\text{g})}} + 0.0084$$

$$\log \frac{a_{\text{FeO}_4^{-2}}}{a_{\text{FeCl}_4^-}}$$



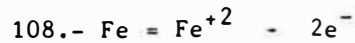
$$E_h = 1.197 - 0.1182 \text{ PH} + 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.0591$$

$$\log \frac{a_{\text{Fe(OH)}_2^+}}{a_{\text{FeCl}^+}}$$

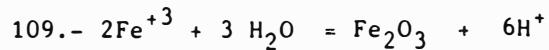


$$\text{PH} = 10.648 + 0.333 \log a_{\text{Cl}^-}$$

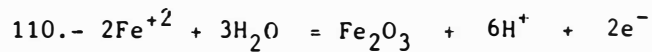
c) Una Sustancia sólida y una Sustancia Disuelta



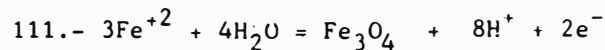
$$E_h = -0.44 + 0.0295 \log a_{\text{Fe}^{+2}}$$



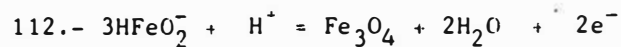
$$\text{PH} = -0.241 - 0.333 \log a_{\text{Fe}^{+3}}$$



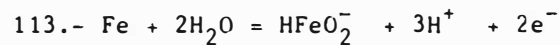
$$E_h = 0.728 - 0.1773 \text{PH} - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{+2}}$$



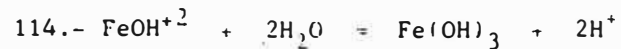
$$E_h = 0.982 - 0.236 \text{PH} - 0.0886 \log a_{\text{Fe}^{+2}}$$



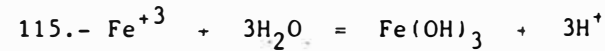
$$E_h = -1.819 + 0.0295 \text{PH} - 0.0886 \log a_{\text{HFeO}_2^-}$$



$$E_h = 0.493 - 0.0886 \text{PH} + 0.0295 \log a_{\text{HFeO}_2^-}$$



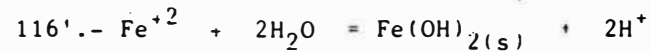
$$\text{PH} = 1.193 - 0.5 \log a_{\text{FeOH}^{+2}}$$



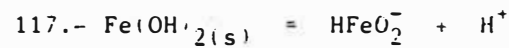
$$\text{PH} = 1.507 - 0.333 \log a_{\text{Fe}^{+3}}$$



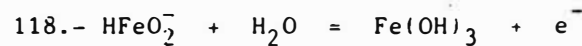
$$E_h = 1.038 - 0.1773 \text{PH} - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{+2}}$$



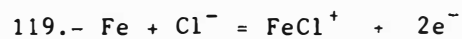
$$\text{PH} = 6.607 - 0.5 \log a_{\text{Fe}^{+2}}$$



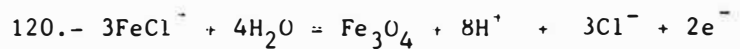
$$\text{PH} = 18.37 + \log a_{\text{HFeO}_2^-}$$



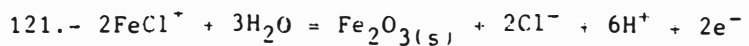
$$E_h = -0.83 - 0.0591 \log a_{\text{HFeO}_2^-}$$



$$E_h = -0.451 - 0.0295 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.0295 \log a_{\text{FeCl}^+}$$

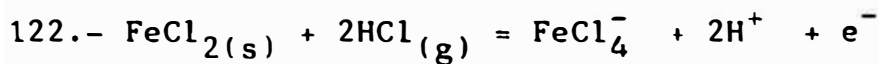


$$E_h = 1.014 - 0.236 \text{PH} + 0.0886 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.0886 \log a_{\text{FeCl}^+}$$



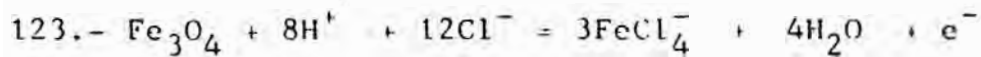
$$E_h = 0.75 - 0.1773 \text{PH} + 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.0591$$

$$\log a_{\text{FeCl}^+}$$



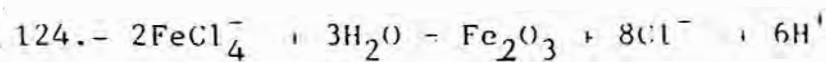
$$E_h = -0.442 - 0.118 \text{ PH} + 0.0591 \log a_{\text{FeCl}_4^-} - 0.118$$

$$\log P_{\text{HCl}}$$

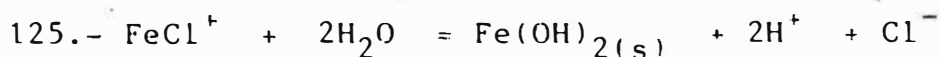


$$E_h = 0.347 + 0.472 \text{ PH} - 0.708 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.177$$

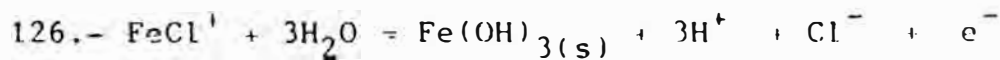
$$\log a_{\text{FeCl}_4^-}$$



$$\text{PH} = -0.237 + 1.333 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.333 \log a_{\text{FeCl}_4^-}$$

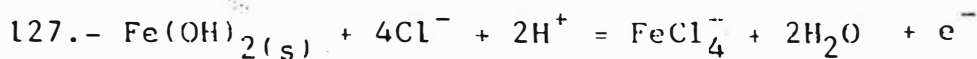


$$\text{PH} = 6.787 + 0.5 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.5 \log a_{\text{FeCl}^+}$$



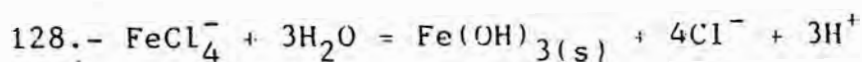
$$E_h = 1.06 - 0.1773 \text{ PH} + 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.0591$$

$$\log a_{\text{FeCl}^+}$$

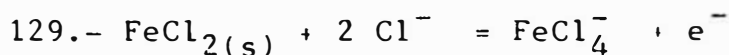


$$E_h = -0.0109 + 0.118 \text{ PH} - 0.236 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.0591$$

$$\log a_{\text{FeCl}_4^-}$$



$$\text{PH} = 1.510 + 1.333 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.333 \log a_{\text{FeCl}_4^-}$$



$$E_h = 0.302 - 0.118 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.059 \log a_{\text{FeCl}_4^-}$$

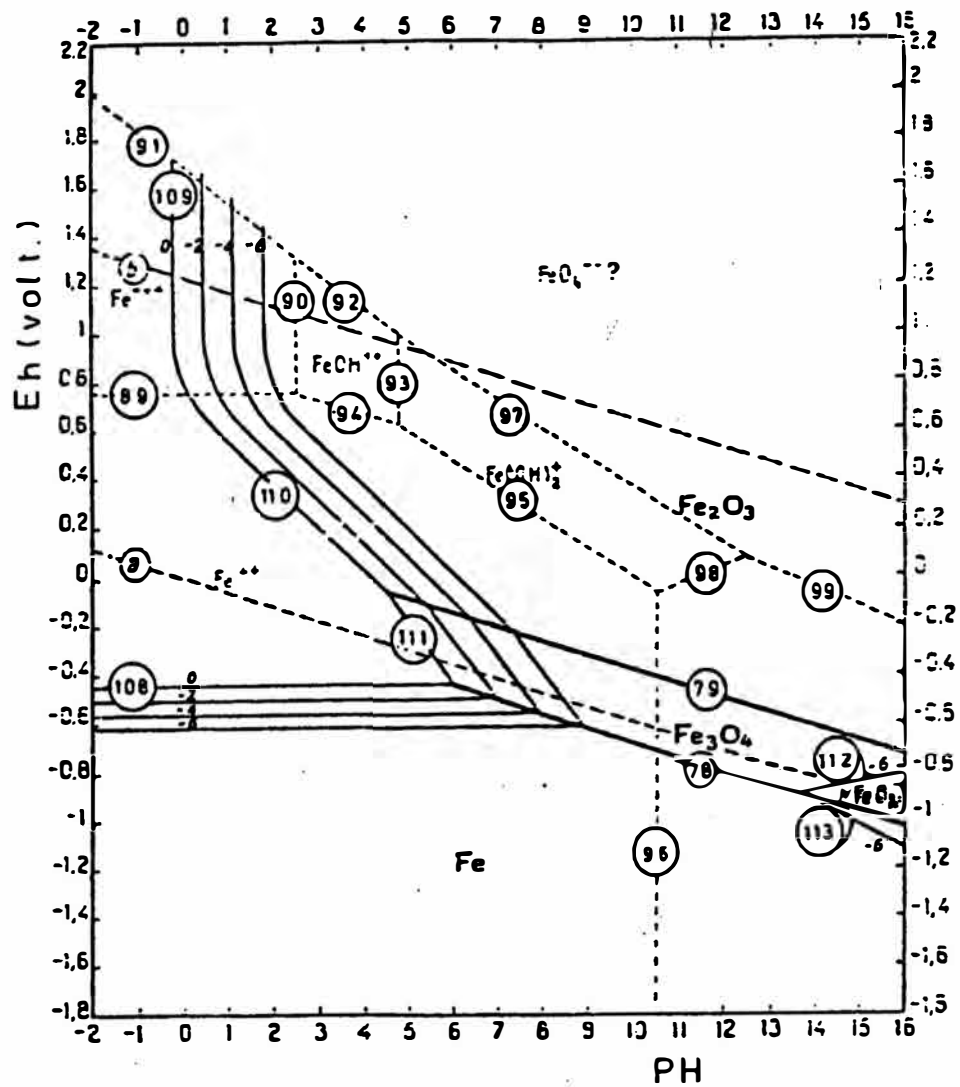


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Eh-pH PARA EL SISTEMA Fe-H₂O A 25°C (CONSIDERANDO COMO SUSTANCIAS SOLIDAS UNICAMENTE Fe, Fe₃O₄ Y Fe₂O₃). (Pourbaix M.- ref. 53).

