



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**LIXIVIACIÓN ALCALINA CON HIDRÓXIDO DE
SODIO DE UN SULFURO Pb-Zn
PARCIALMENTE OXIDADO Y RECUPERACIÓN
DE LOS VALORES METÁLICOS POR
CEMENTACIÓN CON ALUMINIO.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA**

P R E S E N T A:

RAFAEL ÁNGEL VILLAR ANDRADE

DIRECTOR DE TESIS:

M. C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA / 2009



FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN
60-I-368

SR. RAFAEL ÁNGEL VILLAR ANDRADE
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Miguel Márquez Martínez y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero de Minas y Metalurgista:

**LIXIVIACIÓN ALCALINA CON HIDRÓXIDO DE SODIO DE UN SULFURO Pb-Zn
PARCIALMENTE OXIDADO Y RECUPERACIÓN DE LOS VALORES METÁLICOS POR
CEMENTACIÓN CON ALUMINIO**

- I MARCO HISTÓRICO DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES
Pb-Zn
- II ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS REACCIONES DE LIXIVIACIÓN Y
CEMENTACIÓN EN MEDIO ALCALINO
- III PARTE EXPERIMENTAL
- IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- V VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS MÉTODOS PROPUESTOS
- VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
BIBLIOGRAFÍA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cd. Universitaria, D. F., a 28 de marzo de 2007

EL DIRECTOR

MTRO. JOSÉ GONZALO GUERRERO ZEPEDA

JGGZ*JAGC*gtg

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Por aceptarme y darme una magnífica formación académica, para desarrollarme como un excelente profesionista.

A mis profesores y director de tesis:

Que participaron en mi desarrollo profesional, gracias por su ayuda y conocimientos.

A mis padres:

A mamá y papá, quienes siempre me han guiado y acompañado en los momentos en que más les he necesitado, por su apoyo incondicional y principalmente por su amor que no espera nada a cambio. Sin ustedes no estaría donde estoy.

A mi amor:

Carolina no puedo dejar de nombrar al amor de mi vida que llegó a alegrarme la vida y que ha sido mi pilar, gracias por ser mi compañera, mi amiga, mi confidente, por estar en mi desarrollo profesional y por ser el amor de mi vida.

A mis hermanos:

Agradezco a mis hermanos por el amor, la compañía y el apoyo que me brindan y por que cuento con ellos siempre.

A la Sra. Lourdes y a Ely:

Gracias por su cariño, apoyo, atenciones y por siempre estar pendiente en todo mi desarrollo.

A mi familia:

Ya que de una u otra forma siempre me han apoyado, tanto a lo largo del desarrollo de la carrera como a lo largo de mi vida.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

ÍNDICE

Introducción	8
Objetivo	10
I. Marco histórico de la lixiviación de minerales Pb-Zn	11
I.1. Plomo	12
I.1.1. Proceso Taiton	12
I.1.2. Proceso Betts	13
I.1.3. Lixiviación de concentrados de PbS	16
I.1.4. Proceso HydroCopper	17
I.2. Zinc	20
I.2.1. Proceso de Tostación-Lixiviación-Electrobeneficio	20
I.2.2. Proceso de lixiviación a presión	21
II. Aspectos teóricos de las reacciones de lixiviación y cementación en medio alcalino	25
II.1. Lixiviación	26
II.2. Cementación	26
II.3. Precipitación de Hidróxidos Metálicos	29
II.3.1. Complejos de amoníaco	30
II.4. Solubilidad de sulfuros	30
III. Parte experimental	35
III.1. Caracterización del mineral	36
III.2. Lixiviación de minerales de Pb-Zn con NaOH	38

III.2.1. Procedimiento	38
III.3. Cementación de la solución de Pb- Zn con Al	40
III.3.1. Procedimiento	40
IV. Discusión de resultados	42
IV.1. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función del tamaño del mineral	43
IV.2. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la densidad de pulpa	45
IV.3. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la concentración de NaOH	47
IV.4. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la temperatura	49
IV.5. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la velocidad de agitación	51
IV.6. Solubilidad de PbS, ZnS, PbO y ZnO, en solución de NaOH	53
IV.7. Recuperación del Pb y Zn de las soluciones concentradas de NaOH	54
IV.8. Diagrama de flujo propuesto	55
V. Ventajas y desventajas de los métodos propuestos	57
V.1. Ventajas	58
V.2. Desventajas	59
VI. Conclusión y recomendaciones	60
Bibliografía	62

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Refinación pirometalúrgica-electrometalúrgica de Pb (6).	15
Diagrama 2. Proceso para producir Pb por lixiviación de PbS con FeCl ₃ (3).	17
Diagrama 3. Proceso HydroCopper (5).	18
Diagrama 4. Planta de lixiviación a presión (7).	23
Diagrama 5. Proceso con tecnología de autoclave para Zn (8).	24
Diagrama 6. Curva de solubilidad de metales (10).	29
Diagrama 7. Curva de solubilidad del sulfuro (10).	31
Diagrama 8. Diagrama de flujo propuesto.	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de reducción estándar en solución acuosa a 25 °C (12).	28
Tabla 2. Mecanismos de lixiviación (3).	32
Tabla 3. Importancia de los complejos solubles en la hidrometalurgia (3).	33
Tabla 4. Datos de solubilidad de los metales simples compuestos en agua (3).	34

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Planta cloro-alcalina (5).	19
Fotografía 2. Planta de lixiviación a presión (7).	22
Fotografía 3. Mineral de Galena y Esfalerita.	36
Fotografía 4. Un experimento de lixiviación con NaOH del mineral de Pb-Zn.	39
Fotografía 5. Cemento mixto de Pb-Zn producido, desde cada solución de lixiviación por reducción con la granalla de Al, para determinar los valores de Pb y Zn lixiviados.	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Velocidad de lixiviación de Pb, en función del tamaño del mineral.	44
Figura 2. Velocidad de lixiviación de Zn, en función del tamaño del mineral.	45
Figura 3. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la densidad de pulpa.	46
Figura 4. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la densidad de pulpa.	47
Figura 5. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la concentración de NaOH.	48
Figura 6. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la concentración de NaOH.	49
Figura 7. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la temperatura.	50
Figura 8. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la temperatura.	51
Figura 9. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la velocidad de agitación.	52
Figura 10. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la velocidad de agitación.	53

Introducción

En México existe una gran cantidad de yacimientos de sulfuros de Pb y Zn que son beneficiados (por flotación) para generar concentrados por separado de Pb y Zn.

Existe una cantidad importante de minerales oxidados de Pb y/o Zn en la zona de oxidación de yacimientos sulfurados; actualmente se lleva a cabo una investigación para flotar estos minerales oxidados, no obstante de ser factible, la aplicación de los procesos resulta ser compleja y costosa por dos razones principales:

1. El elevado precio de los reactivos requeridos
2. El escaso contenido de valores en el mineral y bajas recuperaciones

La flotación de óxidos se optimiza cuando son pre-sulfurizados, antes de agregar colector xantato con resultados económicos aceptables. Los métodos de flotación para óxidos se resumen en dos tipos:

1. Flotación directa con colectores de cadena de carbón larga y,
2. Flotación con colectores tipo xantato previa sulfurización (2).

Los concentrados de Pb, producidos por empresas pequeñas, medianas y grandes, son enviados a una única fundición, donde se reducen a Pb metálico impuro (bullion), el cual posteriormente es refinado para separar metales como Cu, Bi, Cd y de alto valor como Ag y Au (1). Los concentrados de Zn se envían a una de las dos plantas electrolíticas existentes en México en las que se tuestan para formar ZnO, el cual se disuelve con H_2SO_4 por etapas para formar $ZnSO_4$; la solución se purifica y después sufre un proceso de electrólisis.

En la fundición los concentrados de flotación de sulfuros de Pb, se homogenizan, a una composición estándar y se someten a un proceso de

sinterizado para eliminar la mayor cantidad de S mediante su combustión, transformando a los sulfuros de Pb en óxidos que, posteriormente son alimentados (conjuntamente con carbón mineral y fundentes) a hornos de soplo, en donde los óxidos de Pb son reducidos a Pb metálico impuro, denominado Pb Bullion o Pb de Obra, con este se forman lingotes que son enviados a la refinería para separar diversas impurezas metálicas.

En la planta electrolítica de Zn, los concentrados de sulfuro son sometidos a un previo proceso de tostación mediante su autocombustión; los sulfuros son convertidos a óxidos (calcina) para después, pasar a un proceso de lixiviación (con H_2SO_4), separación sólido-líquido, purificación de la solución de $ZnSO_4$ y deposición electrolítica de Zn; las láminas o cátodos producidas se funden para la obtención de lingotes de Zn de elevada pureza.

En este trabajo se realiza una investigación de lixiviación de minerales sulfurados de Pb-Zn a nivel laboratorio por medio de NaOH concentrado; este reactivo puede disolver, además de los sulfuros, a minerales oxidados, de zonas de oxidación de yacimientos de sulfuro. Estos óxidos metálicos se consideran recursos alternativos de Pb, Zn y Cu, pero en ocasiones en pequeños volúmenes y/o con baja ley o con una composición que dificulta su proceso, por las rutas convencionales de flotación. Con procesos hidrometalúrgicos se ha intentado tratar este tipo de minerales; así previo a este trabajo se investigó la lixiviación con NaOH de minerales sulfurados, con tostación previa (1); con este pre-tratamiento se disminuye la concentración requerida de NaOH con respecto a la de los sulfuros, logrando la misma velocidad y recuperación de Pb y mejorando la de Zn.

Objetivo

La presente investigación de lixiviación de minerales sulfurados de Pb y/o Zn, con NaOH concentrado, tiene el objetivo de aplicar la lixiviación alcalina para extraer estos metales, a partir de minerales provenientes de pequeños yacimientos, ampliamente distribuidos, no extraídos por los procesos convencionales pirometalúrgico para Pb y de lixiviación con H_2SO_4 para Zn, los cuales son analizados por Habashi (3); se basa en la propiedad de las soluciones concentradas de NaOH de complejar metales como Pb, Zn, Al, As, Sb y Cu y en la lixivabilidad de los minerales sulfurados-tostados de Pb-Zn o sulfuros sin tostar en medio alcalino. La tostación previa permite aumentar sobre todo la recuperación de Zn (es más fácil lixiviar el sulfuro de Pb que el de Zn). Existe escasa información sobre el tratamiento de minerales de Pb-Zn, en soluciones concentradas de NaOH, no obstante Frenay (4) propone un proceso a nivel industrial para tratar minerales oxidados de forma natural al analizar la transformación a temperatura ambiente y presión atmosférica, encuentra algunos aspectos que son útiles para explicar los resultados experimentales de este trabajo. Propone la precipitación de ZnS y PbS para recuperar el Pb y Zn de la solución alcalina. La presente investigación es similar a la realizada por Frenay (4), difiere en que se utiliza un mineral sulfurado, por un lado, o el mismo mineral sulfurado previamente tostado, por otro, se logran resultados similares, las cuales permiten modificar su interpretación; también difiere en que se propone cementar la solución con Al, lo que podría superar a la precipitación de sulfuros; el proceso es más simple y permite recuperar en forma elemental el Pb y Zn desde la solución alcalina.

CAPÍTULO

I. Marco histórico de la lixiviación de minerales Pb-Zn



I.1. Plomo

La producción de Pb por vía hidrometalúrgica no se ha establecido en escala industrial; como sucede con los minerales oxidados de Cu y concentrados tostados de esfalerita, que se tratan con H_2SO_4 para producir $CuSO_4$ y $ZnSO_4$ respectivamente, los cuales son muy solubles en solución acuosa. Debido a que el $PbSO_4$ no es soluble en agua, y se dificulta la utilización del H_2SO_4 para recuperarlo por vía hidrometalúrgica. No obstante, han existido métodos para formar compuestos solubles de Pb en medio ácido, los cuales han permitido lograr la lixiviación y la refinación electrolítica. Tales métodos son el Proceso Taiton para la lixiviación y el Proceso Betts para la refinación electrolítica.

I.1.1. Proceso Taiton

Éste comprende una tostación de galena a $PbSO_4$, seguida de eliminación de sulfatos solubles de Mn, Mg y otros metales, mediante un lavado con agua, después tiene lugar una disolución del $PbSO_4$ en salmuera saturada (la cual contiene cloro) que proviene de las celdas electrolíticas para la recuperación de Pb y Ag, que funcionan con elevada densidad de corriente, alta concentración de ácido, cátodos giratorios de lámina de hierro y ánodos de grafito. El $PbSO_4$ y otros óxidos de Pb son solubles en la solución saturada de NaCl, la cual se acidula con HCl ó H_2SO_4 . A $90^\circ C$ se disuelve cerca del 9% de Pb a $30^\circ C$ solo 1%, por lo que el Pb se puede recuperar por precipitación al enfriar la solución.

El PbS no se disuelve con facilidad en la salmuera, pero en presencia de Fe^{3+} sí; en la disolución se produce un residuo de S elemental; el ZnS no se disuelve de manera importante en el proceso.

Cuando el Pb se precipita por la electrólisis, la ausencia de Fe^{3+} en la celdas provoca desprendimiento de Cl_2 en el ánodo; esto complica su construcción y operación, para captar el Cl_2 se requieren torres de lavado; el

problema se evita al agregar suficiente Fe^{3+} en el electrólito, además, al agitar la solución en las celdas, se obtiene la despolarización completa y no hay desprendimiento de Cl_2 . El Fe se oxida hasta Fe^{3+} , en proporción al Pb que precipita; pero si las soluciones se utilizan cíclicamente, el Fe^{3+} se reduce Fe^{2+} . Este método cíclico de lixiviación-electrólisis se usa en la planta Inspiration, Arizona, E.U.A. La factibilidad del proceso de lixiviación de Pb ha sido comprobada en planta piloto.

El proceso Taiton para la recuperación de Pb se utilizó semi-comercialmente durante algún tiempo en la Bunker Hill, Kellogg, Idaho, E.U.A., aplicándose a lamas residuales de la planta de lixiviación de Zn (2).

I.1.2. Proceso Betts

El proceso (de refinación electrolítica) consiste en emplear una disolución de fluoro-silicato de Pb con 7-9% de Pb, 5 a 8% de ácido fluoro-silícico y una pequeña cantidad de aditivos orgánicos; en el cátodo se deposita Pb en forma densa y libre de Bi. El voltaje de celda varía de 0.35 a 0.6 volts, incluyendo las pérdidas, la temperatura es de 40 °C; el consumo de energía varía de 95 a 110 kWh/t de Pb; el rendimiento de corriente es del orden de 90% y la densidad de corriente varía de 1.7 a 2.3 A/dm².

