

12
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**“HIDROMETALURGIA DEL
ANTIMONIO”**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
RUPERTO MEJIA CRUZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	5
CAPITULO I. Revisión Bibliográfica.	
I.1 Jamesonita.	6
I.2 Química.	
I.2.1 Química del azufre alcalino.	6
I.2.2 Química del sulfuro de antimonio alcalino.	9
I.3 Procesos de lixiviación comerciales (Sunshine Mining Metallurgy Co.).	17
I.4 Obtención del antimonio electrolítico.	20
CAPITULO II. Parte Experimental.	
II.1 Lixiviación.	
II.1.1 Materia prima.	
II.1.1.1 Concentrado de jamesonita.	22
II.1.1.2 Reactivos.	23
II.1.2 Descripción del equipo.	23
II.1.3 Procedimiento de Lixiviación.	25
II.1.3.1 Efecto de la temperatura.	25
II.1.3.2 Efecto del tamaño de partícula.	25
II.1.3.3 Efecto de la relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$.	26
II.1.3.4 Efecto del porcentaje de sólidos.	26
II.1.4 Análisis químico de la solución alcalina producto de la lixiviación.	26
II.2 Electrólisis.	
II.2.1 Materia prima.	
II.2.1.1 Solución alcalina(electrólito).	27
II.2.2 Descripción del equipo.	27
II.2.3 Procedimiento de electrólisis.	30

II.2.3.1	Efecto de la concentración de antimonio sobre la eficiencia de corriente.	31
II.2.3.2	Efecto de la concentración de sosa en el anolito sobre la eficiencia de corriente.	31
CAPITULO III.	Resultados y calculos.	32
III.1	Lixiviación.	32
III.2	Electrólisis.	40
CAPITULO IV.	Discusión de Resultados.	44
	Conclusiones.	50
	Recomendaciones para trabajos futuros.	52
	Bibliografía.	53
	Anexo # 1	54
	Anexo # 2	56

INTRODUCCION

Es de gran importancia saber que uno de los tantos problemas nacionales que actualmente enfrenta nuestro país es el aprovechamiento eficiente de nuestros recursos minerales, razón por la cual mediante la formación de éste trabajo se pretende contribuir con un pequeño esfuerzo para dar a conocer los parámetros óptimos que deben ser considerados en los procesos que involucran la disolución y recuperación de antimonio a partir de los concentrados de jamesonita ($S_{14}Sb_6Pb_4Fe$), ya que al revisar la literatura se encontró que las patentes existentes sobre lixiviación y electrólisis de antimonio son exclusivas para la estibinita (Sb_2S_3) y la tetrahedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$).

La concentración de la jamesonita de (Zac) da como resultado una sulfosal de plomo-plata-antimonio, la cual es utilizada como materia prima en el proceso de lixiviación alcalina, y a su vez el licor rico producto de la lixiviación alcalina es utilizado como materia prima en el proceso de reducción electrolítica (electrólisis) ambos procesos forman parte de la Hidrometalurgia, la cual estudia los procesos que involucran reacciones químicas en solución acuosa para la extracción de metales.

Por ello la finalidad de la elaboración del presente trabajo fue la de determinar los parámetros óptimos para llevar acabo la disolución y recuperación de antimonio, por medio de los procesos de lixiviación alcalina y reducción electrolítica respectivamente, a partir de los concentrados de jamesonita, ya que la Unidad Santa Rita de Comisión de Fomento Minero, Nieves, Zac., México cuenta con dichas instalaciones, Además de que los concentrados que produce dicha planta de beneficio, debido a su alto contenido de antimonio no son comerciales en el mercado nacional.

CAPITULO I. Revisión bibliográfica.

I.1 Jamesonita ($S_{14}Sb_6Pb_4Fe$)

Propiedades físicas.- exfoliación (0 0 4) buena; fractura irregular o concoidea, quebradizo. H.= 2 - 3. G.= 5.5 - 6.0. lustre metálico. color gris acero o gris plomo oscuro, raya negra grisácea, opaco. (1)

Composición.- en $S_{14}Sb_6Pb_4Fe$: Pb 40.16% ; Sb 35.39% ; S 21.74% ; Fe 2.71% . El Cu y Zn pueden hallarse presentes en pequeñas cantidades.

Cristalografía.- monoclinico. ejes a:b:c = 0.8316 ; 1 Y 0.4260.

$\beta = 88^{\circ}36'$ en cristales aciculares: común en formas capilares; también macizo fibroso, paralelo e divergente; compacto macizo.