FIGURA N°A-1

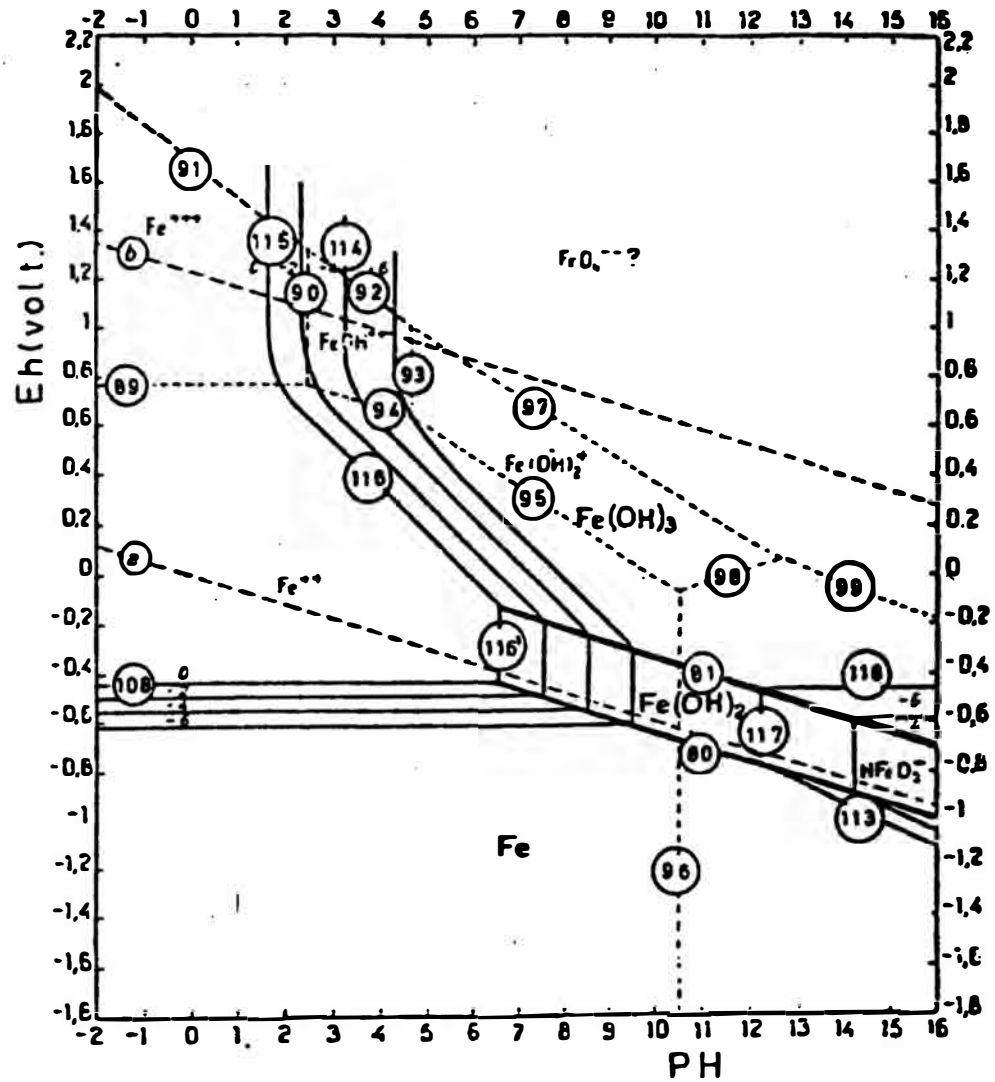


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Eh-pH PARA EL SISTEMA Fe-H₂O A 25°C (CONSIDERANDO COMO SUSTANCIAS SOLIDAS UNICAMENTE Fe, Fe(OH)₂ Y Fe(OH)₃ (Pourbaix M.- ref. N°53)

FIGURA N°A-2

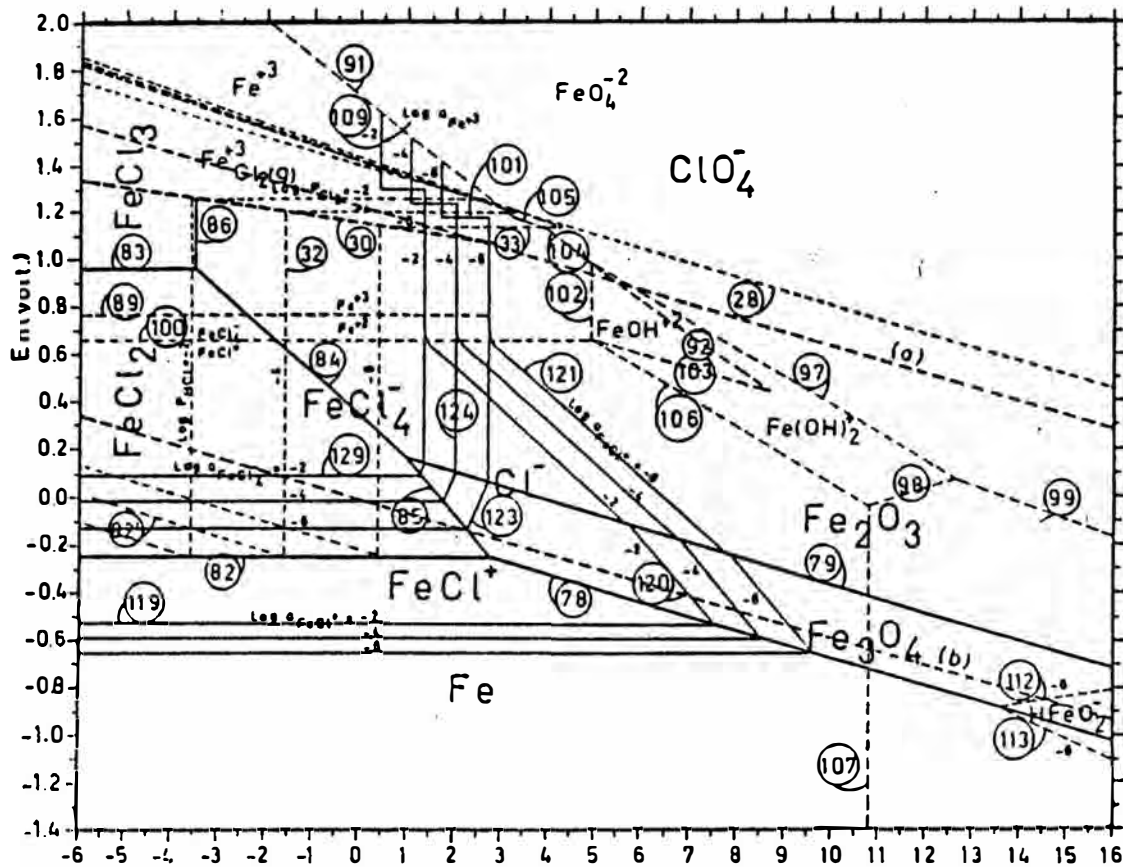


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Eh-PH PARA EL SISTEMA Fe-Cl⁻-H₂O, a 25°C y 1 atm. (a condiciones de actividad Cl⁻=5 m y considerando como sustancias sólidas únicamente: Fe, FeCl₂, FeCl₃, Fe₂O₃ y Fe₃O₄)

FIGURA A-3

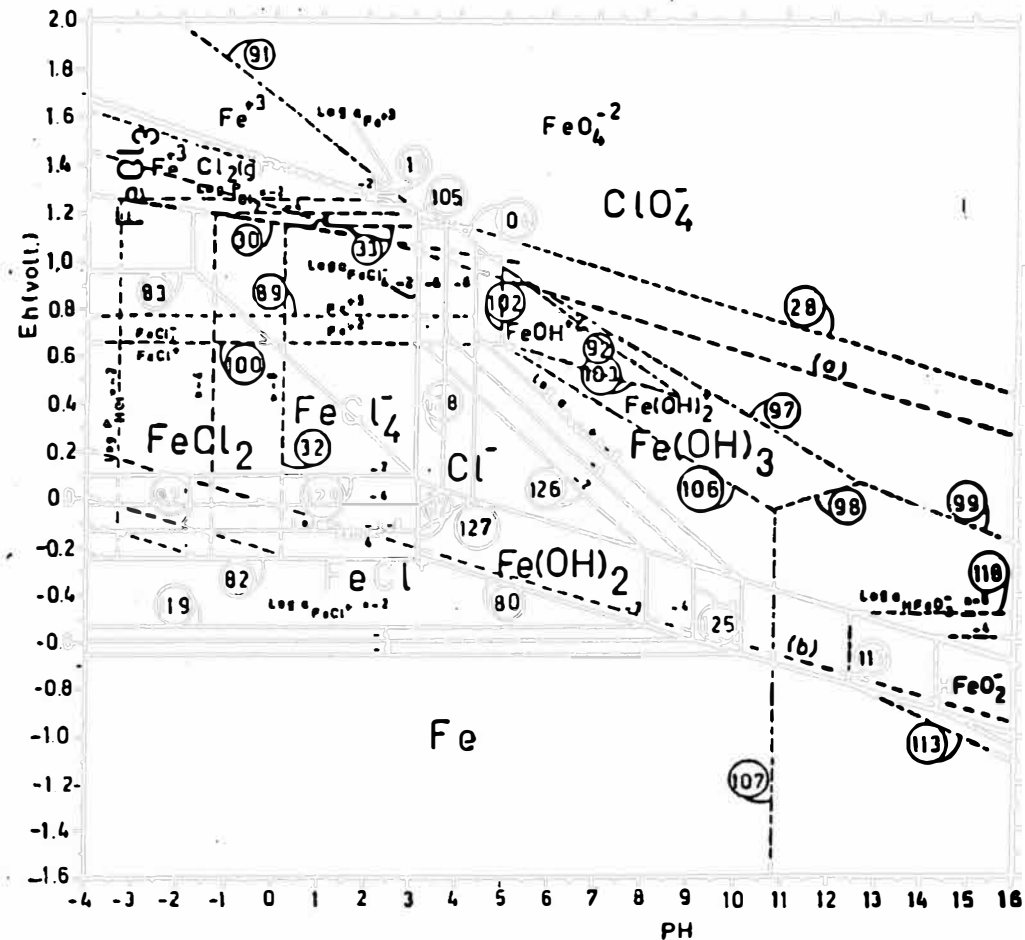


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Eh-PH PARA EL SISTEMA Fe-Cl⁻-H₂O a 25°C y 1 atm. (a condiciones de actividad del ión cloruro: 5m y considerando como sustancias sólidas únicamente: Fe, FeCl₂, FeCl₃, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃)

FIGURA A-4

ANEXO B

REACCIONES DE OXIDO-REDUCCION CONSIDERADOS PARA EL DISEÑO DE LOS DIAGRAMAS E_h -PH DE LOS SISTEMAS PLATA-CLORURO-AGUA Y PLOMO-CLORURO-AGUA

B.1 RELACIONES DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS

El potencial de oxidación-reducción o potencial redox (E_h) es la medida de la tendencia para una solución a ser oxidado o reducido. La oxidación y reducción son procesos básicamente eléctricos⁽⁶²⁾ el cual son fáciles de ser medido por un potencial eléctrico.

Todas las mediciones está referidos al electrodo standard de hidrógeno cuyo potencial es cero. (el potencial standard de hidrógeno igual a cero corresponde al gas hidrógeno a 25°C y 1 atm. de presión en equilibrio con una solución acuosa del ión hidrógeno, H^+ , de concentración 1 molal). La relación entre cualquier potencial-redox y el potencial de electrodo standard es dado por la ecuación de Nernst:

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln K \quad (B.1)$$

donde R es la constante de los gases (1.987 cal/mol-°K), T es la temperatura absoluta (°K), F es la constante de Faraday (23060 cal/mol-°K), n es el número de electrones involucrado en la reacción redox, y K es la constante de

equilibrio de reacción de semicelda, cuando se escribe - como una reacción de oxidación, E° está relacionado a la energía libre como:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G}{nF} \text{ ----- (B.2)}$$

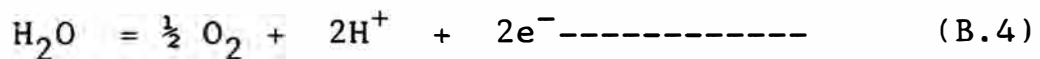
donde $\Delta G^{\circ} = u^{\circ} \text{ productos} - u^{\circ} \text{ reaccionantes}$, y u° es el potencial químico standard de las sustancias a la - concentración de $C = 1m$, $25^{\circ}C$ y 1 atm. de presión.