Este proceso de refinación se aplica para Pb con elevados contenidos de Bi y para separar impurezas asociadas; éstas se separan fácilmente en los lodos anódicos. El ánodo de Pb impuro debe contener < 0.04% de Cu, para evitar que se pasive, la suma de los contenidos de Sb y Bi debe ser < 1%; el Cu debe separarse en una previa refinación.

Para la electrólisis acuosa son adecuados los electrolitos basados en ácido hexa-fluoro-silícico, ácido tetra-fluoro-boro o el ácido amido-sulfónico; por economía únicamente se aplica el ácido hexa-fluoro-silícico (proceso Betts). Durante el proceso, los metales más nobles que el Pb se concentran en los lodos anódicos y los menos nobles como Fe, Ni y Zn pasan a solución y, por su

baja concentración, son de menor importancia. Debido a que el potencial para reducir el Sn es cercano al del Pb, se deposita conjuntamente, y sólo al emplear ácido amido-sulfónico se logra la separación Pb-Sn.

Debido a la variación del rendimiento de corriente, los iones Pb se concentran en el ánodo y cátodo, por lo que una parte del electrolito se transfiere a otras celdas con ánodos de grafito (insoluble), para reducir la concentración del Pb. El tiempo de residencia de los cátodos en el Proceso Betts es de 6 días y el de los ánodos de 12 días; la densidad de corriente anódica es de 175 A/m^2 y la catódica 145 A/m^2 . El rendimiento de la electrólisis de Pb es de 69 %, debido a los restos de ánodo y lodos anódicos; el cátodo de Pb se trata con 0.8 kg de NaOH /t de metal, obteniéndose una pureza > 99%.

La composición de los lodos anódicos varía de acuerdo a la composición de la solución, pero en general se tiene hasta 50% de Sb, 5 % de As, 4% de Bi y 14% de Pb como PbO_2 , 5 ppm de Ag y 100 ppm de Au. Después de un presecado (en horno cilíndrico rotatorio) el lodo pasa a una reducción y después a dos etapas de oxidación selectiva. El As se separa en forma de polvo, el Pb y Sb se enriquecen en una escoria, que se utiliza para la producción de Pb duro, además se obtiene una mezcla con Sb, Cu y Bi, a partir de la cual se recupera Bi y una aleación de metales nobles que se envía a copelación. En el diagrama 2 se presenta un diagrama de flujo de un proceso de refinación electrolítica de Pb, el cual previamente ha pasado por un proceso de pre-refinación pirometalúrgica para separar Cu.

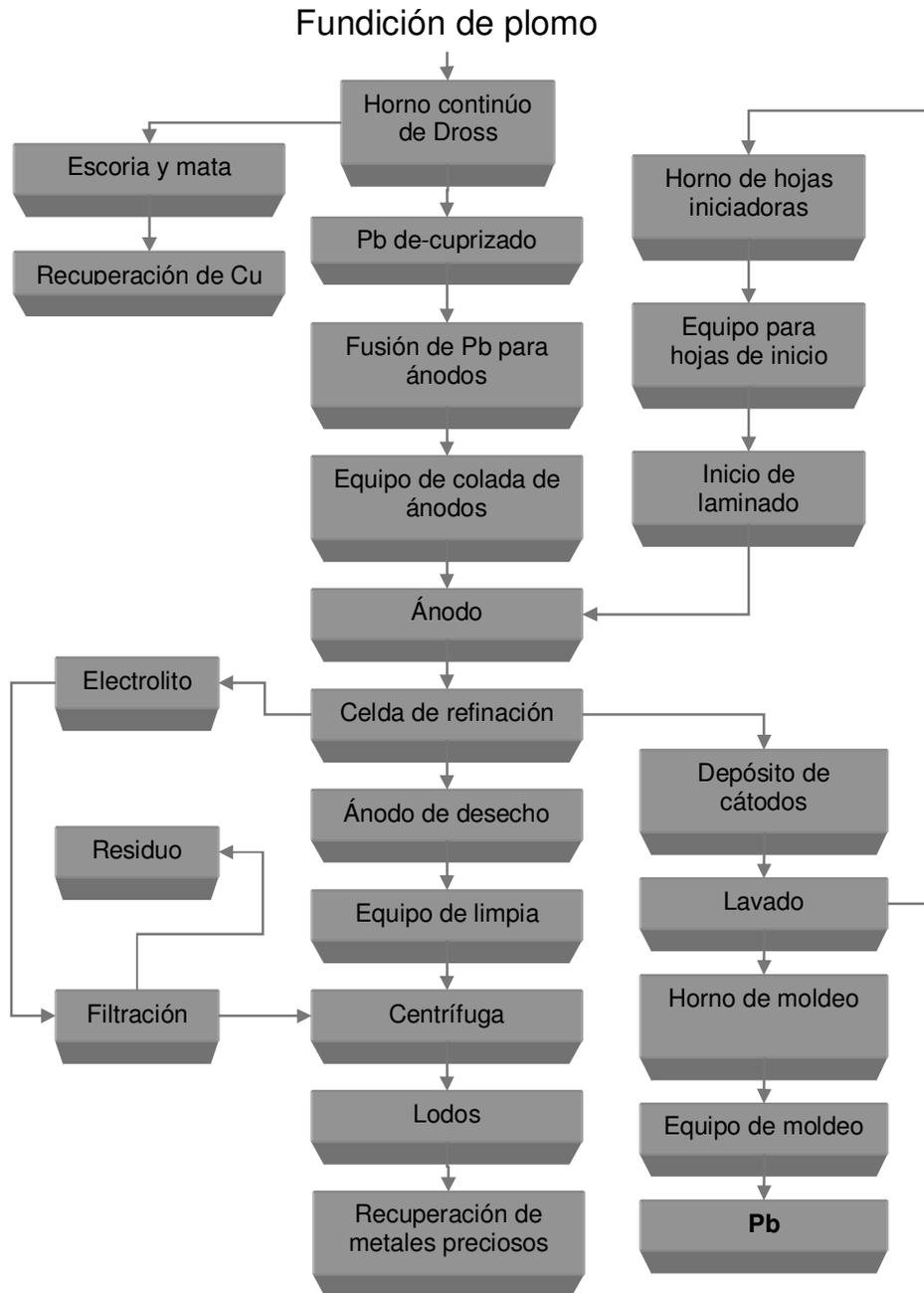


Diagrama 1. Refinación pirometalúrgica-electrometalúrgica de Pb (6).

Existen dos variantes del Proceso Betts, en las que se sustituye el ácido hexa-fluoro-silícico por ácido amido-sulfónico (ácido sulfámico) o por ácido fluoro-bórico.

El Proceso Betts normalmente utiliza un electrolito de ácido fluoro-silícico (H_2SiF_6) conteniendo un fluoro-silicato de Pb, para eliminar las impurezas del ánodo de Pb, al transferirse este elemento hacia un cátodo puro. El proceso de fluoro-borato y el sulfámico son idénticos al proceso de fluoro-silicato, excepto por el tipo de electrolito. El ácido fluoro-bórico no se emplea por su elevado costo.

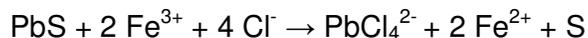
El ácido sulfámico tiene dos limitaciones, con respecto al proceso ácido fluoro-silícico:

1. Se descompone a densidad de corriente $> 100 \text{ A/m}^2$;
2. El ácido libre es un sólido cristalino, con solubilidad limitada, de baja ionización y presenta baja conductividad (cerca de la mitad del equivalente de ácido fluoro-silícico).

La principal ventaja del ácido sulfámico consiste en que es eficiente para separar el Sn del Pb, el cual pasa a los lodos anódicos (6).

I.1.3. Lixiviación de concentrados de PbS

La lixiviación de concentrados de PbS se lleva a cabo por medio de una solución concentrada de NaCl, en la que se produce un complejo soluble de cloro-Pb de acuerdo a la siguiente reacción:



Después de una filtración en caliente, para separar la ganga, la solución se enfría para cristalizar PbCl_2 , el cual se separa y pasa a un proceso de electrólisis de sales fundidas (para producir Pb y Cl_2); este último se usa para regenerar el agente de lixiviación, tal como se muestra en el Diagrama 3 (3).

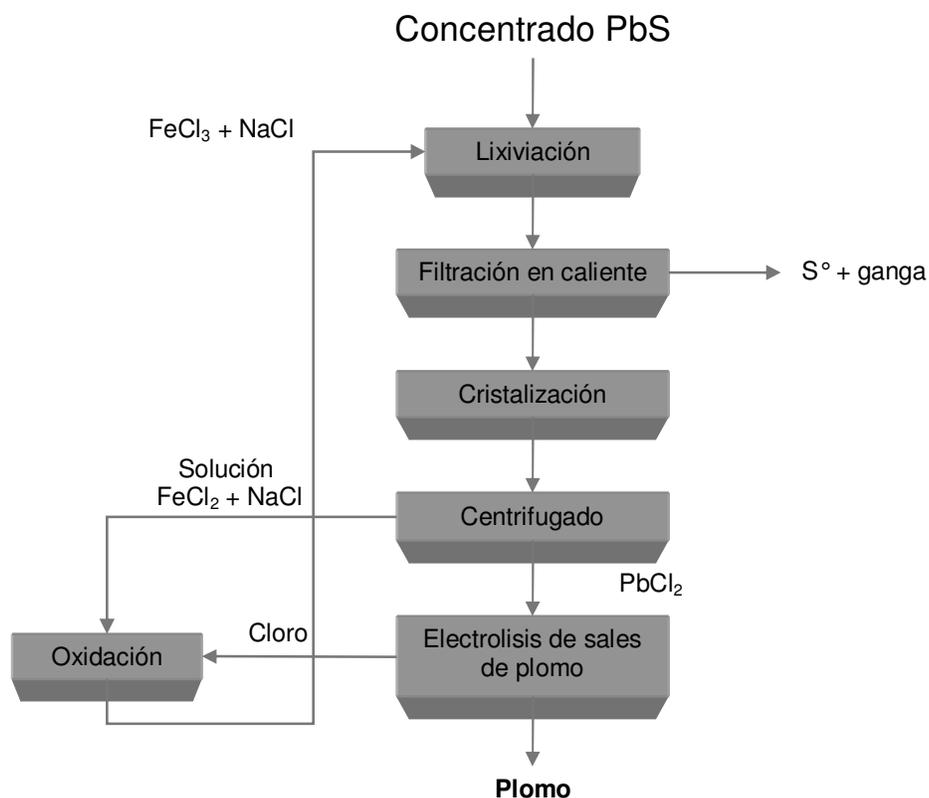


Diagrama 2. Proceso para producir Pb por lixiviación de PbS con FeCl_3 (3).

I.1.4. Proceso HydroCopper

Aunque no es específico para el plomo, y solo se presenta a manera de ejemplo, en los últimos años se han desarrollado nuevos procesos hidrometalúrgicos para concentrados sulfurados, como es el caso del proceso HydroCopper (5) para Cu; la lixiviación del concentrado se realiza en un sistema a contracorriente, a presión atmosférica y temperatura de 80-100 °C, el agente lixivante es CuCl_2 . El proceso se efectúa en tanques reactores agitados, a cada tanque se anexa un espesador, para separar el sólido del líquido, la descarga de la última operación produce el residuo sólido final. El tiempo total típico de retención de sólidos es de 10 a 20 h; la recuperación de Cu es 98 % o más (dependiendo en parte de la mineralogía). El residuo se filtra al vacío y lava; desde los residuos se extrae S elemental, FeAsO_4 , SiO_2 , FeS_2 y Fe_2O_3 (5).

La solución rica se purifica mediante un proceso de cuatro etapas:

1. Se adiciona CaCO_3 y NaOH , los cuales se reciclan a la lixiviación, por lo que ésta transcurre bajo condiciones alcalinas, evitándose la disolución de diversas impurezas.
2. Se agrega polvo de Cu y Hg para extraer Ag como amalgama Ag-Hg .
3. Se agrega Na_2CO_3 para precipitar Zn , Ni , Pb , etc.
4. Se realiza intercambio iónico para separar las impurezas restantes.

En el diagrama 1 se presenta un esquema del proceso completo de lixiviación del concentrado de Cu ; puede notarse que el producto de lixiviación es CuCl , sirve por una parte para regenerar el reactivo de lixiviación (CuCl_2) y por otra parte se transforma a Cu_2O , el cual se reduce a Cu elemental.

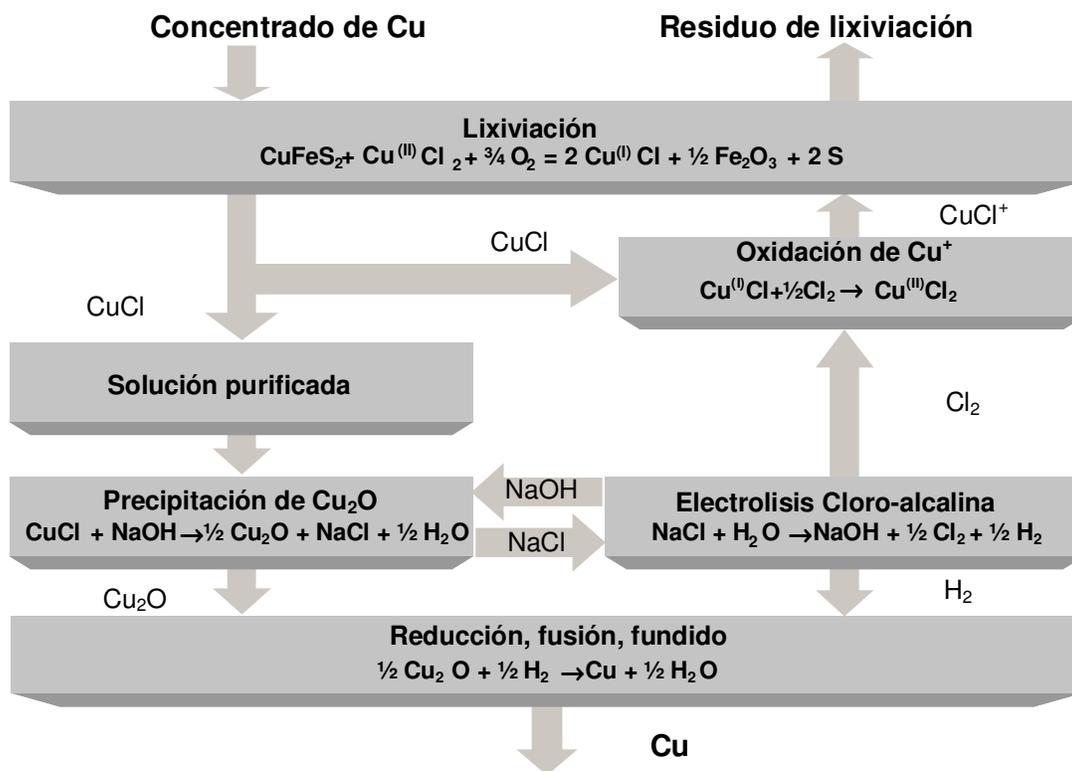
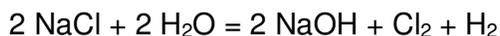
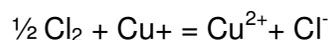


Diagrama 3. Proceso HydroCopper (5).