Yacimiento.- los depósitos hidrotermales de minerales sulfurados pueden haber sido formados por la precipitación localizada de sólidos sulfurados de aguas naturales calientes por pure enfriamiento.

I.2 Química.

I.2.1 Química del azufre alcalino.

El sulfato debe ser el producto de la oxidación del azufre a 100 °C. en solución alcalina, y esto se muestra en la figura I.1, la cual representa el diagrama E-pH del azufre a 100 °C indicando las zonas de estabilidad para cada una de las especies de azufre, y se observa de ellas que SO_4^{2-} puede formarse únicamente hasta potenciales de -0.5 volts o mayores a este, que son los requeridos termodinámicamente. el diagrama de los estados de oxidación del azufre a un pH de 12 constante (figura I.2), indica que si el potencial para formar el SO_4^{2-} fuera incrementado, entonces concentraciones significativas de polisulfuros como $S_2O_3^{2-}$ y SO_3^{2-} existirían en solución. El potencial parcial de oxidación de la solución, no es determinado por la relación S^{2-}/SO_4^{2-} (la cual es completamente irreversible), sino más bien por la relación sulfuro/polisulfuro (12), sin

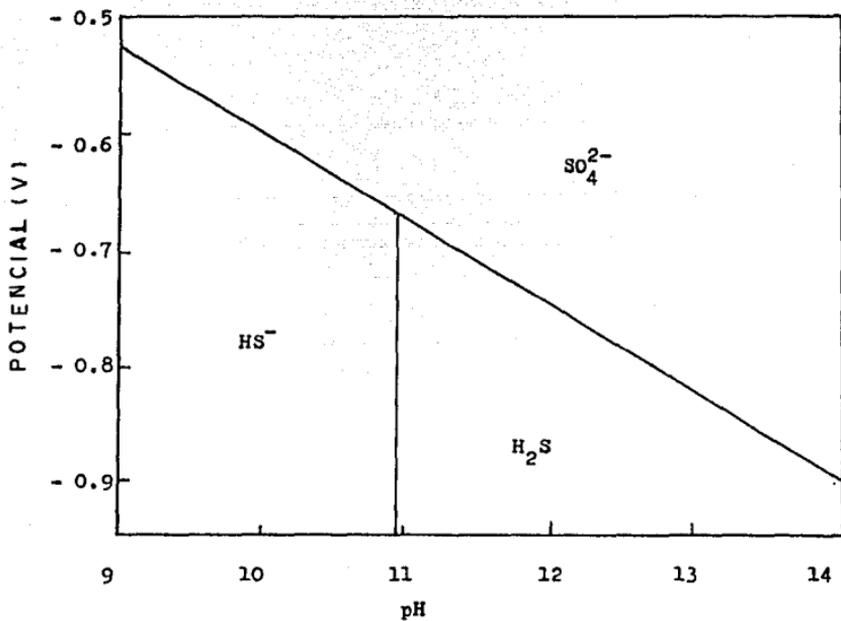


Figura I.I Diagrama E-pH de azufre a 100 °C (3)

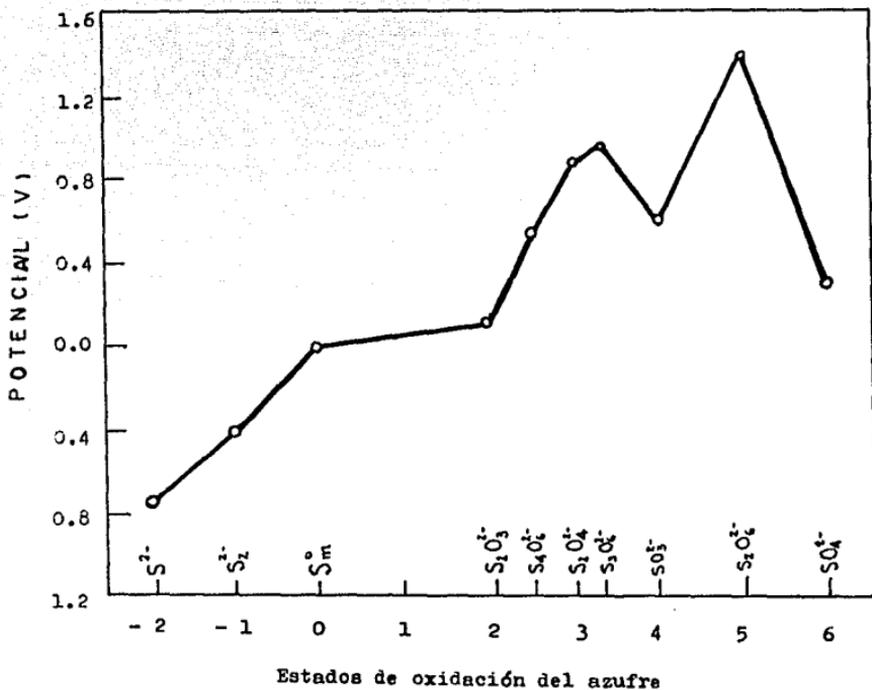
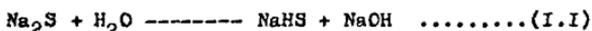