Para reacciones a $25^{\circ}C$

$$E_h = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} + \frac{0.059}{n} \text{ Log K ----- (B.3)}$$

Los límites de E_h cercano a la superficie del medio ambiente son las condiciones dentro del cual el agua es oxidado a gas oxígeno ó reducido a gas hidrógeno.

El límite superior, E_h , para el agua está definida por la reacción:



$$E^{\circ} = 1.23 \text{ volt.}$$

Por lo tanto, asumiendo la actividad del agua igual a la unidad:

$$E_h = 1.23 + \frac{0.059}{2} \text{ Log } [a_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{H^+}^2] \text{ --- (B.5)}$$

Si la presión parcial de oxígeno (o actividad) en el aire es considerado como 0.2 atm., tenemos:

$$E_h = 1.22 - 0.059 \text{ PH} \text{ -----} \quad (a)$$

El límite inferior, E_h , de la estabilidad del agua es definida por la reacción:



$$E^0 = 0.0 \text{ volt.}$$

$$E_h = 0.059 \text{ Log } a_{\text{H}^+} - \frac{0.059}{2} \text{ Log } a_{\text{H}_2} \quad (\text{B.7})$$

La máxima presión parcial posible de hidrógeno (o actividad) en la superficie terrestre es 1 atm., de modo que:

$$E_h = -0.059 \text{ PH} \text{ -----} \quad (b)$$

Los límites superior e inferior de la estabilidad del agua definida por las ecuaciones (a) y (b) están trazadas en todos los diagramas E_h -PH de la presente tesis.

La ecuación No. B.2 concerniente al potencial de electrodo standard de reacción de semicelda, escrita en la forma de oxidación es la que tendremos presente en todas las veces que necesitemos de ella. Esta forma de escribir las reacciones consistente con la literatura geológica es utilizado también por Garrels y Christ (1965),

no son idénticos a aquellos de IUPAC.

En las tablas No. B-1 y B-2 se presentan las sustancias consideradas y no consideradas para el diseño de diagramas E_h -PH de los sistemas: plata-cloruro-agua y plomo-cloruro-agua.

TABLA No. B - 1

SUSTANCIAS CONSIDERADAS Y NO CONSIDERADAS PARA EL DISEÑO DEL DIAGRAMA
 POTENCIAL-PH DEL SISTEMA PLATA-CLORURO-AGUA a 25°C
 (Pourbaix M. - ref. 53, Wendell L. ref. 68)

Substancia	No. de Oxidación	Substancia		potencial químico standard a 25°C (cal.)	Nombre, color y sistema de cristalización
		considerada	no considerada		
Sólida	0	Ag	-	0	plata, gris, incoloro.
	+ 0.5	-	Ag ₂ O	- ?	subóxido de plata
	+ 1.0	Ag ₂ O	-	- 2586	óxido argentoso, marrón, negro, cúbico.
	+ 1.0	-	Ag ₂ O hidrat.	12726	óxido hidratado o hidróxido AgOH, blanco.
	+ 1.0	AgCl	-	- 26224	cloruro de plata, gris-perla incoloro, cúbico.
	+ 2.0	Ag ₂ O	-	2600	óxido argentico, gris-negro, cúbico
	+ 3.0	Ag ₂ O ₃	-	20 800	sesquióxido de plata, ?, cúbico.
Disuelta	- 1.0	Cl ⁻	-	- 31350	ión cloruro, incoloro
	0	Cl ₂ aq.	-	1650	cloro disuelto
	+ 1.0	-	HClO	- 19110	ácido hipocloroso, incoloro
	+ 1.0	-	ClO ⁻	- 8900	ión hipoclorito, incoloro
	+ 1.0	Ag ⁺	-	18430	ión argentoso
	+ 1.0	AgCl ₄ ⁻³	-	- 114668	ión complejo-tetracloruro de plata
	+ 1.0	AgO ⁻	-	- 5490	ión argentita
Disuelta	+ 2.0	Ag ⁺²	-	64100	ión argentico
	+ 3.0	AgO ⁺	-	53900	ión argéntil
	+ 3.0	-	HClO ₂	70	ácido cloroso, incoloro
	+ 3.0	-	ClO ₂ ⁻	2740	ión clorito, incoloro
	+ 5.0	-	ClO ₃ ⁻	- 620	ión clorato, incoloro
	+ 7.0	ClO ₄ ⁻	-	- 2470	ión perclorato, incoloro
Caseosa	- 1.0	HCl	-	- 22769	cloruro de hidrógeno, incoloro.
	0	Cl ₂	-	0	cloro, verdoso-amarillo
	+ 1.0	-	Cl ₂ O	22400	monóxido de cloro ó anhídrido hipocloroso, marrón castaño
	+ 2.0	-	ClO	- ?	óxido de cloro
	+ 4.0	-	ClO ₂	29500	dioxido de cloro, naranja-amarillo
	+ 6.0	-	ClO ₃	-	trióxido de cloro, marrón
	+ 7.0	-	Cl ₂ O ₇	-	Heptaóxido de cloro ó anhídrido perclórico, incoloro
	+ 8.0	-	ClO ₄	-	tetróxido de cloro, incoloro.

TABLA B - 2

SUBSTANCIAS CONSIDERADAS Y NO CONSIDERADAS PARA EL DISEÑO DEL DIAGRAMA POTENCIAL.
 PH DEL SISTEMA PLOMO - CLORURO - AGUA, A 25°C.
 (Pourbaix M. - ref. 53, Wendell L. - ref. 68)

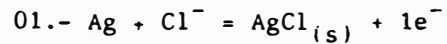
Substancia	No. de Oxidación	Substancia		Potencial químico standard a 25°C (eal.)	Nombre, color y sistema de cristalización.
		considerada	no considerada		
Sólida	0	Pb	-	0.0	plomo, gris, cúbico.
	+ 1.0	-	Pb ₂ O	-	sub óxido de plomo, negro amorfo.
	+ 1.0	PbCl ₂	-	- 75040	cloruro de plomo
	+ 2.0	PbO _{anhid.}	-	- 45250	óxido plumboso, rojo, tetragonal
	+ 2.0	-	Pb(OH) ₂	- 100 600	hidróxido de plomo
	+ 2.67	Pb ₃ O ₄	-	- 147 600	óxido plumbo-plumbico, rojo, tetragonal.
	+ 3.0	-	Pb ₂ O ₃	- 98 417	sesquióxido de plomo, amarillo-naranja, amorfo o tetragonal.
	+ 4.0	PbO ₂	-	- 52 340	dióxido de plomo, pardo, tetragonal.
Disueltos	+ 2.0	PbCl ₄ ⁻²	-	- 133 391	tetracloruro de plomo
	+ 2.0	Pb ⁺²	-	- 5810	ión plumboso, incoloro
	+ 2.0	-	PbOH ⁺	-	?
	+ 2.0	HPbO ₂ ⁻	-	- 81 000	ión biplumbito
	+ 2.0	-	PbO ₂ ⁻²	-	ión plumbito
	+ 4.0	Pb ⁺⁴	-	72 300	ión plumbico
	+ 4.0	-	HPbO ₃ ⁻	-	ión ácido metaplumbato
	+ 4.0	PbO ₃ ⁻²	-	- 66 340	ión metaplumbato
	+ 4.0	-	PbO ₄ ⁻⁴	- 67 421	ión ortoplumbato
	+ 4.0	-	PbCl ₅ ⁻	- 104 700	pentacloruro de plomo
Gaseoso	- 4.0	-	PbH ₄	-	hidruro
	- 2.0	PbH ₂	-	69 500	hidruro, incoloro

Nota: Los compuestos del sistema cloro-agua son idénticos al correspondiente sistema plata-cloruro-agua. (Ver tabla No. B-1 y Fig. No. 2.21)

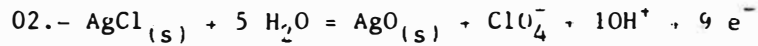
B.2 REACCIONES Y ECUACIONES DE EQUILIBRIO: SISTEMA Ag-Cl⁻

- H₂O

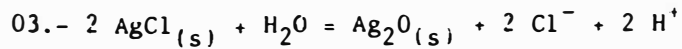
a) Dos Sustancias Sólidas



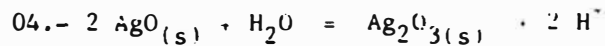
$$E_h = 0.22 - 0.059 \log a_{Cl^-}$$



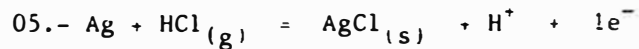
$$E_h = 1.49 + 0.0066 \log a_{ClO_4^-} - 0.0657 PH$$



$$PH = 16.08 + \log a_{Cl^-}$$

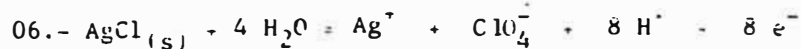


$$E_h = 1.57 - 0.0591 PH$$



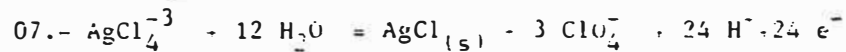
$$E_h = -0.15 - 0.059 PH - 0.059 \log P_{HCl(g)}$$

b) Una Sustancia sólida y una sustancia disuelta



$$E_h = 1.458 - 0.0591 PH + 0.0074 \log a_{Ag^+} + 0.0074$$

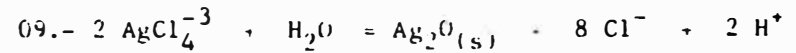
$$\log a_{ClO_4^-}$$



$$E_h = 1.37 - 0.0591 PH + 0.0074 \log a_{ClO_4^-} - 0.0025 \log a_{AgCl_4^{-3}}$$



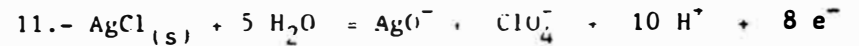
$$E_h = 1.27 + 0.0295 \log P_{Cl_2} - 0.0197 \log a_{AgCl_4^{-3}}$$



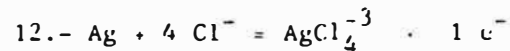
$$PH = 11.82 + 4 \log a_{Cl^-} - \log a_{AgCl_4^{-3}}$$



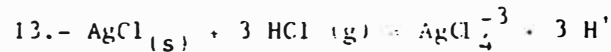
$$PH = 16.9 + 0.5 \log a_{AgO^-} + 0.5 \log a_{Cl^-}$$



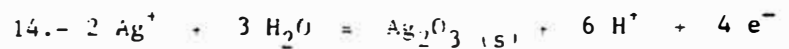
$$E_h = 1.63 + 0.0074 \log a_{AgO^-} + 0.0074 \log a_{ClO_4^-} - 0.074 PH$$