5. Se realiza un proceso de electrolisis cloro-alkalino, donde la solución de NaCl, obtenida desde la precipitación del Cu₂O, se alimenta a una celda de membrana de electrolisis cloro-alkalina, donde tiene lugar la siguiente reacción:



6. Los productos (de la electrólisis) se reciclan, el NaOH a la precipitación de Cu₂O, H₂ a la reducción de Cu₂O y Cl₂ a la oxidación de Cu⁺ a Cu₂⁺



Un aspecto novedoso del proceso HydroCopper consiste en que utiliza la celda de membrana cloro-alkalina, en vez de la de electro-obtención de Cu, opera a alta densidad de corriente y el Cu no entra en contacto con la celda, no se obtiene desde ella, además es compacta y requiere mínimo mantenimiento, Fotografía 1.



Fotografía 1. Planta cloro-alkalina (5).

I.2. Zinc

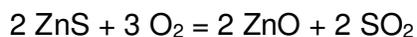
Cerca del 80% de la producción mundial de Zn se produce por medio de hidrometalurgia convencional, es decir, Tostación-lixiviación-electrobeneficio.

El requisito previo para la extracción del Zn, a partir de un concentrado sulfurado, por un proceso hidrometalúrgico, consiste en eliminar el S para hacer factible la lixiviación del ZnO (calcina) con ácido sulfúrico; debido a que el mineral de sulfuro de Zn no se lixivia fácilmente con ácido, se tiene que convertir a óxido; esto se realiza al tostar el concentrado de Zn en reactores de lecho fluidizado. Durante la tostación se produce SO_2 el cual, por oxidación catalítica, se transforma en SO_3 que, por medio de un proceso de contacto, finalmente se convierte a ácido sulfúrico. Una tecnología alternativa a la tostación-lixiviación convencional consiste en una lixiviación a presión, desarrollada por Sherritt-Gordon en Canadá, se conoce comúnmente como Proceso de lixiviación a presión, ésta elimina la necesidad de tostar antes de la lixiviación. El proceso permite eliminar el S en forma elemental y la necesidad de producción de ácido sulfúrico, mientras que el Zn pasa a solución como ZnSO_4 . Por lo tanto existen dos procesos hidrometalúrgicos para la extracción de Zn:

- El Proceso de Tostación – Lixiviación – Electrobeneficio.
- El Proceso de Lixiviación a Presión – Electrobeneficio.

I.2.1. Proceso de Tostación-Lixiviación-Electrobeneficio

Como se mencionó, el propósito principal de la tostación de sulfuro de zinc consiste en transformarlo a una especie química, factible al tratamiento posterior de lixiviación con ácido sulfúrico, en segundo lugar se pretende fijar el contenido de S de los gases el cual, durante la tostación, se óxida a SO_2 , finalmente se recupera en forma económica como H_2SO_4 . La reacción principal durante la tostación en el reactor de lecho fluidizado es:



Los gases producidos se limpian y enfrían para recuperar calcina en polvo y separar impurezas como Hg, Se, F, Cl, As, etc., antes de ser enviados al proceso de contacto y planta de conversión (DCDA), para la fabricación del H₂SO₄.

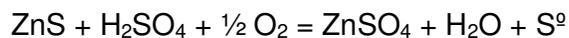
El producto tostado (calcina) es llevado a lixiviación con solución agotada de la electrólisis para disolver al Zn; la solución formada de ZnSO₄ se purifica con polvo del Zn, para eliminar impurezas de Cu, Cd, Co, Ni, etc., antes de enviarse al proceso de electrólisis. La solución de lixiviación se concentra en ZnSO₄, con solución de retorno del proceso electrolítico, para después someterse al proceso de electrólisis en las celdas de depósito de Zn sobre cátodos de Al; placas de Pb-Ag sirven como ánodos. El Zn depositado sobre los cátodos se separa periódicamente por equipo de desmontaje automático, y se funde en horno de inducción, para producir lingotes. Para maximizar la extracción de Zn a los residuos de lixiviación, las ferritas de Zn, se someten a un tratamiento para hidrolizar el hierro en jarosita, goetita o hematita. Las plantas del Zn también cuentan con una unidad para recuperar Cd, del residuo, para un máximo beneficio.

El producto estándar de Zn es de alto grado con pureza de 99.995%, es decir puede contener hasta 50 ppm de impurezas; también se produce Zn de 98.5%, la principal impureza es el Pb, éste era el grado estándar del producto en el proceso imperial de fundición (ISP, por sus siglas en inglés). El producto especial de alto grado también se puede producir por el proceso de refinado por destilación.

I.2.2. Proceso de lixiviación a presión

El proceso de lixiviación a presión de Zn fue aplicado por primera vez en 1981 por la empresa Cominco en Trail, Canada (Fotografía 2). En este proceso, el sulfuro de zinc se oxida a presión de oxígeno de 1200 Kpa (a

150 °C) en H₂SO₄ para producir directamente solución de ZnSO₄, el S se precipita en forma elemental según la siguiente reacción:



Los factores que determinan la condición del proceso son: el tamaño de partícula, la mineralogía, la actividad en superficie, la acidez, el tiempo de reacción, la temperatura y las sobrepresiones de O₂, se optimiza la recuperación de Zn y el arrastre del Pb y Fe en la jarosita y otros residuos. La solución producida de ZnSO₄ es factible para la extracción convencional electrolítica de Zn.

Una planta de lixiviación a presión (Fotografía 2, Diagrama 4) se compone esencialmente de una bomba de elevada presión que da continuidad a la pulpa del concentrado en la autoclave, calentada a temperatura entre 150 y 200 °C. Después de la lixiviación la pulpa de la autoclave se introduce en tanques a baja presión, ocurre una separación repentina del vapor, que se utiliza para precalentar la pulpa de alimentación; la disminución de presión también permite la filtración a presión ambiente. En este sistema la economía de calor se maximiza (7).



Fotografía 2. Planta de lixiviación a presión (7).

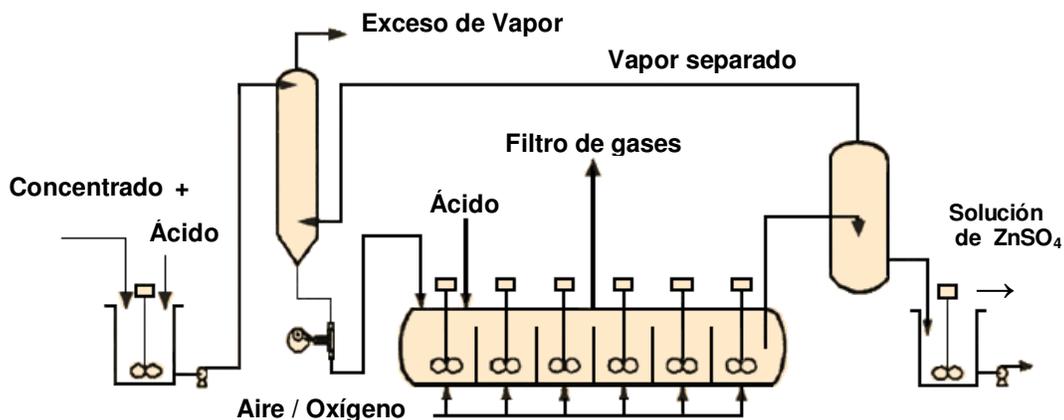


Diagrama 4. Planta de lixiviación a presión (7).

Otra variante del proceso a presión que se aplica, consiste en la tecnología desarrollada para procesar concentrados de Cu-Zn, se utiliza en la planta de Zn de “Kazakhmys” (protegido por patente en la Republica de Kazajstán). Esta tecnología es ecológica, permite procesar concentrados de Zn-Cu (de baja y alta ley) y procesa 100 mil toneladas de Zn por año. En el Diagrama 5 se muestran las diferentes etapas del proceso, el cual inicia con lixiviación del concentrado en autoclave y termina con el proceso electrolítico (8).

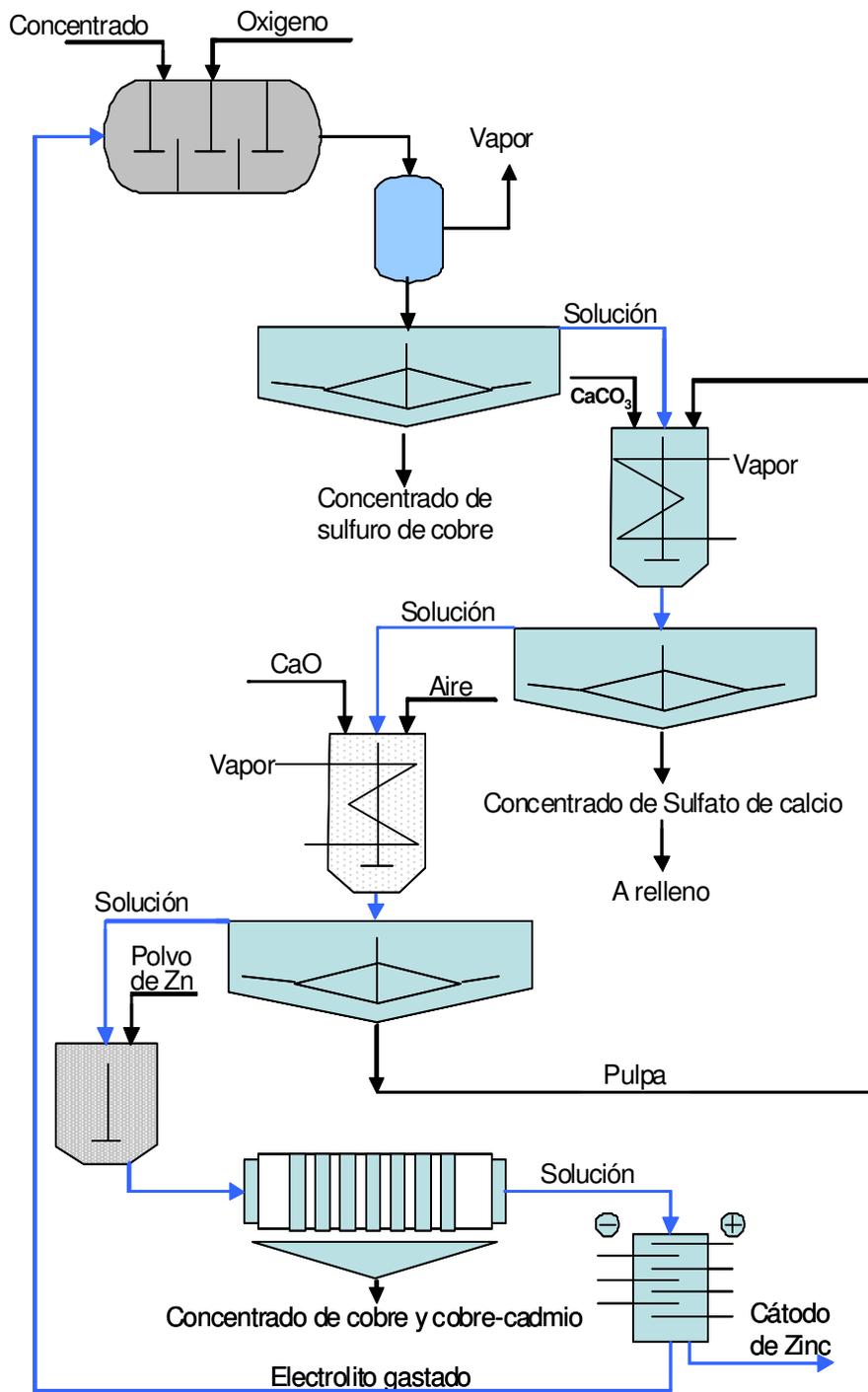


Diagrama 5. Proceso con tecnología de autoclave para Zn (8).

CAPÍTULO

II. Aspectos teóricos de las reacciones de lixiviación y cementación en medio alcalino



II.1. Lixiviación

La lixiviación consiste en usar soluciones acuosas, con un agente químico que reacciona con el metal presente en el mineral, pueden ser ácidas, básicas o neutras. Normalmente el tipo y concentración del agente se controlan para lograr la selectividad del metal a recuperar. En la lixiviación el potencial de oxidación, la temperatura y el pH, son parámetros importantes que se regulan para optimizar la disolución del componente deseado en la fase acuosa.

La lixiviación comprende dos formas de proceso, en la primera se provoca que la solución percole a través de una cama de sólidos, de tal forma que sean humectados y, en la segunda las partículas de mineral se dispersan en la solución, para que se disuelvan los metales de interés. Después de la disolución, en cualquiera de las dos formas, prosigue una separación de la solución cargada y residuos sólidos.

Para el caso de la disolución de sulfuros metálicos, existen dos reacciones químicas generales que representan a la lixiviación, son:



Donde: M representa Pb o Zn

II.2. Cementación

La cementación de un metal, desde una solución de lixiviación cargada, depende de una reacción redox, para seleccionar el metal se utiliza la serie electromotriz (Tabla 1), en la cual el metal más activo reduce los iones del metal por precipitar al estado metálico; éste último sale de la solución, al ser reemplazado por los iones del metal más activo que al encontrarse en su forma

elemental, ya no es soluble y precipita, mientras que el metal más activo al encontrarse como un ión queda en la fase acuosa.

El metal utilizado como cementante debe presentar un potencial de electrodo en la serie electromotriz inferior al del potencial del metal que se desea precipitar.

La reacción se produce en la superficie del metal cementante, que comúnmente se agrega en forma de polvo a la solución cargada con el metal de interés. Para alcanzar velocidades de cementación aceptables de metales a baja concentración en solución impura se utiliza cementante en exceso; lo cual produce cementos impuros. Además estos precipitados contienen metales, más nobles que el cementante, lo cual obliga a que se tengan que purificar las soluciones antes de la reducción (9).

También la cementación es apropiada para purificar soluciones, cargadas con metales de interés; el metal más conveniente para cementar las impurezas de una solución regularmente es el mismo que se desea recuperar a partir de está; así no se añade otra impureza extra a la solución. Como ejemplo se puede mencionar el desplazamiento de Cd y Cu, presentes en soluciones de lixiviación de concentrados tostados de Zn con H_2SO_4 , los cuales se cementan con polvo de Zn. La cementación puede aplicarse a soluciones ácidas, como en la cementación de Cu con Fe, ampliamente usada, a soluciones básicas como la cementación de Ni-Cu por H_2 , ó la cementación de Au-Ag por Zn desde soluciones de cianuro alcalinas; también es posible la cementación en medio neutro de Cu con Fe o Zn.

Tabla 1. Potenciales de reducción estándar en solución acuosa a 25°C (12).

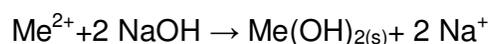
Semireacción de reducción	E°(V)
----------------------------------	--------------

	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	2.86
	$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	2.075
	$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	1.82
	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	1.763
	$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	1.69
	$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	1.52
	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.51
	$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1.455
	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	1.44
	$Au^{3+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Au^+(aq)$	1.36
	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	1.358
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	1.33
	$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1.23
	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	1.229
	$NO_2(g) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow HNO_2(aq)$	1.07
	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	1.065
	$NO_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$	1.03
	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	0.956
	$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	0.90
	$Cu^{2+}(aq) + I^-(aq) + e^- \longrightarrow CuI(s)$	0.86
	$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg(l)$	0.854
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.800
	$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	0.80
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.771
	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O_2(aq)$	0.695
	$MnO_4^-(aq) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0.56
	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	0.535
	$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.520
	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.340
	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	0.2223
	$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O(l)$	0.17
	$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	0.159
	$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.154
	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.125
	$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.137
	$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	-0.277
	$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.356
	$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.403
	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.440
	$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0.74
	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.763
	$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1.18
	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.676
	$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.356
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.713
	$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.84
	$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	-2.89
	$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2.92
	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.924
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04

Aumento de fuerza de los agentes oxidantes

II.3. Precipitación de Hidróxidos Metálicos

Un método usado para separar iones solubles, de algunos metales, consiste en precipitar los iones correspondientes como hidróxidos metálicos; el sistema puede fácilmente automatizarse y controlarse al regular el pH, elevándolo en una solución, con un material como cal o NaOH, conformando compuestos metálicos insolubles que se precipitan desde la solución. A continuación se muestra la reacción general que acontece cuando entran en contacto iones metálicos con NaOH:



El Diagrama 6 muestra curvas de solubilidad de diversos metales en función del pH.

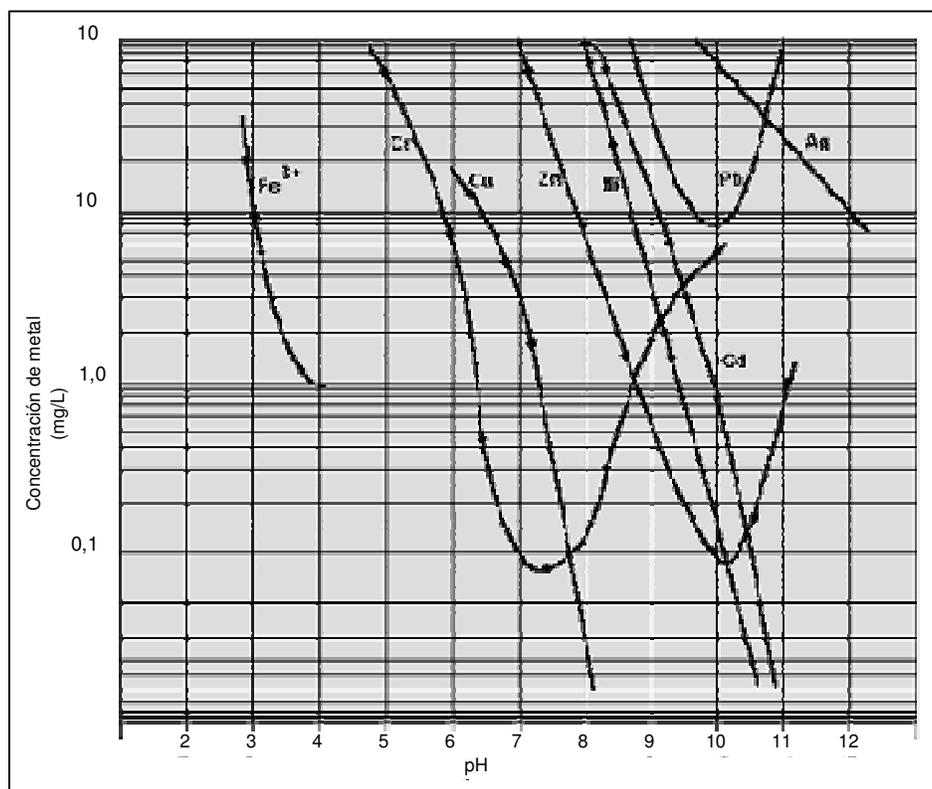


Diagrama 1. Curva de solubilidad de metales (10).

En mismo diagrama se observa como se reduce la solubilidad de los metales casi en forma exponencial, a medida que se incrementa el pH, sin embargo metales como Cr, Zn y Pb presentan una solubilidad mínima y después tiende a crecer, a valores más altos de pH, debido a que se forman cromatos, zincatos y plumbatos, lo cual da pauta para tratar de lixiviar Zn y Pb a partir de sus minerales, a altos valores de pH, tal es el propósito del presente trabajo.

II.3.1. Complejos de amoniaco

La mayoría de los cationes de metales pesados precipitan al elevarse el pH de la solución, formando los compuestos respectivos de hidróxido metálico. Ciertos iones como los de Cu, Zn y Cd forman complejos metálicos con amoníaco; el complejo amoniaco-metal permanece soluble a valores altos de pH, lo cual inhibe la precipitación del hidróxido metálico correspondiente. Existen varios métodos convencionales para destruir el complejo de amonio-metal, que permiten precipitar al ión; el amoníaco del ión amoniaco-metal se puede destruir por oxidación con Cl_2 u O_3 , la eliminación del amoníaco destruye el complejo, sin embargo, el costo es muy alto en comparación a otros métodos. La adición de Fe^{2+} como FeSO_4 o FeCl_2 coprecipitará al ión metálico con el hidróxido de hierro formado.

II.4. Solubilidad de sulfuros

Un método apropiado para precipitar iones metálicos complejos desde soluciones amoniacales, o de otro tipo, consiste en deshacer los complejos precipitándolos como sulfuros metálicos, por medio de agentes sulfurizantes como Na_2S o H_2S . En el Diagrama 7 se muestra la solubilidad de diversos sulfuros metálicos. El CuS , por ejemplo, es muy insoluble si existe la posibilidad de que se forme, provoca que el Cu se separe del complejo de amoniaco y precipita como CuS ; el amoníaco permanece en solución, sin embargo, no se

determina el comportamiento en la precipitabilidad de los sulfuros a pH por arriba de 11.

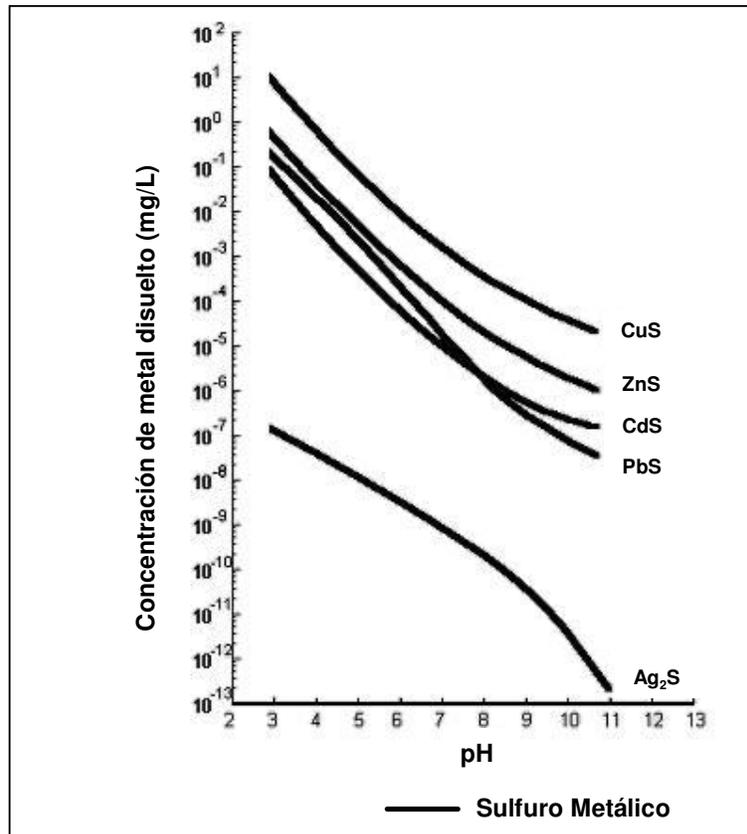


Diagrama 2. Curva de solubilidad del sulfuro (10).

Actualmente se realiza la investigación de lixiviación de sulfuros de Pb y Zn, tanto de minerales como de concentrados, se estudia bajo condiciones atmosféricas y a presión (en autoclave) haciendo uso de diversos reactivos. En la Tabla 2 se muestran algunos mecanismos de reacciones de lixiviación, se observa como el Pb forma complejos solubles (en medio de cloruros) y la esfalerita, por oxidación, se convierte en $ZnSO_4$. El ZnS por oxidación de S en medio ácido, es también soluble; también se observa como el Al, mediante un mecanismo químico, se solubiliza tanto en medio ácido como alcalino, lo cual es importante para proponerlo como cementante de Pb y Zn, en este trabajo.

Tabla 2. Mecanismos de lixiviación (3).

Tipo	Característica	Ejemplo
Físico	Sólidos iónicos, disolución basada en hidratación.	$\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
Químico	a) Parcialmente iónico y sólidos de enlace covalente, basados en neutralización, formación compleja, oxidación, o protonación. b) Principalmente sólidos covalentes, como la sílica y los silicatos.	<ul style="list-style-type: none"> • Neutralización $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{AlO}(\text{OH})_2]^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$ • Formación Compleja $\text{PbSO}_{4(s)} + 4 \text{NaCl}_{(aq)} \rightarrow \text{Na}_2[\text{PbCl}_4]_{(aq)} + \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)}$ • Oxidación $\text{ZnS}_{(s)} + 2 \text{O}_{2(aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)}$ • Protonación $\text{FeS} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ $\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Insoluble
Electroquímico	Sólidos conductores y semiconductores, basados en la transferencia del electrón de sólido a líquido (proceso óxido-reducción). Óxidos de alta valencia, basados en la transferencia de líquido a sólido.	$\text{ZnS} + 2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Au} + 4\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{UO}_2 + 3 \text{CO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + 2\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Electrolítico	Se impone el CEM, Sólidos conductores o semiconductores	Metales $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$ Sulfuros $\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow 3 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{S} + 6\text{e}^-$

En la Tabla 3 se muestran diferentes especies químicas, que pueden formar complejos solubles con diversos cationes.

Tabla 3. Importancia de los complejos solubles en la hidrometalurgia (3).

	NH ₃	CN ⁻	Cl ⁻	F ⁻	OH ⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
Ag ⁺	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag(CN) ₂ ⁻	AgCl ₂ ⁻					
Al ³⁺				AlF ₆ ³⁻	Al(OH) ₄ ⁻			
As ³⁺						AsS ₃ ³⁻		
As ⁵⁺						AsS ₄ ³⁻		
Au ⁺	Au(NH ₃) ₂ ⁺	Au(CN) ₂ ⁻						
Au ³⁺			AuCl ₄ ⁻					
Be ²⁺				BeF ₃ ⁻	Be(OH) ₃ ⁻			
Co ²⁺	Co(NH ₃) ₆ ²⁺	Co(CN) ₆ ⁴⁻						
Co ³⁺	Co(NH ₃) ₆ ³⁺	Co(CN) ₆ ³⁻						
Cu ⁺	Cu(NH ₃) ₂ ⁺	Cu(CN) ₂ ⁻	CuCl ₂ ⁻					
Cu ²⁺	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺		CuCl ₃ ⁻					
Fe ²⁺		Fe(CN) ₆ ⁴⁻						
Fe ³⁺		Fe(CN) ₆ ³⁻						
Hg ²⁺	Hg(NH ₃) ₂ ²⁺	Hg(CN) ₄ ²⁻	HgCl ₄ ²⁻			HgS ₂ ²⁻	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	
Mn ²⁺		Mn(CN) ₆ ⁴⁻						
Nb ⁵⁺				NbF ₇ ²⁻				
Ni ²⁺	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	Ni(CN) ₄ ²⁻						
Pb ²⁺			PbCl ₄ ²⁻		Pb(OH) ₃ ⁻			
Pt ⁴⁺			PtCl ₆ ²⁻					
Sb ³⁺					Sb(OH) ₄ ⁻	SbS ₃ ³⁻		
Sb ⁵⁺					Sb(OH) ₆ ⁻	SbS ₄ ²⁻		
Si ⁴⁺				SiF ₆ ²⁻				
Sn ⁴⁺			SnCl ₆ ²⁻		Sn(OH) ₆ ²⁻	SnS ₃ ²⁻		
Ta ⁵⁺				TaF ₇ ²⁻				
UO ₂ ²⁺							UO ₂ (SO ₄) ₃ ⁴⁻	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻
Zn ²⁺	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	Zn(CN) ₄ ²⁻			Zn(OH) ₃ ⁻			

Finalmente la Tabla 4 muestra solubilidades de diferentes compuestos y metales en agua, ésta es útil para determinar el estado en que se encuentran diferentes especies, presentes en un mineral, en un proceso de lixiviación; observamos como el Cu, Fe, Al, Zn y Pb relacionados con el presente trabajo pueden consecutivamente complejarse con diferentes agentes, para extraer todos los metales asociados en el mineral a tratar, cuando se pueda realizar, se puede aprovechar todo el mineral (mena y ganga) con impacto ambiental mínimo e incremento del margen de ganancia así, por ejemplo, un mineral oxidado con Pb, Zn, Cu, Au y Ag, puede lixiviarse en medio alcalino para disolver Pb, Zn y Cu y el residuo con Au y Ag cianurarse; puede lograrse con bases químicas, que el residuo final presente ley elevada de Fe, SiO₂, Ca y se pueda comercializar, para no generar sólidos residuales.