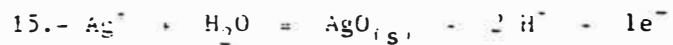
$$E_h = 0.474 + 0.0591 \log a_{AgCl_4^{-3}} - 0.236 \log a_{Cl^-}$$



$$PH = -4.87 + 0.333 \log a_{AgCl_4^{-3}} - \log P_{HCl(g)}$$



$$E_h = 1.67 - 0.0886 PH - 0.0295 \log a_{Ag^+}$$



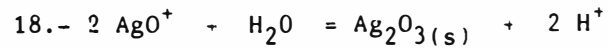
$$E_h = 1.77 - 0.0591 \log a_{Ag^+} - 0.118 PH$$



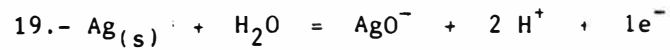
$$E_h = 0.96 - 0.0295 \text{PH} - 0.0295 \log a_{\text{AgO}^-}$$



$$E_h = 0.35 - 0.0591 \log a_{\text{AgO}^-}$$

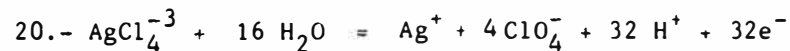


$$\text{PH} = -11.11 - \log a_{\text{AgO}^+}$$



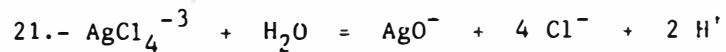
$$E_h = 2.22 - 0.118 \text{PH} + 0.0591 \log a_{\text{AgO}^-}$$

c) Dos Sustancias disueltas

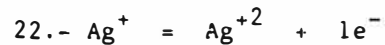


$$E_h = 1.395 - 0.0591 \text{PH} + 0.0074 \log a_{\text{ClO}_4^-} + 0.0018$$

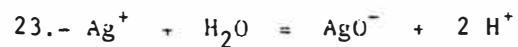
$$(\log a_{\text{Ag}^+} - \log a_{\text{AgCl}_4^{-3}}).$$



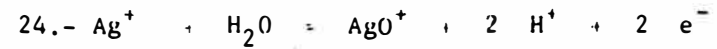
$$\text{PH} = 14.76 + 2 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.5 \log \frac{a_{\text{AgO}^-}}{a_{\text{AgCl}_4^{-3}}}$$



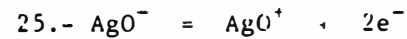
$$E_h = 1.98 + 0.0591 \log (a_{\text{Ag}^{+2}} / a_{\text{Ag}^+})$$



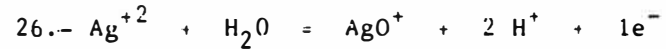
$$\text{PH} = 12.02 + 0.5 \log (a_{\text{AgO}^-} / a_{\text{Ag}^+})$$



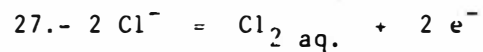
$$E_h = 2.0 - 0.0591 \text{PH} + 0.0295 \log (a_{\text{AgO}^+} / a_{\text{Ag}^+})$$



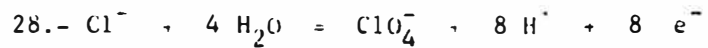
$$E_h = 1.287 + 0.0591 \log (a_{\text{AgO}^+} / a_{\text{AgO}^-})$$



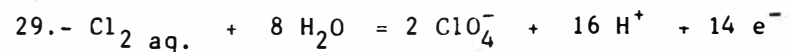
$$E_h = 2.02 - 0.118 \text{PH} + 0.0591 \log (a_{\text{AgO}^+} / a_{\text{Ag}^{+2}})$$



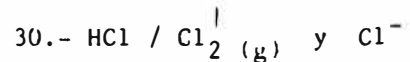
$$E_h = 1.395 - 0.0295 \log a_{\text{Cl}^-}$$



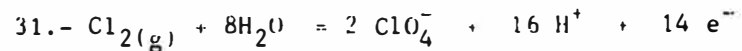
$$E_h = 1.389 - 0.0591 \text{PH} + 0.0074 \log (a_{\text{ClO}_4^-} / a_{\text{Cl}^-})$$



$$E_h = 1.38 - 0.0675 \text{PH} + 0.0042 \log a_{\text{ClO}_4^-}$$



$$E_h = 1.183 - 0.0295 \text{PH} - 0.0295 \log a_{\text{Cl}^-}$$



$$E_h = 1.389 - 0.0675 \text{PH} + 0.0042 \log (a_{\text{ClO}_4^-}^2 / P_{\text{Cl}_2 (\text{g})})$$



$$\text{PH} = -6.30 + \log a_{\text{Cl}^-} - \log P_{\text{HCl} (\text{g})}$$

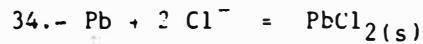


$$E_h = 1.359 - 0.0295 \log P_{\text{Cl}_{2(g)}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

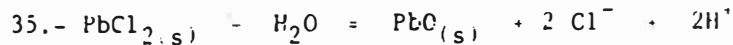
B.3 REACCIONES Y ECUACIONES DE EQUILIBRIO: SISTEMA

Pb - Cl⁻ - H₂O

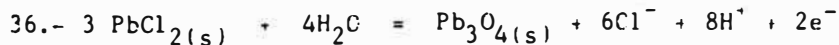
a) Dos sustancias sólidas



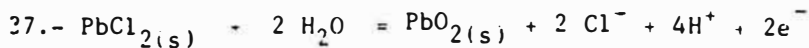
$$E_h = -0.27 - 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-}$$



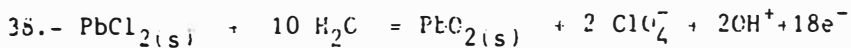
$$\text{PH} = 8.72 - \log a_{\text{Cl}^-}$$



$$E_h = 2.52 - 0.236 \text{PH} + 0.177 \log a_{\text{Cl}^-}$$



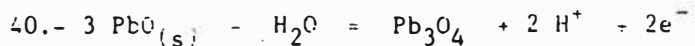
$$E_h = 1.59 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.118 \text{PH}$$



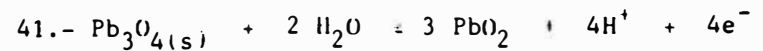
$$E_h = 1.408 - 0.0657 \text{PH} + 0.0066 \log a_{\text{ClO}_4^-}$$



$$E_h = 0.25 - 0.0591 \text{PH}$$



$$E_h = 0.97 - 0.0591 \text{PH}$$

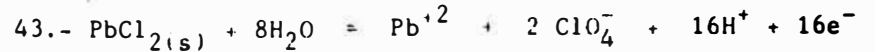


$$E_h = 1.13 - 0.0591 \text{PH}$$

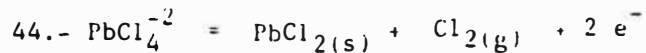


$$E_h = -0.64 - 0.059 \log P_{\text{HCl}(g)} - 0.059 \text{PH}$$

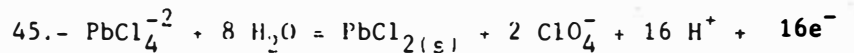
b) Una Sustancia sólida y una sustancia disuelta



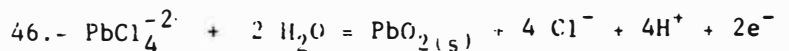
$$E_h = 1.403 - 0.0591 \text{PH} + 0.0037 \log \text{Pb}^{+2} + 0.0074 \log a_{\text{ClO}_4^-}$$



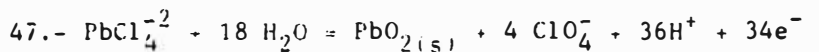
$$E_h = 1.26 + 0.0295 \log P_{\text{Cl}_{2(g)}} - 0.0295 \log a_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$



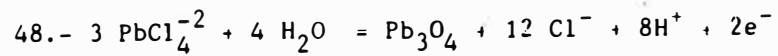
$$E_h = 1.37 - 0.059 \text{PH} + 0.0074 \log a_{\text{ClO}_4^-} - 0.0037 \log a_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$



$$E_h = 1.50 - 0.118 \text{PH} + 0.118 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.0295 \log a_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$

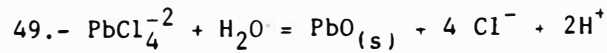


$$E_h = 1.392 - 0.0625 \text{PH} - 0.0069 \log a_{\text{ClO}_4^-} - 0.0017 \log a_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$

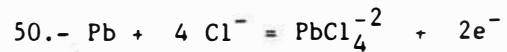


$$E_h = 2.24 - 0.236 \text{PH} + 0.354 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.088$$

$$\log a_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$



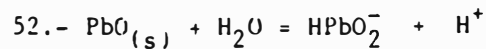
$$\text{PH} = 7.125 + 2 \log a_{\text{Cl}^-} - 0.5 \log a_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$



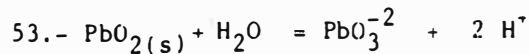
$$E_h = -0.17 - 0.118 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.0295 \log a_{\text{PbCl}_4^{-2}}$$



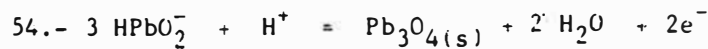
$$E_h = 0.702 - 0.088 \text{PH} + 0.0295 \log a_{\text{HPbO}_2^-}$$



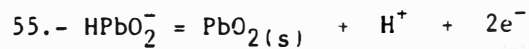
$$\text{PH} = 15.36 + \log a_{\text{HPbO}_2^-}$$



$$\text{PH} = 15.65 + 0.5 \log a_{\text{PbO}_3^{-2}}$$



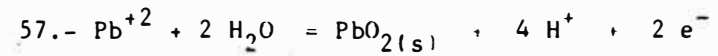
$$E_h = -0.39 + 0.0295 \text{PH} - 0.088 \log a_{\text{HPbO}_2^-}$$



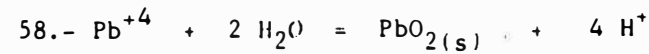
$$E_h = 0.62 - 0.0295 \text{PH} - 0.0295 \log a_{\text{HPbO}_2^-}$$



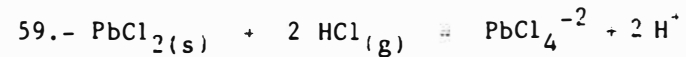
$$E_h = 2.513 - 0.147 \text{PH} + 0.044 \log a_{\text{PbO}_3^{-2}}$$



$$E_h = 1.45 - 0.118 \text{PH} - 0.0295 \log a_{\text{Pb}^{+2}}$$

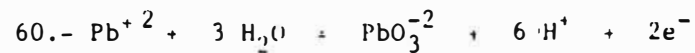


$$\text{PH} = -2.06 - 0.25 \log a_{\text{Pb}^{+4}}$$



$$\text{PH} = -4.7 + 0.5 \log a_{\text{PbCl}_4^{-2}} - \log P_{\text{HCl}(g)}$$

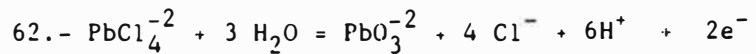
c) Dos sustancias disueltas



$$E_h = 2.37 - 0.177 \text{PH} + 0.0295 \log (a_{\text{PbO}_3^{-2}} / a_{\text{Pb}^{+2}})$$



$$E_h = 1.547 - 0.088 \text{PH} + 0.0295 \log (a_{\text{PbO}_3^{-2}} / a_{\text{HPbO}_2^-})$$