Tabla 4. Datos de solubilidad de los metales simples compuestos en agua (3).

Compuesto	Soluble	Ligeramente soluble	Insoluble
Nitratos	Todos	—	—
Cloruros	Todos con algunas excepciones	PbCl ₂ (en agua fría)	AgCl HgCl CuCl TlCl
Sulfatos	Todos con algunas excepciones	CaSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Ag ₂ SO ₄ PbSO ₄	BaSO ₄ SrSO ₄ RaSO ₄
Sulfuros	Metales alcalinos	—	Todos los otros, algunas hidrólisis y precipitados de hidróxidos, como sulfuros de Al y Cr
Hidróxidos	Metales alcalinos	Ca(OH) ₂ Sr(OH) ₂ Ba(OH) ₂	Todos los otros
Carbonatos	Metales alcalinos excepto Li ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	Todos los otros
Fosfatos	Metales alcalinos, algunos fosfatos ácidos Ca(H ₂ PO ₄) ₂	—	Todos los otros
Fluoruros	Metales alcalinos excepto LiF, InF, TiF	LiF	Todos los otros
Silicatos	Metales alcalinos	—	Todos los otros

CAPÍTULO

III. Parte experimental



II.1. Caracterización del mineral

La muestra del mineral de estudio (Fotografía 3) proviene de Zacatecas, Zac., Méx., se extrajeron 3 muestras las cuales sufrieron una reducción de tamaño a -100 # (con excepción de parte del mineral, que se conservó a mayor tamaño de -25# y -50#, para estudiar la influencia de la granulometría) y, se homogenizó para producir las fracciones requeridas de las pruebas experimentales y realizarle los estudios de caracterización, tanto de análisis químico como mineragráfico.



Fotografía 1. Mineral de Galena y Esfalerita.

En la muestra se encontró la siguiente composición química:

Pb	Zn	S	Fe	SiO ₂	CaCO ₃	Au	Ag	Cu	As	Sb
%	%	%	%	%	%	(g/t)	(g/t)	%	%	%
18.85	14.85	18.30	13.20	25.85	0.20	4.16	660	0.24	0.12	0.13

Con el estudio minerográfico se identificaron los siguientes minerales:

Galena	PbS
Esfalerita	(ZnFe)S
Pirita	FeS ₂
Pirrotita	Fe _{1-x} S
Calcopirita	CuFeS ₂
Bornita	Cu ₅ FeS ₄
Sulfuros y Sulfosales de Ag?	Minerales Arcillosos
Cuarzo	SiO ₂
Calcedonia	SiO ₂
Limonita	Fe ₂ O ₃ n·H ₂ O
Goethita	α-FeO(OH)
Clorita	M ₅₋₆ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ *

*M= Mg, Fe²⁺, Ni, Mn, Fe³⁺, Al, Cr, Li.

Se constató un ligero predominio de galena sobre esfalerita con intercrecimientos de pequeños cristales (cerca de 1 mm) y otros más grandes, asociados a cuarzo, esfalerita y a pequeñas cantidades de pirita. La esfalerita aparece en agregados aislados con cristales de tamaño medio (>1 mm) asociada al cuarzo y con intercrecimientos de galena. En general se manifiesta escasa oxidación; no obstante la esfalerita y pirita presentan limonitización desde un nivel leve hasta moderado, restringida esencialmente a las superficies de fractura.

La esfalerita moderadamente limonitizada se asocia a partículas más gruesas de galena y con cristalizaciones aisladas de pirita. En las partículas aisladas de galena se observa el probable depósito, a lo largo del crucero cúbico, de sulfuros y sulfosales de plata que suelen confundirse con pátina de alteración. La esfalerita también se presenta en intercrecimientos de pequeños cristales, asociada a pirita e incluida en cuarzo cristalino. Algunas vetillas gruesas presentan (hacia sus paredes) calcedonia y en el centro de dichas aberturas existe cuarzo cristalino con mineralización (pirita-esfalerita-galena).

II.2. Lixiviación de minerales de Pb-Zn con NaOH

II.2.1. Procedimiento

Para llevar a cabo los experimentos de lixiviación se procedió a preparar las soluciones necesarias de NaOH a concentraciones 4, 6 y 8 M. Las pruebas fueron llevadas a cabo en recipientes de plástico resistente al reactivo, con agitación mecánica por propela. Para cada experimento (Fotografía 4) se emplean cuatro recipientes, a cada uno de los cuales se les agrega 5 g de mineral y 25 ml de solución de NaOH (a concentración previamente determinada). El primero tarda en lixiviarse 0.5 h; al transcurrir este tiempo se detiene la agitación y se filtra la solución para separarla del mineral estéril; el segundo recipiente dura 1 h, el tercero de 1.5 h y el cuarto de 2 h; al transcurrir cada uno de los respectivos tiempos se detienen y se sigue el mismo procedimiento efectuado con el primer recipiente. Los parámetros estudiados con los valores pre-asignados fueron:

Tipo de prueba	No. Malla	Densidad de pulpa	[NaOH] Moles /L	Temperatura a [°C]	Velocidad de agitación [rpm]	pH
	Taylor	Mineral/Solución				
Estándar	-100	1:5	4	25	400	14
1b	-50	1:5	4	25	400	14
1c	-25	1:5	4	25	400	14
2b	-100	1:4	4	25	400	14
2c	-100	1:6	4	25	400	14
3b	-100	1:5	6	25	400	14
3c	-100	1:5	8	25	400	14
4b	-100	1:5	4	50	400	14
4c	-100	1:5	4	75	400	14
5b	-100	1:5	4	25	800	14
5c	-100	1:5	4	25	1200	14

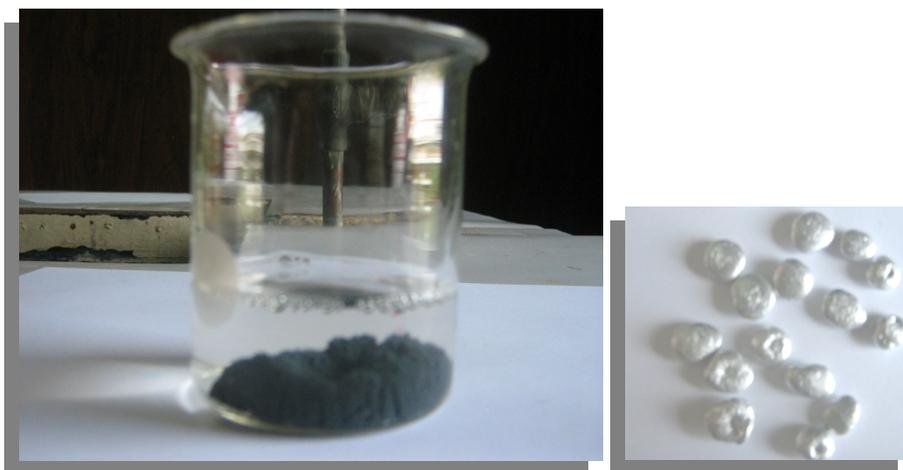


Fotografía 2. Un experimento de lixiviación con NaOH del mineral de Pb-Zn.

Se realizó un diseño experimental para comparar gráficamente (con los valores de Pb y Zn en la solución de NaOH, que fueron determinados por un

proceso de cementación con granalla de Al) tres experimentos de lixiviación de Pb y Zn, por separado, a diferente tamaño de mineral, densidad de pulpa, concentración de NaOH, temperatura y velocidad de agitación.

El proceso de cementación con Al se aplicó, en vez de realizar un análisis químico convencional de las soluciones ricas de lixiviación, lo cual fue confirmado por los balances de masa correspondientes. En la Fotografía 5 se muestra el proceso de cementación de la solución de lixiviación, después de ser separada del sólido estéril y en el apartado III.3.1 se describe el procedimiento de cementación.



Fotografía 3. Cemento mixto de Pb-Zn producido, desde cada solución de lixiviación por reducción con la granalla de Al, para determinar los valores de Pb y Zn lixiviados.

II.3. Cementación de la solución de Pb- Zn con Al

II.3.1. Procedimiento

Después de terminar la lixiviación en cada uno de los cuatro recipientes de un experimento, al detener su agitación, se filtra la pulpa respectiva para separarle el sólido estéril, a cada uno de los cuatro líquidos clarificados generados, se les agrega la misma masa de granallas de Al igual a 1.2 g (grado analítico) para reducir el Pb y Zn conjuntamente y producir un cemento

mixto de Pb-Zn; el proceso de cementación con granalla de Al a temperatura ambiente, presión atmosférica y se mantiene por un tiempo de 24 h; se dejan cementar en reposo los valores de Pb y Zn. El cemento mixto producido de Pb-Zn se separa mecánicamente de la granalla remanente, se lava con agua destilada y seca a temperatura de 50 °C; después de este procedimiento se pesa y posteriormente se ataca con una solución 1:1 de H₂SO₄, para disolver el Zn, después de otro enjuague y secado se pesa el Pb remanente insoluble y, por diferencia de este último peso con el previo del cemento mixto, se determina el contenido de Zn.

CAPÍTULO

IV. Discusión de resultados



Con los valores de Pb y Zn se trazan gráficas de velocidad, por separado, en cada una de ellas el eje de las ordenadas presenta el % de lixiviación de cada elemento y el de las abscisas el tiempo de lixiviación. De acuerdo al diseño experimental planeado existen tres diferentes tendencias por gráfica para cada uno de los parámetros estudiados.

Al analizar las gráficas se puede observar que es más factible (Diagrama 6) la lixiviación de Pb que la de Zn, ya que se obtienen para el primero mayores velocidades de lixiviación y recuperaciones, por lo general la extracción de Zn es muy baja (menos del 40%), no obstante existen condiciones precisas de concentración de NaOH y temperatura que favorecen su lixiviación.

Un comportamiento parecido se presenta cuando se lixivian este mismo mineral con NaOH a más baja concentración, y es previamente tostado para eliminar el S (1).

La discontinuidad en los puntos observada en la tendencia de varias de las pruebas, tanto para Pb como para Zn, puede deberse a una posible reprecipitación de PbS y ZnS durante la lixiviación, esto no ocurre cuando se lixivian los óxidos respectivos.

II.1. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función del tamaño del mineral

En la figura 1 se presenta la velocidad de lixiviación de Pb al variar el tamaño del mineral, al analizar la influencia sobre el porcentaje de extracción de Pb; a mayor tamaño es ligeramente menor la recuperación, esto se debe a la falta de liberación del PbS y a que la concentración de NaOH es solo 4 Molar, de cualquier forma resultan altas recuperaciones por encima de 70%.

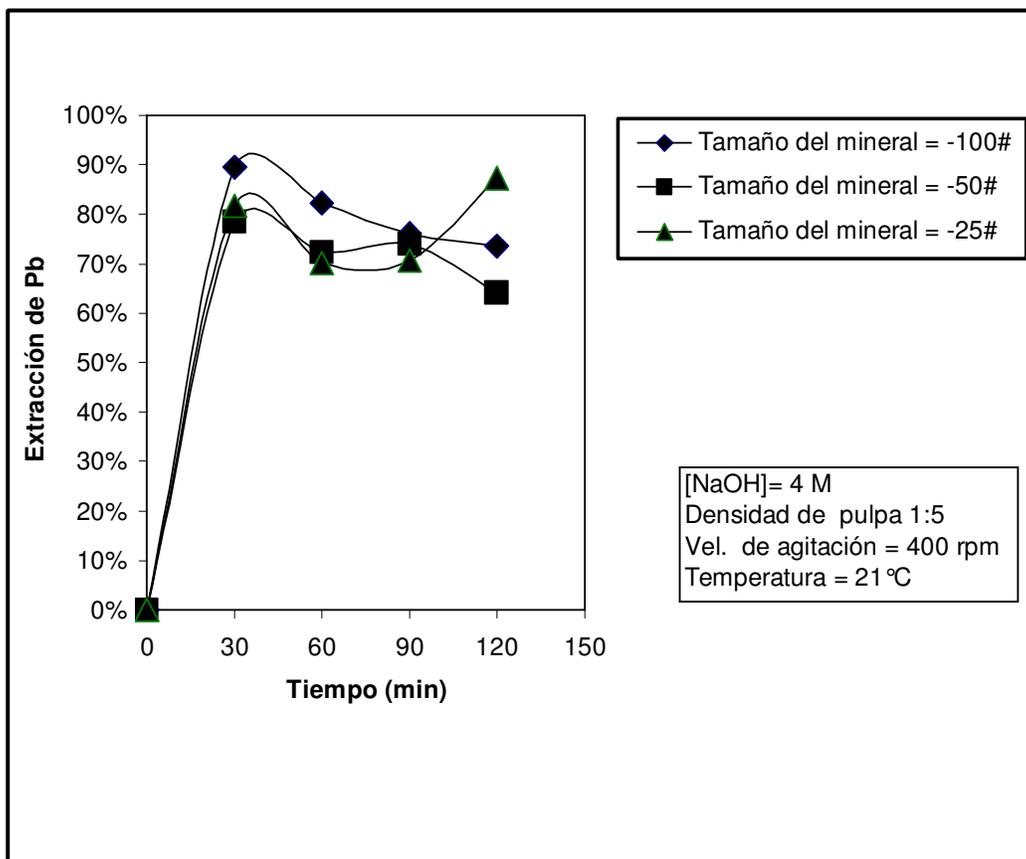


Figura 1. Velocidad de lixiviación de Pb, en función del tamaño del mineral.

En la figura 2 se muestra la velocidad de lixiviación y recuperación de Zn, al variar el tamaño de mineral. Se observa que las velocidades y recuperaciones del Zn son más bajas que para el Pb (por debajo del 40%), debido quizás a la menor densidad del ZnS (3.98 g/cm^3) con respecto a la del PbS (7.48 g/cm^3), presenta mayor dificultad la movilidad del ZnS respecto a la del PbS en la solución viscosa de NaOH o porque la solubilidad de la esfalerita a pH altos es menor que la de la galena, además se observa en la figura que a mayor granulometría es ligeramente mayor la velocidad de lixiviación del ZnS, ya que el mayor volumen de las partículas ayuda a la movilidad de este sulfuro.

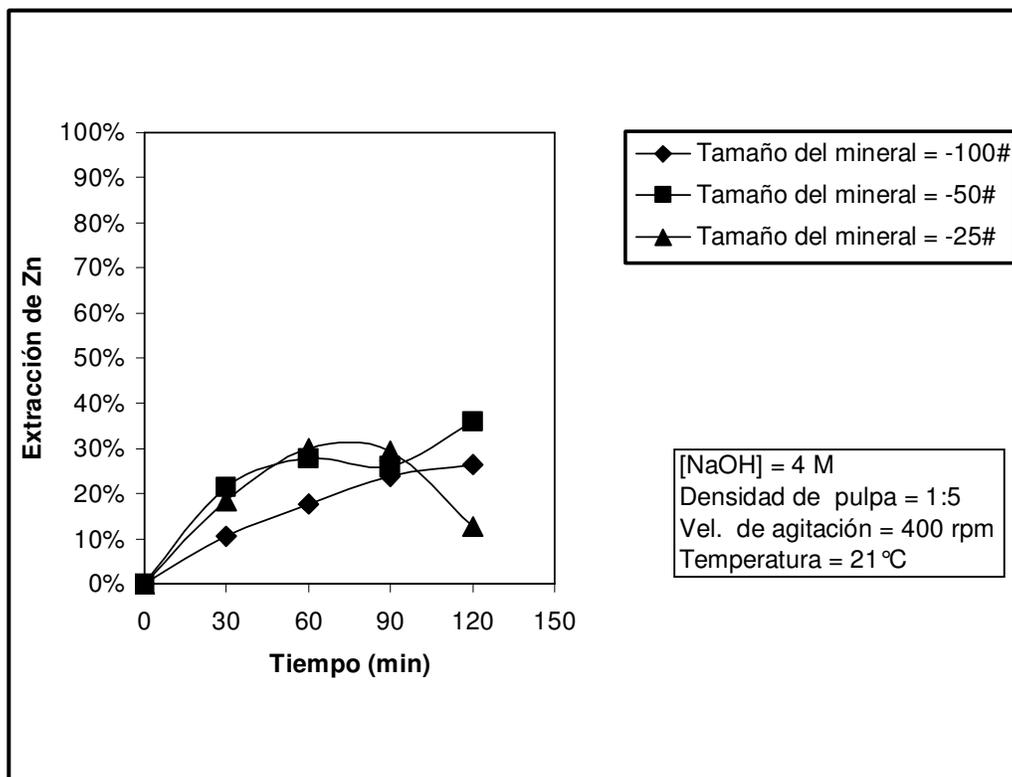


Figura 2. Velocidad de lixiviación de Zn, en función del tamaño del mineral.

II.2. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la densidad de pulpa

En la figura 3 se observa la influencia de la densidad de pulpa, en la lixiviación de Pb, prácticamente no se presenta diferencia en la extracción, entre las tres densidades de pulpa; al liberarse de la ganga, el PbS presenta una alta inercia por su gran densidad, permitiéndole un mejor contacto con la solución de NaOH y estableciéndose una mejor solubilidad del plumbato formado, sin importar cual sea la proporción del PbS/solución de NaOH, es decir se comporta como un proceso de orden cero, con respecto al PbS, donde la velocidad no depende de la "Concentración" del PbS.

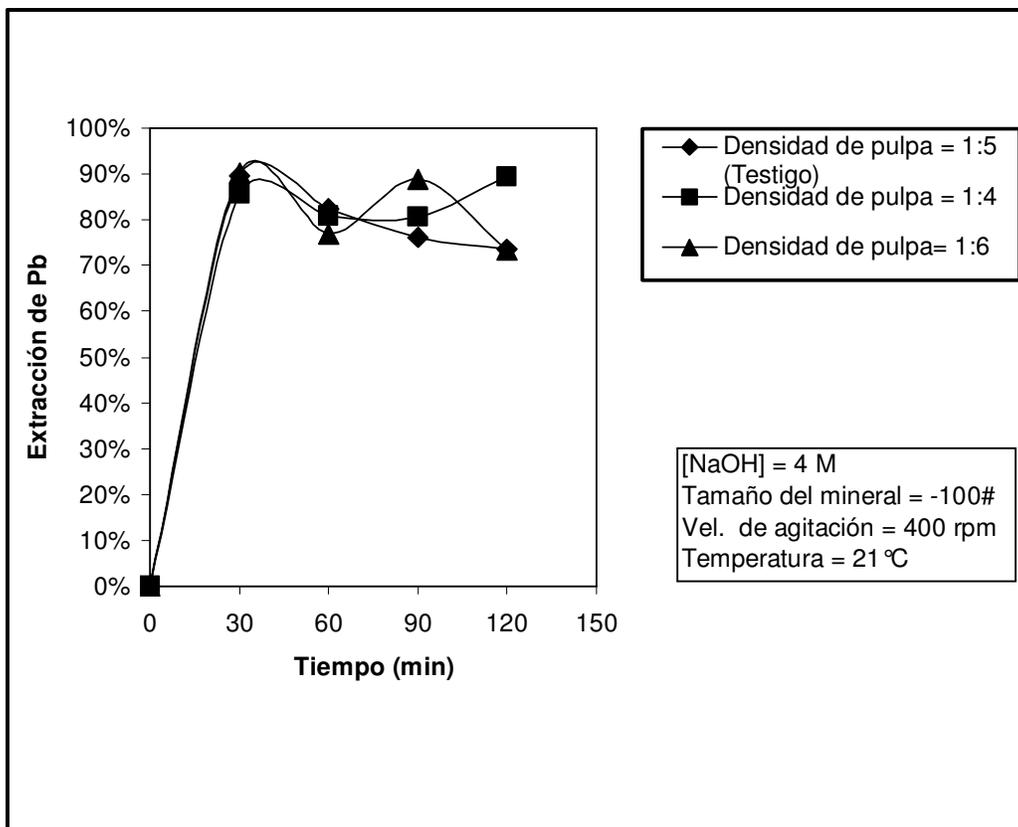


Figura 3. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la densidad de pulpa.

En la figura 4 se presenta la influencia de la densidad de pulpa, en la extracción de Zn; en comparación con el PbS, los porcentajes de extracción son muy bajos y prácticamente no existe diferencia entre las tres densidades de pulpa estudiadas. Bajo estas condiciones (concentración de NaOH 4 Molar) la baja densidad del ZnS no puede vencer la viscosidad de la solución y no se estabiliza el zincato que pudiese formarse.

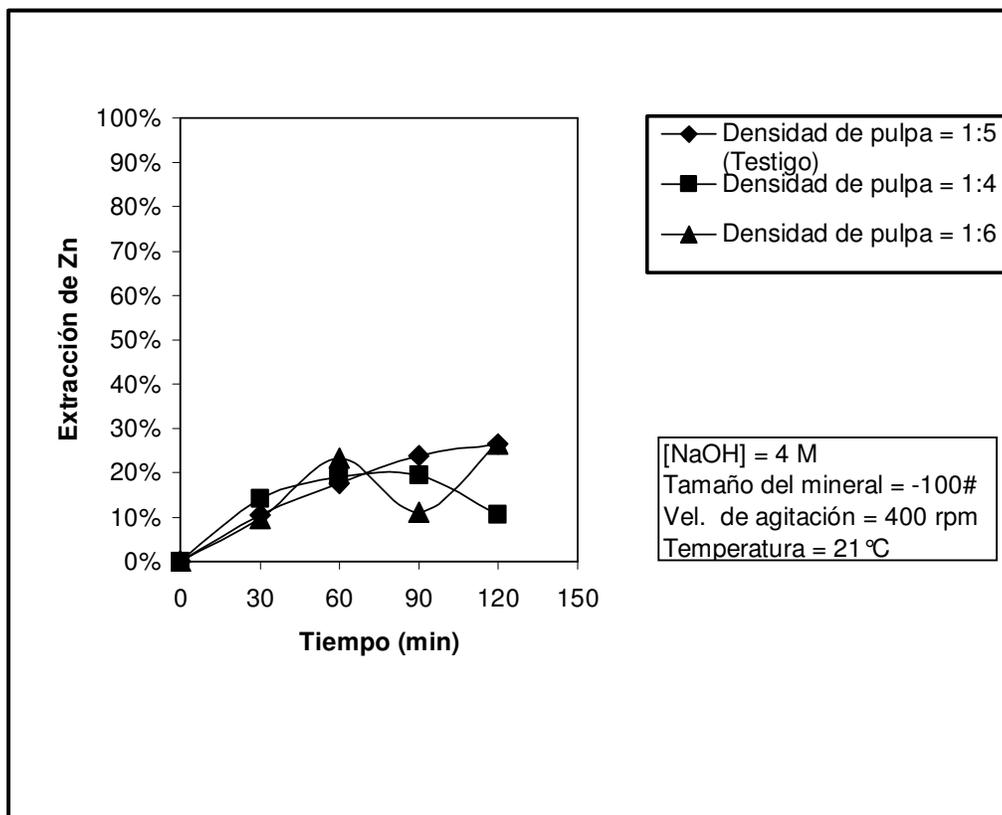


Figura 4. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la densidad de pulpa.

II.3. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la concentración de NaOH

En la figura 5 se presenta la influencia de la concentración de NaOH en la extracción de Pb. Se constata que al elevar la concentración por arriba de 4 Molar, se reducen las recuperaciones de Pb, es probable que a mayor concentración de NaOH se forme mayor proporción de Na_2S de acuerdo a la reacción:



El Na_2S reacciona con el plumbato revirtiendo la reacción, para formar nuevamente el PbS, es decir se re-precipita, no es conveniente para el Pb incrementar la concentración de NaOH más allá de 4 Molar. Esta reversibilidad

de la reacción podría estar condicionada por una posible saturación del plumbato en la solución de NaOH.

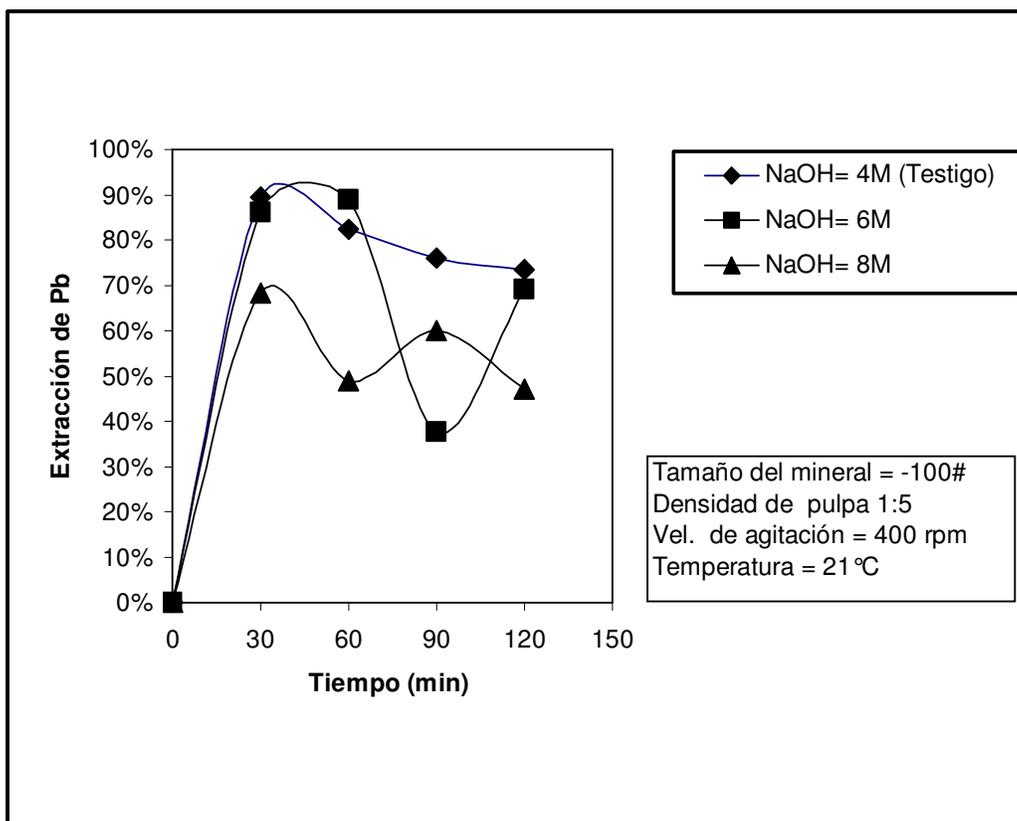


Figura 5. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la concentración de NaOH.

En la figura 6 se presenta la influencia de la concentración de NaOH en la extracción de Zn; observamos como, a medida que se eleva la concentración de NaOH, mejora la velocidad y recuperación de Zn a diferencia de lo que sucede con el Pb, ya que desde el inicio la concentración de zincato es mucho más baja que la del Pb, o de otra forma, la solución permanece diluida con respecto al Zn y no se presenta la reprecipitación del ZnS.