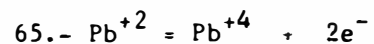
$$E_h = 2.42 - 0.177 \text{PH} + 0.118 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.0295 \log \left(\frac{a_{\text{PbO}_3^{-2}}}{a_{\text{PbCl}_4^{-2}}} \right)$$



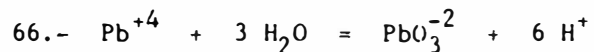
$$\text{PH} = 9.87 + 0.333 \log (a_{\text{HPbO}_2^-} / a_{\text{PbCl}_4^{-2}}) + 1.333 \log a_{\text{Cl}^-}$$



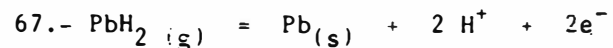
$$E_h = 1.446 - 0.066 \text{PH} + 0.0069 \log a_{\text{ClO}_4^-} + 0.0017 \log \left(\frac{a_{\text{PbO}_3^{-2}}}{a_{\text{PbCl}_4^{-2}}} \right)$$



$$E_h = 1.694 + 0.0295 \log (a_{\text{Pb}^{+4}} / a_{\text{Pb}^{+2}})$$



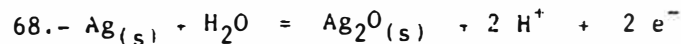
$$\text{PH} = 3.84 + 0.167 \log (a_{\text{PbO}_3^{-2}} / a_{\text{Pb}^{+4}})$$



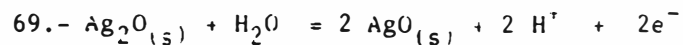
$$E_h = -1.507 - 0.0591 \text{PH} - 0.0295 \log P_{\text{PbH}_2(\text{g})}$$

B.4 REACCIONES Y ECUACIONES ADICIONALES PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LOS DIAGRAMAS POTENCIAL PH DE LOS SISTEMAS PLATA-AGUA, y PLOMO-AGUA A 25°C. (Pourbaix M. ref. 53)

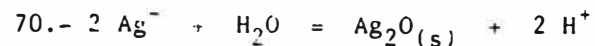
a) Sistema plata-agua



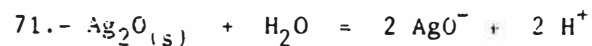
$$E_h = 1.173 - 0.0591 \text{PH}$$



$$E_h = 1.398 - 0.059 \text{PH}$$



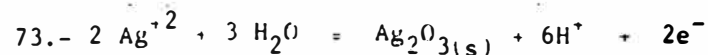
$$\text{PH} = 6.33 - \log a_{\text{Ag}^{-}}$$



$$\text{PH} = 17.72 + \log a_{\text{AgO}^{-}}$$

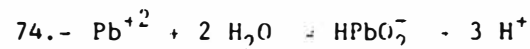


$$E_h = 0.799 + 0.0591 \log a_{\text{Ag}^{+}}$$

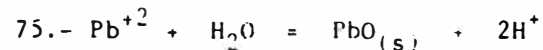


$$E_h = 1.36 - 0.1773 \text{PH} - 0.0591 \log a_{\text{Ag}^{+2}}$$

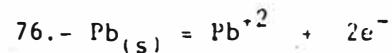
b) Sistema plomo-agua



$$\text{PH} = 9.34 + 0.333 \log (a_{\text{HPbO}_2^{-}} / a_{\text{Pb}^{+2}})$$



$$\text{PH} = 6.325 - 0.5 \log a_{\text{Pb}^{+2}}$$



$$E_h = -0.126 + 0.0295 \log a_{\text{Pb}^{+2}}$$



$$E_h = 2.094 - 0.236 \text{PH} - 0.088 \log a_{\text{Pb}^{+2}}$$

ANEXO C

3.4.- SINTESIS DE LA EVALUACION ECONOMICA DEL PROYECTO DE INSTALACION DE UNA PLANTA SEMI-INDUSTRIAL DE CLORURACION.

En esta sección se analizará en forma somera el aspecto de la evaluación económica de la factibilidad de instalar una planta piloto de recuperación de plata y elementos asociados (cobre y bismuto) a partir de materiales marginales.

Como se menciona arriba el hecho de aplicar el proceso de la cloruración a materiales ya tratados elimina los costos de la explotación minera, más no así los estudios metalúrgicos tales como la caracterización físico química, pruebas de lixiviación, recuperación de valores a partir de las soluciones, regeneración del medio lixivante, etc. Para analizar estos aspectos económicos del proyecto con la mayor objetividad posible, tomaremos en consideración los datos concernientes a la planta piloto de lixiviación clorurante de Cerro de Pasco (propiedad de CENTROMIN PERU S.A), realizando las estimaciones correspondientes para una proyección a nivel semi-industrial.

Para tal efecto se tiene los resultados a nivel de planta piloto para un tiempo efectivo de 14 meses de operación, (**) realizándose los cálculos de las extracciones

para los tres elementos de valor económico principales:
plata, cobre y bismuto. (1)

CUADRO DE EXTRACCIONES A NIVEL DE PLANTA PILOTO

VALOR METALICO	% EXTRACCION	PESO (Kg)	EXTRACCION PROMEDIO (% / mes)	PRODUCCION PROMEDIO (Kg / mes)
plata	20.2	693.74	1.44	49.5
cobre	50.9 *	36760.0	3.69	2625.7
bismuto	29.5	1852.6	2.10	132.3

producción de cemento: 68200 Kg (Total)

(*) 19.8 % adicionales por la previa lixiviación ácida
(con H_2SO_4).

(**) por el método heap-leaching en una pila de 31400 TM
de características: altura = 9 m, área superficial = $600m^2$,
granulometria 90 % - 10 mallas

LEY DEL MINERAL (Cabeza a lixiviación clorurante)

Presenta el siguiente análisis químico: % (* oz/tc)

<u>Ag</u> *	<u>Cu</u>	<u>Bi</u>
3.5	0.23	0.02

VALOR ESTIMADO DE LA PRODUCCION METALICA

Se muestra en el siguiente cuadro:

VALOR METALICO	EXTRACCION %	RATE DE EXTRACCION (% / mes)	PESO EXTRAIDO (lb)
plata	20.2	1.44	22304.24 (*)
cobre	50.9	3.69	81055.80
bismuto	29.5	2.10	4084.98

(*) oz troy (1 oz troy = 31.103 gr)

Se determinará el total de onzas equivalentes de plata con siderando los siguientes precios:

plata : 6.34 \$/onza
 cobre : 1.1 \$/libra
 bismuto: 1.8 \$/libra

tenemos:

Valor metálico	oz de Ag equivalentes	contribución económica, %
Plata	22304.24	59.4
Cobre $81055.8 \times \frac{1.1}{6.34} =$	14063.17	37.5
bismuto $4084.9 \times \frac{1.8}{6.34} =$	<u>1159.77</u> 37527.18	<u>3.1</u> 100

CONSUMO DE REACTIVOS

El consumo de reactivos se muestra en el siguiente cuadro:

REACTIVO	PESO (Kg)	CONSUMO	
		Kg/tc mineral	Kg/oz de Ag Equiv.
NaCl	526000	15.2	14.02
H ₂ SO ₄	5000	0.3 (**)	0.28
chatarra de fierro.	153000	-	4.07

(**) considerando la variación del grado de acidez del material.

COSTOS DE PRODUCCION

De acuerdo al cuadro anterior y los respectivos precios de los insumos, se tiene los siguiente:

REACTIVO	\$/oz de Ag Equiv.	distribución %
NaCl : 14.02 x 0.064 \$/Kg	0.897	75.3
H ₂ SO ₄ : 0.28 x 0.024	0.007	0.58
chatarra de fierro 4.07 x 0.07	0.285	23.95
Total:	1.19	100

Los costos debido a otros rubros, así como su distribución porcentual se muestra en el siguiente cuadro:

Descripción	costo operativo (\$)	distribucion (%)
Insumos:	46012	42
serv./manten.:	10955	10
labor:	35056	32
fund./refinac./D.P. D.L. 33:	<u>17528</u>	<u>16</u>
COSTO TOTAL:	109551(promedio)	100
Valor FOB	<u>240380</u>	
Contribución:	30829	

Luego el costo total por onza equivalente de plata se rá:

$$\frac{109551}{37527.18} = 2.92 \$ / \text{oz de Ag Equiv.}$$

Esta cantidad involucra un amplio margen de utilidad, convirtiendo así al proceso atractivo, más aún considerando que una operación a mayor escala dicho monto deberá ser menor, por cuanto los costos operativos unitarios tentativamente debe disminuir, por ejemplo: de acuerdo al cuadro anterior el monto expresado por el item labor representa el 32 % del costo total, el cual es bastante elevado por cuanto en una operación normal de lixiviación en pilas ó en "dumps" dicho monto bordea en promedio el 10 %.

ESTIMACIONES PARA UNA PROYECCION A NIVEL SEMI-INDUSTRIAL

De acuerdo a los resultados obtenidos a nivel piloto una recuperación del 20 % del contenido de plata en el mineral es posible.

Considerando que los stocks actuales de mineral marginal en Cerro de Pasco asciende a aproximadamente - - - 33'660,000 toneladas cortas secas con una ley promedio de 3.5 oz/tcs, se infiere un contenido de 120 millones de onzas de plata metálica. Aplicando un tratamiento escalonado que en una primera etapa podría comprender 800,000 tcs y posteriormente el doble es posible la recuperación para la primera etapa:

$800,000 \text{ tc} \times 3.5 \text{ oz/tcs} \times 0.20 = 560,000 \text{ onzas de plata}$
Considerando que el precio es de \$ 6.34 / oz de Ag (octubre 1989) y el respectivo costo calculado anteriormente, se tiene:

$$560,000 (6.34 - 2.92) = 1'915,200 \text{ \$ USA}$$

Esta cantidad trasluce lo atractivo que es el proyecto resultado de implementar una operación semiindustrial como primer paso, sin considerar aún los ingresos por otros elementos tal como el cobre que representa el 37.5 % como contribución en las onzas de plata equivalente.

EVALUACION ECONOMICA PRELIMINAR

La evaluación económica preliminar para el proyecto

de instalar una planta semi-industrial de cloruración de plata, contempla lo siguiente:

- el tratamiento de 800,000 tcs de mineral marginal (pirita)
- puesta en operación de la mina de sal de "San Blas" (situado en el distrito de Ondores, provincia de Junín)
- consideraciones metalúrgicas:
 - 1o. recuperación de plata: 17.8 %
 - 2o. peso total del cemento: 900 tcs
 - 3o. ley del cemento Ag: 554 oz/tcs, Cu: 54 %

Como se observara se considera la alternativa de aprovechar la sal de mina con los consiguientes costos que implicará su puesta en operación explotación y transporte, antes que la compra directa de la empresa EMSAL.