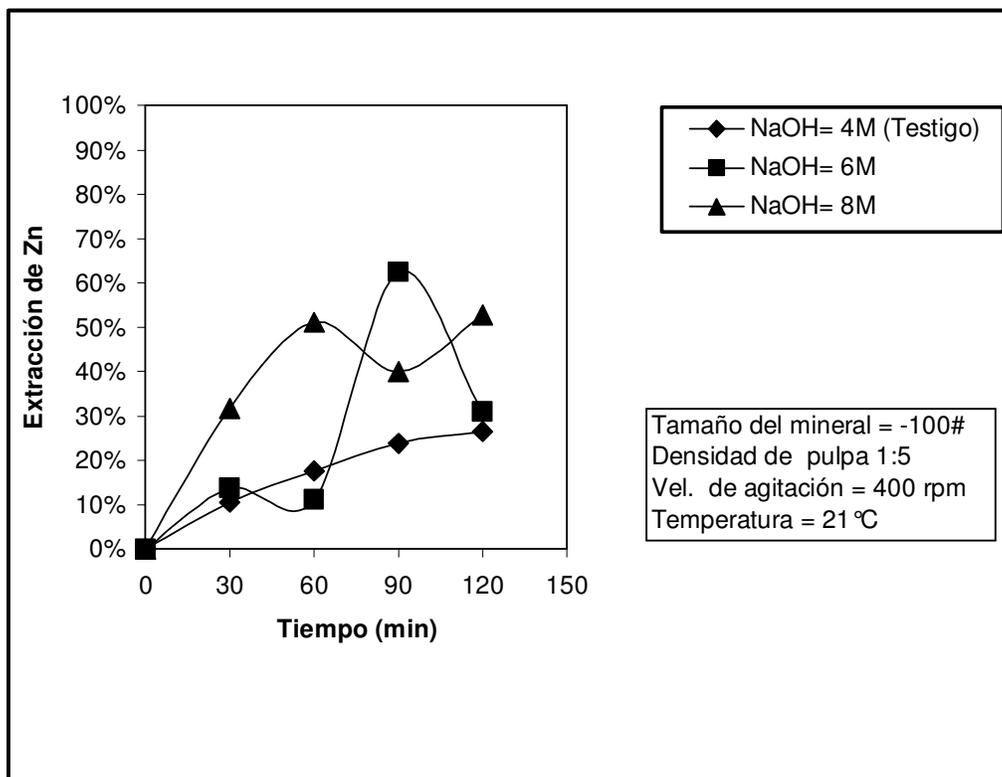


Figura 6. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la concentración de NaOH.

II.4. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la temperatura

En la figura 7 se presenta la lixiviación de Pb al variar la temperatura, ésta resulta de una gran sensibilidad en la reacción, la velocidad y recuperación de este elemento disminuye al incrementar la temperatura. Esto se puede deber a que la disolución del PbS por el NaOH es de naturaleza exotérmica y el incremento de temperatura inhibe la formación del plumbato. También puede suceder que la temperatura reduzca la viscosidad de la solución y tiene lugar una precipitación del plumbato por el nivel de saturación.

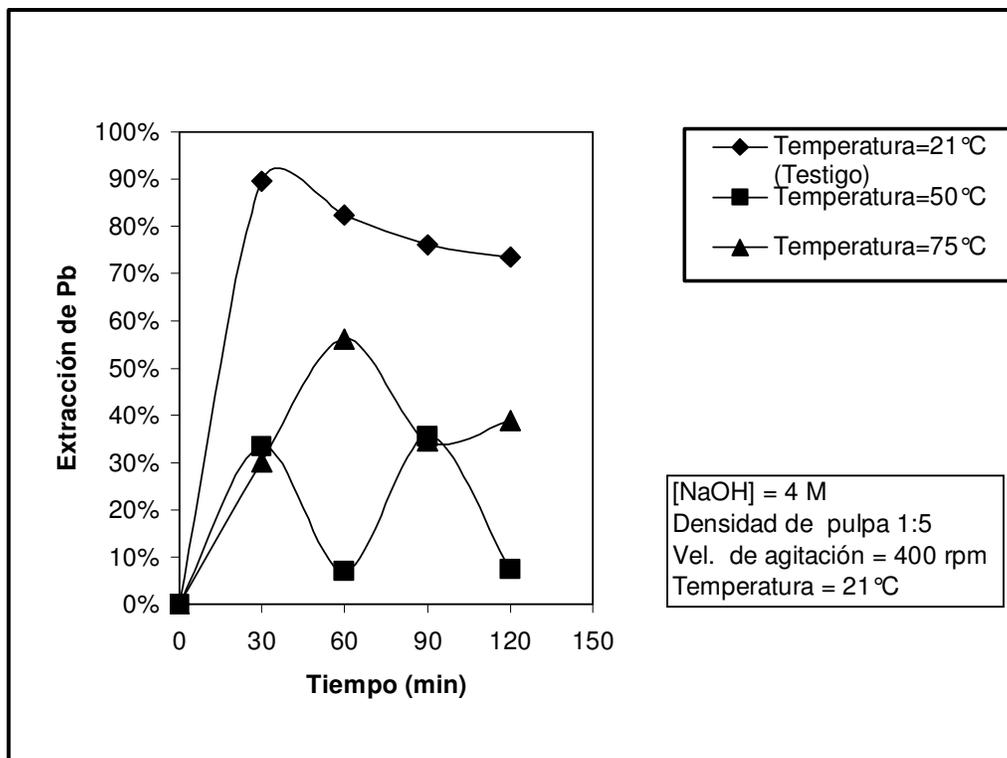


Figura 7. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la temperatura.

En la figura 8 se presenta la lixiviación de Zn, al variar la temperatura, la velocidad y recuperación aumentan, esto sucede al incrementar la temperatura de 21 a 50°C. Muchas reacciones de compuestos de Zn (con diversos reactivos) son de naturaleza endotérmica, tal como sucede con el proceso electrolítico del ZnO con H₂SO₄. Este podría ser el caso del incremento de velocidad y recuperación para la reacción del ZnS con el NaOH. Al aumentar la temperatura de 50 a 75°C ya no se observa un aumento posterior de velocidad de lixiviación y recuperación de Zn, posiblemente porque la solución tiende a saturarse con el zincato.



Al incrementarse la temperatura disminuye la viscosidad de la solución de NaOH, lo cual también podría ser un factor que, favorece el incremento en velocidad y recuperación observados a 50 °C en el Zn.

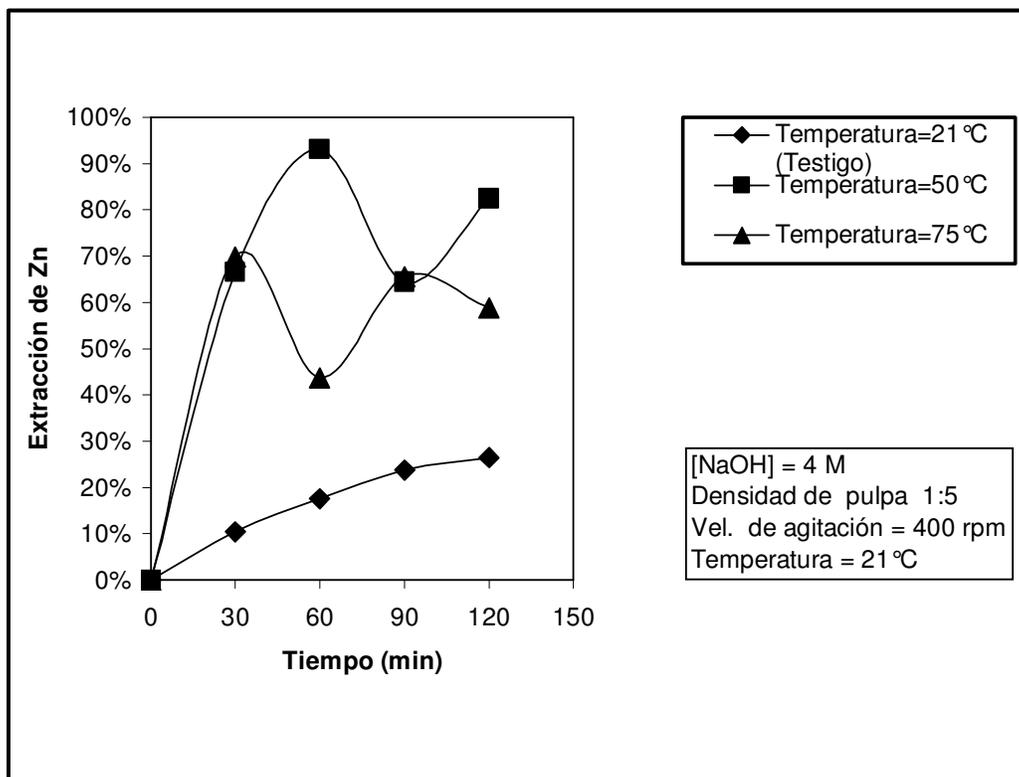


Figura 8. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la temperatura.

II.5. Análisis de la lixiviación de Pb y Zn, en función de la velocidad de agitación

En la figura 9 se presenta el comportamiento de la lixiviación de Pb al variar la velocidad de agitación, no se presentan diferencias en las respectivas curvas de velocidad entre las pruebas de 400 y 800 rpm, pero al incrementarse a 1200 rpm, disminuye notablemente la velocidad y recuperación de Pb, debido a que la solución se satura y puede haber una inversión en la reacción de lixiviación, re-precipitando el PbS.

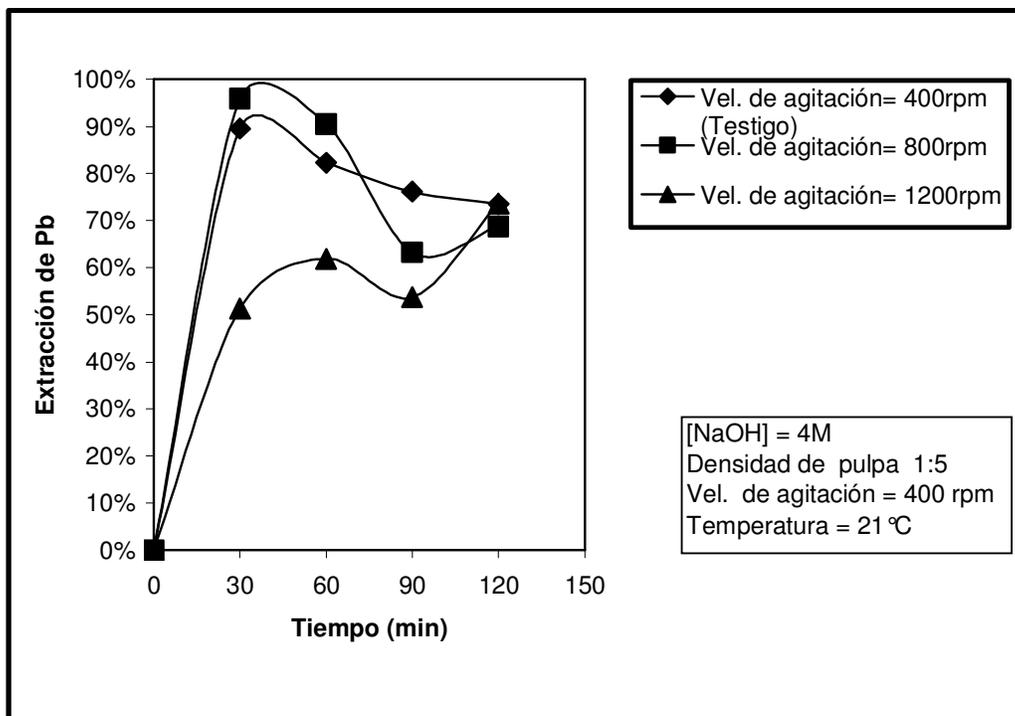


Figura 9. Velocidad de lixiviación de Pb, en función de la velocidad de agitación.

En la figura 10 se presenta el comportamiento de lixiviación de Zn, al variar la velocidad de agitación, al incrementar la agitación de 400 a 800 rpm no cambian notablemente las curvas de velocidad, pero si se incrementa a 1200 rpm, la velocidad y recuperación se incrementan durante los primeros 90 min., esto puede explicarse porque el proceso de disolución de Zn podría estar controlado por difusión y, a mayor velocidad de agitación, aumenta la transferencia de masa por la turbulencia.

Por lo general la lixiviación del PbS con NaOH es más factible que la del ZnS, un comportamiento similar se presenta cuando se disuelven PbO y ZnO con soluciones más diluidas de NaOH.

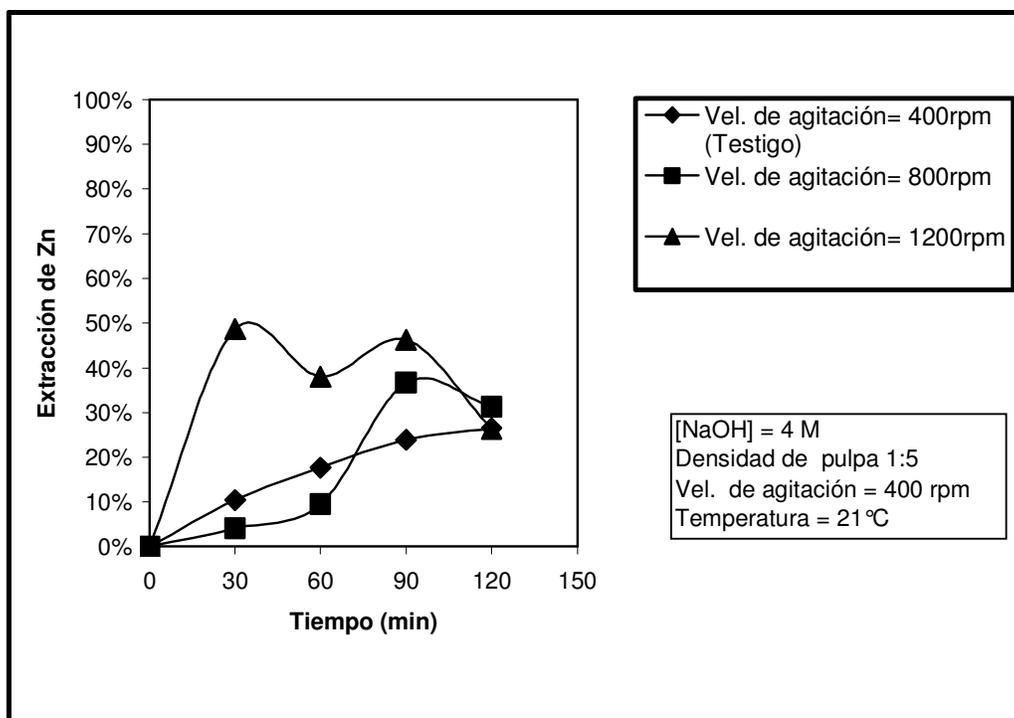
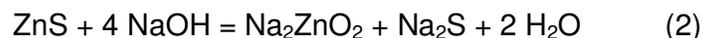
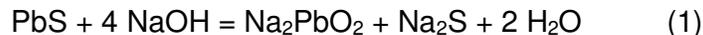


Figura 10. Velocidad de lixiviación de Zn, en función de la velocidad de agitación.

II.6. Solubilidad de PbS, ZnS, PbO y ZnO, en solución de NaOH

Existe poca información sobre la lixiviación de sulfuros de Pb y/o Zn con NaOH, se han realizado más trabajos de investigación para estudiar la disolución de los óxidos de Pb y/o Zn. La solubilidades del PbS y ZnS en NaOH son importantes para determinar su posible aplicación industrial, Hammack (10) presenta una tabla de solubilidad de sulfuros e hidróxidos metálicos en función del pH, en ésta se observa que la solubilidades de $Zn(OH)_2$ y $Pb(OH)_2$ (a pH = 12) son muy bajas, del orden de 0.1 g l^{-1} ; no se presenta información a pH mayor a 12, pero se percibe una tendencia creciente en las solubilidades de ambos hidróxidos. Los compuestos PbS y ZnS presentan todavía más baja solubilidad hasta pH de 13 y 13.5 respectivamente, también se percibe una tendencia creciente a pH's mayores.

Frenay (4) encontró que, a partir de un concentrado gravimétrico de mineral oxidado con 27 % de Zn y 5.2 % de Pb y solución con 150 g l⁻¹ de NaOH (3.75 M), a temperatura ambiente, se disuelven 23 g l⁻¹ de Zn y 3 g l⁻¹ de Pb. Zhao (11) encontró, a partir de smithsonita, temperatura de 95 ° C, solución 5 M de NaOH con presencia de NaCl, una típica composición de solución de 22-25 g l⁻¹ de Zn y 2.96-3.05 g l⁻¹ de Pb. En el trabajo sobre lixiviación de óxidos con NaOH (1), partiendo de un sulfuro tostado, concentración 2.5 M de NaOH y temperatura 25 °C, se logró disolver de 5.1 a 5.9 g l⁻¹ de Pb y de 4 a 5.4 g l⁻¹ de Zn y subiendo la temperatura a 60 °C, 6.3 g l⁻¹ de Pb y 6.0 g l⁻¹ de Zn; éstas no son solubilidades límite, por las condiciones de trabajo, ya que pueden ser más altas, sobretodo para Zn, como se establece en la gráfica para solubilidad de ZnO en soluciones muy concentradas de NaOH encontrada en Habashi (3). Partiendo de los resultados de lixiviación con NaOH del mineral sulfurado, en el presente trabajo, se encontraron altas solubilidades (Pb = 37.7 g l⁻¹ y Zn = 29.6 g l⁻¹); las reacciones químicas propuestas para la lixiviación de galena y esfalerita son:



II.7. Recuperación del Pb y Zn de las soluciones concentradas de NaOH

Zhao (11) propone precipitar PbS de la solución de NaOH con Pb y Zn y hacer una electrólisis de la solución libre de Pb, para depositar (sobre cátodos de acero inoxidable) Zn elemental de 99.5 % de pureza, con un consumo de energía de 2.4 a 2.6 kWh / kg de Zn. Frenay (4) considera que los costos de inversión del proceso electrolítico son altos y propone precipitar PbS y ZnS, a pesar de la difícil filtración que se requiere para separar la esfalerita de la solución; determina un diagrama de flujo complejo (para un proceso industrial) para tratar minerales oxidados. En el presente estudio se propone utilizar Al para cementar conjuntamente Pb y Zn elementales, esto tiene mucha relevancia porque el proceso es muy simple, no hay dificultades operacionales,

tiene costos de inversión y operación bajos, ya que es mínimo el consumo de Al por su estado de oxidación y densidad, se consume entre 20 y 25 % en peso de Al con relación al peso de cemento de Pb-Zn, además el Al en solución se puede precipitar relativamente fácil como $\text{Al}(\text{OH})_3$ y, por calcinación, producir Al_2O_3 . Finalmente, a pesar que se utilizan soluciones concentradas de NaOH, el consumo de este compuesto durante la lixiviación corresponde al consumo estequiométrico para las reacciones 1 y 2, ya que no existe reacción del NaOH con otros metales presentes en la solución.

II.8. Diagrama de flujo propuesto

Con base en los resultados experimentales del trabajo, se sugiere un diagrama de flujo para una aplicación industrial del proceso de lixiviación alcalina de minerales sulfurados de Pb y Zn; se puede ver en el diagrama que se requieren muy pocas operaciones, además de ser sencillas, lo cual es muy favorable para la implementación y operación del proceso.

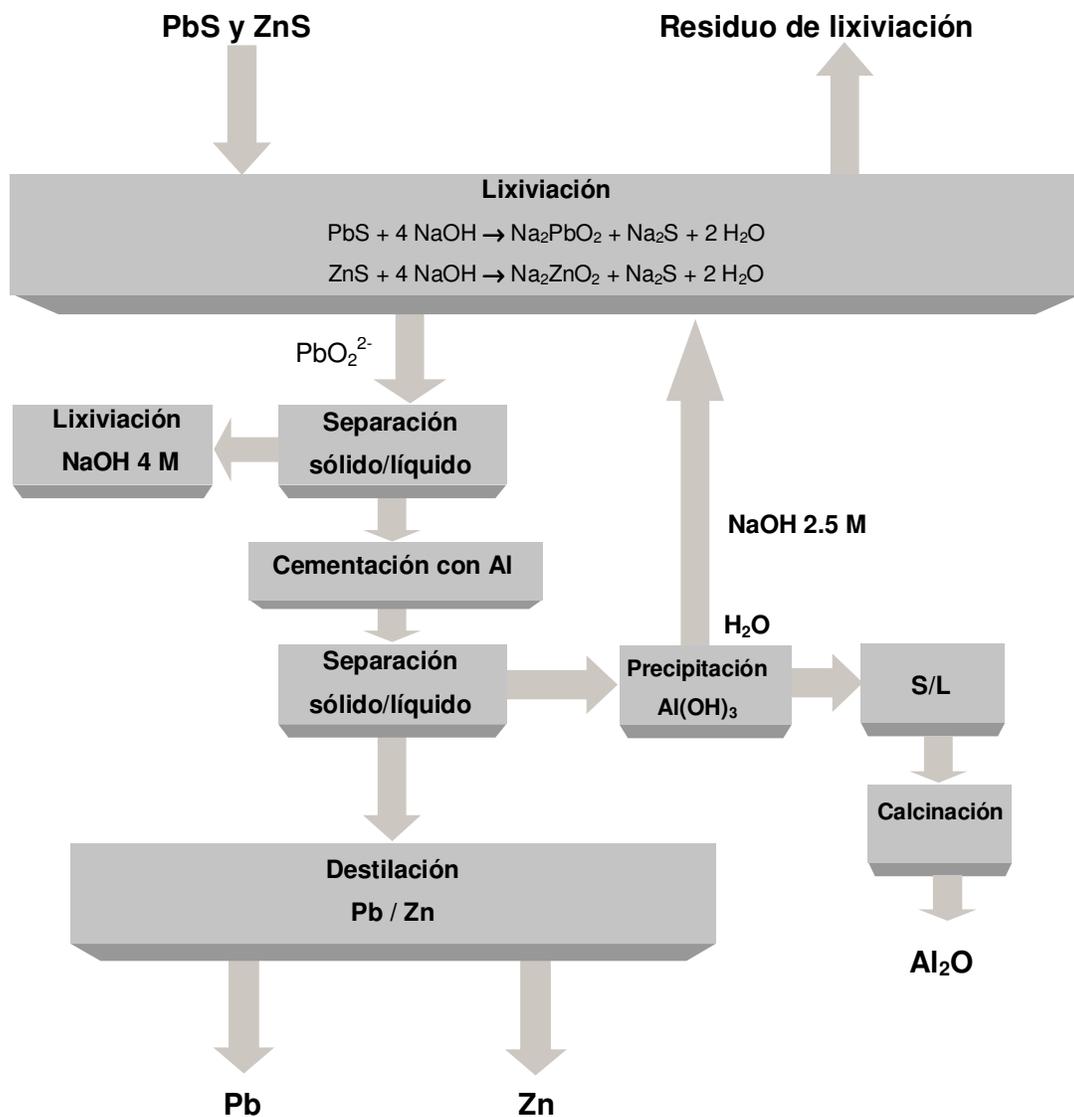


Diagrama 1. Diagrama de flujo propuesto.

CAPÍTULO

V. Ventajas y desventajas de los métodos propuestos



II.1. Ventajas

A continuación se enumeran diversas ventajas que se pueden tener al implementar el proceso de lixiviación de sulfuros de Pb y Zn.

- a. No se disuelve el Fe, no importa la proporción que presente en el mineral, debido al elevado valor del pH.=13
- b. El NaOH es un reactivo sólido y, por lo tanto, fácil de transportar y de adquirir.
- c. No se requiere de equipo especial para su transporte, ni para el proceso de lixiviación, existen diversos materiales metálicos y plásticos que son resistentes al reactivo.
- d. Se puede emplear tanto en procesos pequeños como en grandes.
- e. Debido a su selectividad, se puede aplicar tanto a minerales de baja y alta ley.
- f. Se puede implementar en minerales de Pb y en minerales mixtos de Pb-Zn.
- g. Tomando en cuenta los resultados experimentales, todo indica que es posible la lixiviación de concentrados.
- h. Si no se lleva a cabo la electrólisis, para recuperar los valores de Pb y/o Zn de solución, entonces los costos de la inversión metalúrgica son bajos.
- i. Como únicamente se utiliza NaOH para la lixiviación y Al para la cementación, se tiene un mínimo costo de reactivos.
- j. Si están presentes (en el mineral) As y Sb previamente se pueden precipitar en el medio alcalino por un sulfurante, antes de lixiviar en sí Pb y/o Zn con NaOH.

- k. A partir de los resultados del presente trabajo, todo indica que es posible implementar la hidrometalurgia de Pb, con la condición de que el medio debe ser alcalino.
- l. Otro aspecto muy importante consiste en ser un proceso de lixiviación que no requiere condiciones de presión y temperaturas extremas.
- m. Sí se elige la cementación, como medio para recuperar los valores de solución, se puede usar la chatarra de este elemento.

II.2. Desventajas

También se enuncian algunas desventajas que se pueden presentar al aplicar el proceso de lixiviación alcalina, hay que tenerlas presentes para contrarrestarlas.

- a. Necesariamente se requiere que el mineral tenga un tamaño pequeño para poder ser lixiviado.
- b. En comparación con el medio ácido la solubilidad del Pb y Zn es mucho menor y, el medio es más inestable porque la solución tiende a saturarse.
- c. La solubilidad en el medio alcalino del plumbato es mucho mayor que la del zincato, y presentan una cinética de reacción diferente, lo cual obliga a cambiar las condiciones físicas y químicas del proceso.
- d. Aunque la química resulta sencilla, el control del sistema es mucho más complejo.
- e. El proceso se aplicó a un mineral de S-Pb-Zn de zona superficial, es necesaria la investigación para otros minerales sulfurados de mayor profundidad, con una posible asociación compleja.
- f. El hierro aunque no pasa a solución, se retiene en los residuos sólidos.

CAPÍTULO

VI. Conclusión y recomendaciones



- Es posible lixiviar minerales sulfurados o sulfurados-tostados de Pb-Zn con soluciones concentradas de NaOH.
- En NaOH = 2.5 M se pueden disolver por lo menos de 5.1 a 5.9 g l⁻¹ de Pb y de 4 a 5.4 g l⁻¹ de Zn.
- En NaOH = 4 M se pueden disolver 37.7 g l⁻¹ de PbS y 29.6 g l⁻¹ de Zn.
- La aplicación podría ser de gran interés ya que no disuelve minerales de Fe.
- Las extracciones de Pb y Zn son relativamente rápidas, menos de 2 horas.
- La cementación con Al parece ser el método más conveniente para recuperar Pb y Zn de las soluciones alcalinas cargadas.
- Sería apropiado encontrar la forma más funcional de proceso: lixiviación dinámica, en pilas, por percolación o en montón.
- Además de los experimentos cinéticos es importante determinar los aspectos termodinámicos de la lixiviación.
- Es importante determinar los parámetros de operación, cinética y termodinámica para la cementación
- Se determina que el Pb es fácilmente lixiviado por NaOH diluido, hasta con concentraciones de 10 g l⁻¹, pero el Zn requiere concentraciones \geq a 150 g l⁻¹, los tiempos óptimos de lixiviación están entre 45 y 60 minutos, la elevación de la temperatura incrementa ligeramente la velocidad de Zn, pero no para el Pb, económicamente no es atractivo elevarla.

Bibliografía



- (1) Ornelas T. J., Márquez M. M. y Contreras O. G. *Lixiviación alcalina de Pb y Zn a partir de minerales oxidados*. Presentado en conferencia para la Universidad Nacional Autónoma de México. 1999. pp 268-273, 324.
- (2) Van Arsdale Geroge D. *Hidrometalurgia de Metales Comunes*. Primera edición. México. Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana. 1965. pp. 20-21.
- (3) Habashi F. *Hydrometallurgy*. 2ª edición. Quebec. Sainte-Foy-Universidad de Laval, Québec. Canadá. 1999. pp 268-324.
- (4) Frenay, Jean, Peters Francoise. *Development of a new hydrometallurgical process to recover oxidized Zn-Pb deposit*. Universidad de Liège. Bélgica. Proceedings of EMC. 2005. pp 569-579.
- (5) Hämäläinen, M., Hyvärinen, O. and Jyrälä, M., *Solution Purification in the Outokumpu HydroCopper Process*, Hydro 2003, Hydrometallurgical Meeting of the Metallurgical Society of CIM. August 24 – 27. 2003. Vancouver, British Columbia, Canada.
- (6) González-Domínguez J.A., Peters E, *The refining of lead by the Betts process*. Journal of applied electrochemistry 21.1991. pp 189-202.
- (7) Habashi, F. Metals from ores. *An Introduction to Extractive Metallurgy*. Metallurgie Extractive Québec. Sainte Foy. Quebec. Canada. Distributed by Laval University Bookstore. 2003.
- (8) Hydrometallurgy Innovations, The Estern Mining and Metallurgical Research Institute for Non-ferrous Metals, http://vcm.ukg.kz/eng/v3_7.htm#1 [Consulta: jueves, 12 de febrero de 2009].
- (9) Andrés Reghezza. *Precipitación de Soluciones*. Presentado en la conferencia para la Universidad de Concepción. Concepción. Chile. 1987.
- (10) R. W. Hammack, H. M. Edenborn y D. H. Dvorak. *Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study*. Wat. Res. Vol. 28, No. 11. Elsevier Science Ltd. Impreso en Gran Bretaña.1994. pp 2321-2329.
- (11) Zhao Youcai y Stanforth Robert. *Production of Zn Powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores*. Hydrometallurgy. Vol. 56 (2). 2000. pp 237-249.
- (12) Kotz J.C. *Química y reactividad química*. 5ª edición. México. Thomson. 2003. pp. 852