1o.- Inversiones

Las inversiones se han dividido de la siguiente manera:

a) Lixiviación-cementación	\$ 887,000
b) desarrollo de la mina San Blás	<u>985,000</u>
Inversion depreciable:	1'872,000
c) capital de trabajo	<u>99,000</u>
Inversión total:	\$ 1'971,000

a) Inversiones en la etapa de lixiviación-cementación

Cuentas generales:	\$ 56,314
Lixiviación de pilas:	112,628
Celdas de precipitación:	30,973
Poza de lixiviante:	28,157
Sedimentación y secado:	26,749
Instalaciones mecánicas:	177,390
" eléctricas:	106,997
Poza de reserva:	159,088
Obras complementarias:	46,511
Imprevistos (20 %)	<u>142,193</u>
Inversión total:	887,000

b) Inversión en desarrollo de mina "San Blás"

DESBROCE DE TAJO (413,100 m ³):	\$ 704,751
Equipos auxiliares:	83,160
Administración (10 %):	78,791
Imprevistos (15 %):	<u>118,298</u>
Inversión total:	985,000

c) Capital de trabajo

Se considera un stock de sal y chatarra de Fe, para un mes de labor:

sal 3250 TM x 26 \$/TM	\$ 84700
chatarra de Fe	<u>14300</u>
	99000

2o.- Costos de operación.

El costo operativo es el siguiente:

sal (15 Kg/tc x 800,000 x 0.026 \$/Kg):	\$ 312,000
chatarra (4.5 Kg/oz de Ag equiv. x 586,000 x 0.07):	184,500
H ₂ SO ₄ (0.28 x 586,000 x 0.024):	3,900
servicio/mantenimiento:	70,000
labor:	72,000
energía:	12,000
impuestos (5 %):	<u>34,000</u>
	688,400

Costos indirectos:

Administración, distribuidos La Oroya-

Lima: 261,243

Total: 949,643

Costo por tcs de cemento: 1,055 \$/tcs
cemento

3o.- Ingresos

La producción estimada sería de 900 tcs de cemento con leyes promedio de Ag: 554 oz/tcs, Cu: 54 %. Considerando precios de 6.34 \$/oz de plata, y 1.1 \$/libra de cobre, tenemos:

Valor de 1 tcs de cemento:

$554 \times 6.34 + 2000 \times 0.54 \times 1.1 = 4700$ \$ US/tcs cemento
que representa un ingreso anual de :

$4700 \times 900 = 4'230,000$ \$ US

EVALUACION ECONOMICA

Para efectos de la evaluación económica se considera la depreciación de la inversión en 5 años y el impuesto a la renta de 55 %.

A continuación se presenta el cuadro de la evaluación económica:

DESCRIPCION	A Ñ O S					
	0	1	2	3	4	5
Inversión	1872					
Ingresos	-	4230	4230	4230	4230	4230
Costo operativo	-	950	950	950	950	950
Renta bruta	-	3280	3280	3280	3280	3280
Depreciación	-	374	374	374	374	374
Renta neta	-	2906	2906	2906	2906	2906
C.M.,S.S., INGEMMET (11 % R.N.)	-	320	320	320	320	320
Utilidad imponible	-	2586	2586	2586	2586	2586
impuesto a la renta (55 % U.I.)	-	1422	1422	1422	1422	1422
Flujo de fondos:						
Utilidad neta	-	1164	1164	1164	1164	1164
Depreciación:	-	374	374	374	374	374
Comunidad minera (6 % R.N.)	-	175	175	175	175	175
Capital de trabajo	-	-99	-	-	-	-
Fondos netos disponibles (FND)	1872	1614	1713	1713	1713	1713

Los índices económicos VAN y TIR se calculan a manera de evaluación general del proyecto. El valor actual Neto (VAN) se calcula con la fórmula conocida:

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{B_t - C_t}{(1 + r_t)^t} \quad (C.1)$$

donde:

B_t = beneficios generados durante el período: t (año t)

C_t = costos exigidos durante el período: t (año t)

r_t = tasa de actualización, correspondiente al período: t

n = número de períodos en el horizonte del proyecto o

también es posible utilizar una derivación mostrada en la siguiente fórmula:

$$VAN(r) = \sum_{t=1}^n \frac{FND}{(1 + r)^t} - I_0 \quad (C.2)$$

donde:

FND = fondos netos disponibles de la evaluación económica.

I_0 = Inversión inicial.

r = tasa de actualización

n = horizonte del proyecto

Considerando una tasa de actualización de 15 %, de acuerdo al cuadro de la evaluación económica y aplicando la relación No. C.2, tenemos:

$$VAN(15\%) = 3'784,154 \text{ \$ US}$$

CALCULO DE LA TASA INTERNA DE RETORNO

Denominado tambien tasa interna de recuperación, se define como aquella tasa de descuento para lo cual el VAN resulta igual a cero. Su cálculo es generalmente por tanteos, ensayando sucesivas tasas de descuento, que aproximan el valor del VAN cada vez más a cero; la interpolación y extrapolación de valores del VAN puede ayudar a acercarse más rapidamente al verdadero valor de TIR. De acuerdo a la figura No. D.1 el valor hallado fue:

$$\text{TIR} = 85 \%$$

Periodo de recuperación de la inversión (PRI)

Llamado tambien período de repago (PR), este índice económico nos muestra el tiempo necesario (en años); para recuperar la inversión del proyecto. Se determina por la siguiente relación:

$$\text{PRI} = \frac{\text{I}}{\text{FND}} \text{ (Inversión total) } \text{-----} \text{ (C.3)}$$

(promedio)

el valor hallado fue:

$$\text{PRI} = 1.1 \text{ años.}$$

El valor de la rentabilidad total de proyecto reflejado por el índice económico TIR, así como los índices VAN, PRI demuestran la alta rentabilidad del proyecto el cual se corrobora por el siguiente análisis de sensibilidad:

ANALISIS DE LA SENSIBILIDAD DEL PROYECTO.

El resultado del tratamiento por el proceso de cloruración de 800,000 tcs de mineral marginal por año, con leyes de Ag: 3.5 oz/tcs, y Cu: aproximadamente 0.20 % , es la producción de un cemento valioso: 900 tcs por año con leyes Ag: 554 oz/tcs y Cu: 54 % los cuales representan las recuperaciones para plata y cobre en el orden de: 17.8 % y 30 % respectivamente.

Considerando las variaciones negativas para los precios de la plata y el cobre en el orden de -10 y -20 % y de igual magnitud para las recuperaciones metalúrgicas , los efectos que producen dichas variaciones en los índices económicos se muestran a continuación:

a) variacion del precio de Ag y Cu	PRI (años)	TIR (%)	VAN (15 %) (\$ US)
- 10 %	1.25	73.6	3'129,000
- 20 %	1.44	62.3	2'474,400
b) variación de la recuperación me talúrgica			
- 10 %	1.25	73.6	3'121,270
- 20 %	1.44	62.2	2'468,275
c) variación simul tánea de (a) y (b)			
- 10 %	1.42	63.4	2'530,700
- 20 %	1.90	43.4	1'424,070

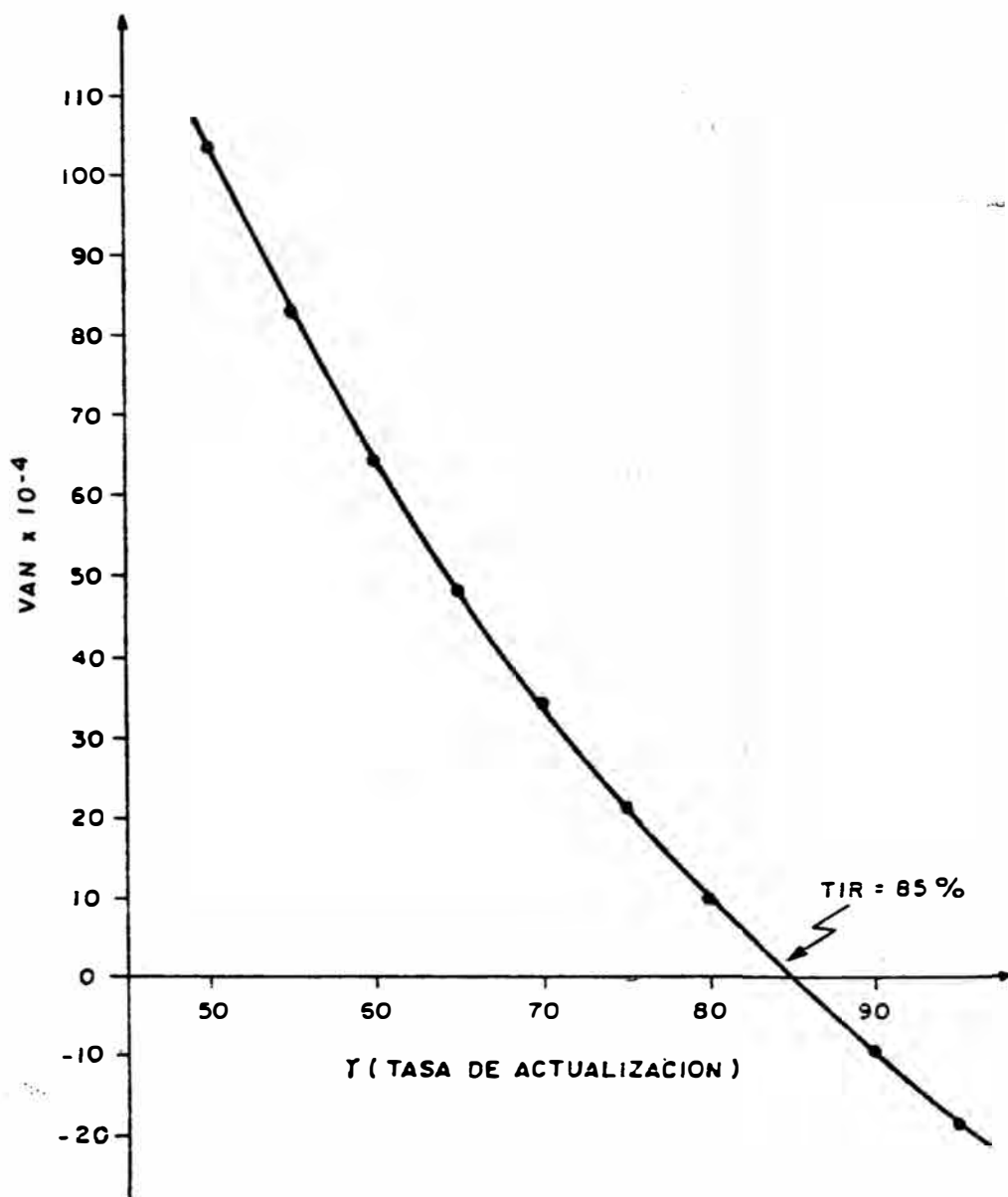


DIAGRAMA DE VALORES DE VAN vs. LA TASA DE ACTUALIZACION
PARA LA DETERMINACION DEL TIR.

FIGURA N° C.1

ANEXO D

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DE IONES INDIVIDUALMENTE POR MEDIO DE LOS NUMEROS DE HIDRATACION

Para tal efecto consideraremos como ejemplo, las condiciones mediante la cual se realizó la prueba experimental No. II-9 (Tabla No. 4.36 Cap. IV, ítem 4.3.7), es decir, la cloruración bajo el sistema NaCl/HCl

Las condiciones son:

$$\text{NaCl} = 260 \text{ gr/lt} = 5.37 \text{ m}$$

$$\text{HCl} = 30 \text{ gr/lt} = 1.0 \text{ m}$$

Las concentraciones expresadas en unidades molales se determinó anteriormente (Capítulo IV, ítem 4.3.4-a). Nuestro objetivo es determinar las actividades individuales de los iones Cl^- y H^+ , donde:

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot m_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} (m_{\text{NaCl}} + m_{\text{HCl}}) \text{ ----- (D.1)}$$

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{HCl}} \text{ ----- (D.2)}$$

Observando las relaciones D.1 y D.2 nuestro problema se centra en determinar los valores de los coeficientes de actividad de los iones Cl^- y H^+ .

De acuerdo a las relaciones No. 2.62 y 2.63 - Ver capítulo II, ítem 2.2.8 - designando a los electrolitos HCl y NaCl como 12 y 32 respectivamente, tenemos:

$$\text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-} = Y_{12} \text{Log } \gamma_{12}^+ + Y_{32} \text{Log } \gamma_{32}^+ - 0.00782 \text{ h.m. } \emptyset \text{ (D.3)}$$

$$\text{Log } \gamma_{\text{H}^+} = 2 \text{ Log } \gamma_{12}^+ - \text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-} \text{ ----- (D.4)}$$

donde $m = m_{12} + m_{32} = 1 + 5.37 = 6.37$

$$Y_{12} = \frac{m_{12}}{m} = 0.157, \quad Y_{32} = 1 - Y_{12} = 0.843$$

$$h = 0.157 h_{12} + 0.843 h_{32}$$

Los valores del número de hidratación (h_{12} y h_{32}), se obtienen de la figura No. D-2 y D-3, donde:

$$h_{12} = 3.0 \quad \text{y} \quad h_{32} = 2.83$$

luego: $h = 0.157 \times 3 + 0.843 \times 2.83 = 2.856$

Los valores de $\text{Log } \gamma_{12}^+$ y $\text{Log } \gamma_{32}^+$ se determina por las relaciones correspondientes a sistemas de sales multicomponentes, y según el sistema NaCl/HCl, tenemos el caso de 2 cationes y 1 anión, los cuales están designados como:

$$\text{H}^+ = 1, \quad \text{Na}^+ = 3, \quad \text{y} \quad \text{Cl}^- = 2$$

luego es posible solo 3 combinaciones . Considerando las relaciones 2.47 y 2.48 (Capítulo II, ítem 2.2.7):

$$\text{Log } \gamma_{12}^+ = 0.5 X_1 \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} + Y_2 \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} + X_3 \text{Log } \gamma_{32}^{\circ}$$

$$\text{Log } \gamma_{32}^+ = 0.5 [X_1 \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} + Y_2 \text{Log } \gamma_{32}^{\circ} + X_3 \text{Log } \gamma_{32}^{\circ}]$$

donde: $X_1 = \frac{0.5 [1 \times (+1)^2]}{0.5 [1 \times (+1)^2 + 5.37 (+1)^2]} = 0.157$

$$X_3 = 1 - 0.157 = 0.843$$

$$Y_2 = \frac{0.5 [1 \times (-1)^2 + 5.37 (-1)^2]}{0.5 \quad 1 \times (-1)^2 + 5.37 (-1)^2} = 1.0$$

Luego:

$$\begin{aligned} \text{Log } \gamma_{12}^{\pm} &= 0.5 [0.157 \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} + \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} + 0.843 \text{Log } \gamma_{32}^{\circ}] \\ &= 0.4215 \text{Log } \gamma_{32}^{\circ} = 0.5785 \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} \quad \text{-----} \quad \text{(D.5)} \end{aligned}$$

$$\text{y Log } \gamma_{32}^{\pm} = 0.0785 \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} + 0.9215 \text{Log } \gamma_{32}^{\circ} \quad \text{-----} \quad \text{(D.6)}$$

La determinación de γ_{12}° y γ_{32}° corresponden a electrolitos individuales puro en solución acuosa, a la fuerza iónica, I, del medio, es decir:

$$\text{para: } I = 0.5 [1 \times (+1)^2 + 5.37 (+1)^2 + 1 \times (-1)^2 + 5.37 (-1)^2] = 6.37 \text{ m.}$$

Lo calculamos por medio de la relación de Bromley - ecuación No. 2.36, Capítulo II, ítem 2.2.7 - (como una aproximación):

$$\text{Log } \gamma_{12}^{\circ} = \frac{-0.511 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6 B_{12}) \cdot I}{(1 + 1.5 I)^2} + B_{12} \cdot I \quad \text{-----} \quad \text{(D.7)}$$

donde $Z_+ \cdot Z_- = 1$

y de manera análoga para γ_{32}° , donde $B_{12} = 0.1433$ y $B_{32} = 0.0574$ (Tabla No. 2.5, Capítulo II, ítem 2.2.8)

desarrollando la ecuación D-7, tenemos que:

$$\begin{aligned} \text{Log } \gamma_{12}^{\circ} &= 0.5551 \\ \text{Log } \gamma_{32}^{\circ} &= 0.00504 \end{aligned}$$

reemplazando en la ecuación D.5 y D.6:

$$\text{Log } \gamma_{12}^{\pm} = 0.3232, \quad \gamma_{12}^{\pm} = 2.104$$

$$\text{Log } \gamma_{32}^{\pm} = 0.04823, \quad \gamma_{32}^{\pm} = 1.1174$$

Luego para poder aplicar la relación No. D.3 y D.4, debe mos realizar el cálculo de ϕ (coeficiente osmótico).

Por la relación No. 2.71 (Capítulo II, ítem 2.2.8)

$$\phi = 1 + Y_{12} \text{Ln } \gamma_{12}^{\pm} + Y_{32} \text{Ln } \gamma_{32}^{\pm} - \frac{1}{m_{12} + m_{32}} (A_{12} + A_{32}) \quad \text{D.8}$$

$$\text{donde: } A_{12} = \int_0^{m_{12}} \text{Ln } \gamma_{12}^{\pm} \cdot dm_{12} \quad \text{D.9}$$

$$A_{32} = \int_0^{m_{32}} \text{Ln } \gamma_{32}^{\pm} \cdot dm_{32} \quad \text{D.10}$$

A_{12} y A_{32} puede ser determinado en forma gráfica, trazando en el eje Y, los valores de $\text{Ln } \gamma^{\pm}$ de una sal en particular correspondiente a cada variación de su concentra ción (la concentración molal se trazará en el eje X).

En la Tabla No. D.1, se muestra los cálculos correspon dientes:

TABLA No. D-1

CALCULOS PARA LA DETERMINACION GRAFICA DE ϕ

HCl m_{12}	NaCl m_{32}	γ_{12}^{\pm}	γ_{32}^{\pm}	$\ln \gamma_{12}^{\pm}$	$\ln \gamma_{32}^{\pm}$
1.0	~ 0		0.7312		- 0.3131
1.0	1		0.7444		- 0.2952
1.0	2		0.7969		- 0.2270
1.0	3		0.8712		- 0.1379
1.0	4		0.9632		- 0.0375
1.0	5		1.0725		0.070
1.0	5.37		1.1175		0.111
~ 0	5.37	1.5481		0.4370	
0.2	5.37	1.6456		0.4981	
0.4	5.37	1.7497		0.5594	
0.6	5.37	1.8606		0.6209	
0.8	5.37	1.9790		0.6826	
1.0	5.37	2.1025		0.7431	

De la figura No. D-1, se determina los valores de A_{12} y A_{32} . donde $A_{12}=0.5900$ y $A_{32}= - 0.7853$

reemplazando en la ecuación No. D.8, tenemos:

$$\phi = 1 + 0.157 \ln (2.104) + 0.843 \ln (1.1174) - \frac{1}{6.37} (0.59 -$$

$$0.785)$$

$$\phi = 1.2409$$

Aplicando la ecuación D.3 y D.4:

$$\text{Log } \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.157 \text{ Log}(2.104) + 0.843 \text{ Log}(1.1174) - 0.00782 \times 2.856 \times 6.37 \times 1.2409 = -0.0852$$

$$\text{Log } \gamma_{\text{H}^+} = 2 \text{ Log}(2.104) - (-0.0852) = 0.731$$

$$\text{luego: } \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.822 \quad \text{y} \quad \gamma_{\text{H}^+} = 5.38$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0.822 \times 6.37 = 5.24$$

$$a_{\text{H}^+} = 5.38 \times 1 = 5.38$$

DETERMINACION GRAFICA DE LOS NUMEROS DE HIDRATACION (h)

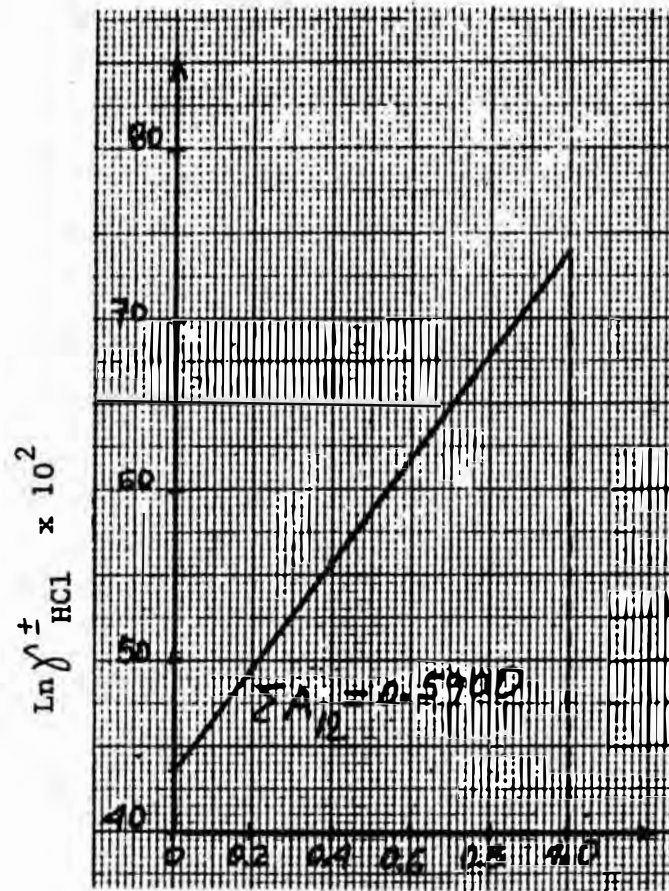
En las figuras No. D.2 y D.3, se muestra la variación del número de hidratación (h) para los electrolitos: NaCl, CaCl₂, NaClO₄ y HCl con respecto a su concentración molal (m).

Para el diseño se utilizó la siguiente relación⁽³⁵⁾

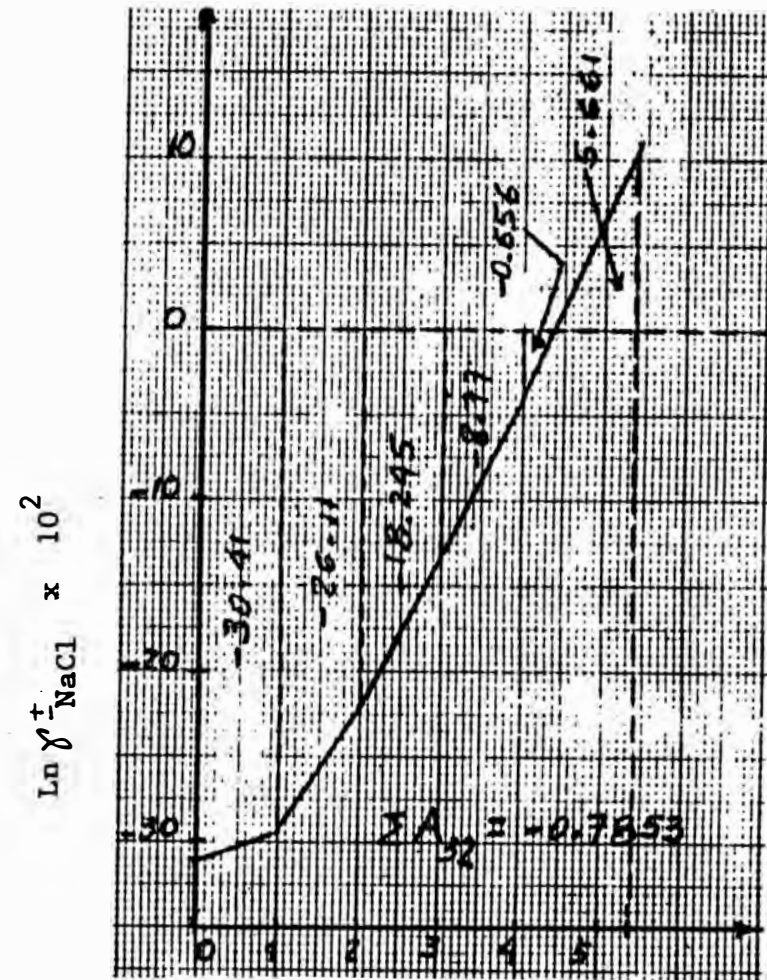
$$h = \frac{55.51}{m} + v \left[1 - \frac{1}{1-a_w} \right]$$

aplicado a concentraciones relativamente elevadas, donde: a_w = actividad del agua (definido como la razón isoterma de la presión de vapor del agua sobre la solución electrolito dividida por la presión de vapor de agua puro⁽³⁸⁾), v = es el número de moles de iones formado en la disolución completa de un mol del electrolito.

Los datos de a_w se obtuvieron de las compilaciones de Robinson y Stokes⁽⁵⁴⁾.



(a) m_{HCl}

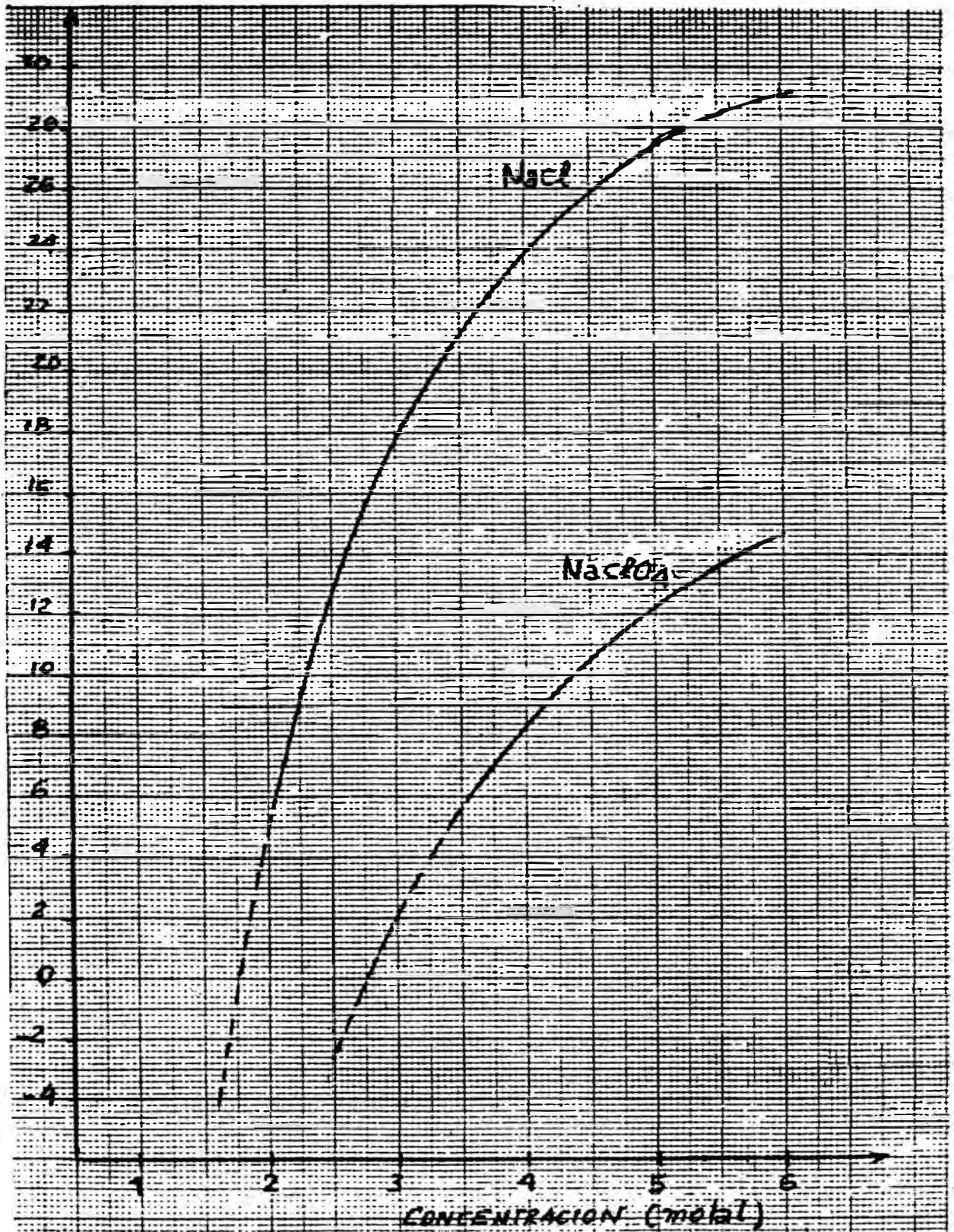


(b) m_{NaCl}

DETERMINACION GRAFICA DE A_{12} (a) y A_{32} (b) PARA EL CALCULO DE ϕ (COEFICIENTE OSMOTICO)

FIGURA N°D.1

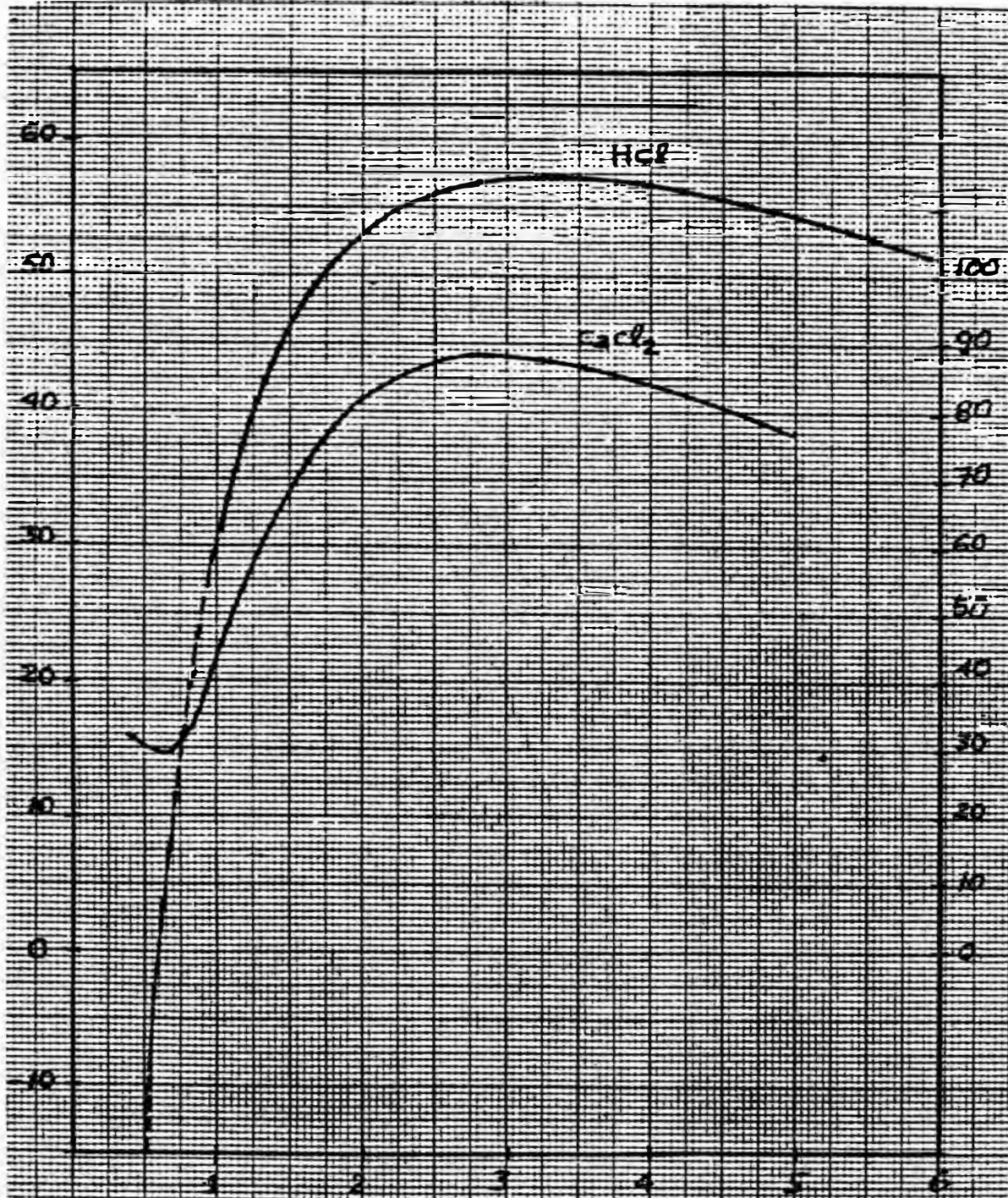
NUMERO DE HIDRATACION (h) x 10



VARIACION DEL NUMERO DE HIDRATACION DE NaCl y NaClO₄ versus SU CONCENTRACION MOLAL EN SOLUCION ACUOSA A 25°C.

FIGURA N°D-2

NUMERO DE HIDRATACION (h) DE HCl x 10



NUMERO DE HIDRATACION (h) DE CaCl₂ x 10

CONCENTRACION (MOLALIDAD)

VARIACION DEL NUMERO DE HIDRATACION DE HCl y CaCl₂, versus LA CONCENTRACION MOLAL EN SOLUCION ACUOSA A 25 °C

FIGURA N° D-3