Figura I.2 Diagrama de estados de oxidación del azufre a 100 °C y pH = 12 (3) .

embarco la concentración de equilibrio de polisulfuros es pequeña en solución alcalina, teniéndose un verdadero equilibrio reversible cuando el sulfuro de sodio, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en agua y HS^- y OH^- son formados por hidrólisis. ecuación(I.I)



La figura I.3 muestra que la fracción de incremento de Na_2S con la existencia de S^{2-} a 100°C es una función de la concentración inicial de Na_2S y NaOH .

I.2.2 Química del sulfuro de antimonio alcalino.

El antimonio tiene dos estados de oxidación, Sb(III) y Sb(V) . ambas formas se presentan como compuestos binarios de azufre, que son solubles en solución de complejos de sulfuro.

Un compuesto binario de Sb(III) , es la estibinita Sb_2S_3 . en la estructura de la estibinita, el átomo central de antimonio está rodeado por tres azufres formando una pirámide trigonal siendo está una sulfosal de Sb. en la otra forma el átomo central de antimonio está rodeado por cinco azufres formando una pirámide cuadrada, por un electrón de valencia y un arreglo completo de hibridación $5 \text{S}^2\text{P}^3$ (I3) mostrándose en la estructura el octeto a partir de 4 pares de electrones en un arreglo tetragonal para formar tres enlaces covalentes en la configuración de una pirámide trigonal aún cuando los dos electrones d son considerados en una hibridación Sp^3d^2 . la configuración más probable es un arreglo octagonal de seis pares de electrones: a una pirámide de 5- coordinados más un par. (I3)

Varios complejos de sulfuro de Sb(III) han sido propuestos: SbS_2^- , SbS_3^{3-} , $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$, $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$ y $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$, sin embargo, su dominio relativo de solubilidad no ha sido establecido y no hay certeza de que todas estas especies existan. en la tabla I.I se reportan datos termodinámicos como constantes de equilibrio de la estibinita con sulfu-

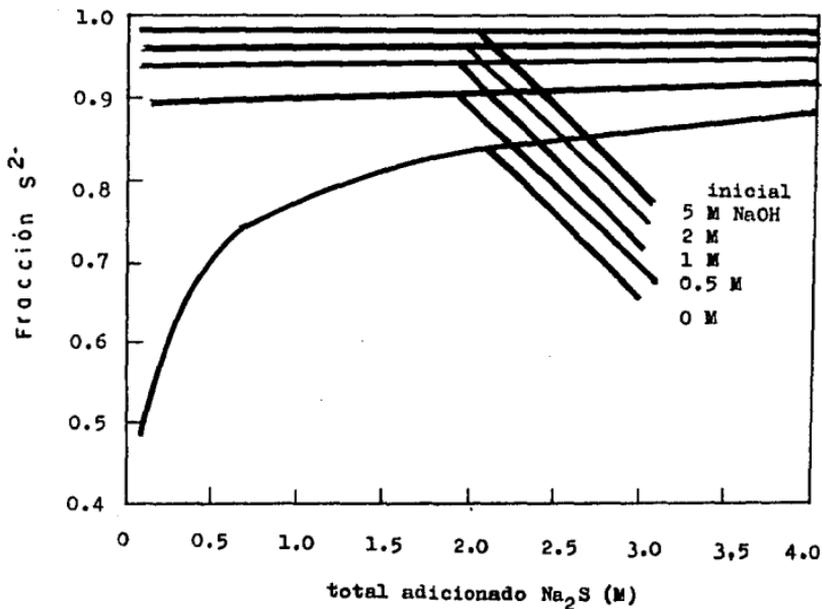


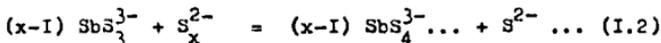
Figura I.3 Fracción adicionada de sulfuro de sodio como ión S^{2-} a $100^{\circ}C$. (3)

Tabla I.I Reacciones propuestas de estibinita y sulfuro y sus constantes de equilibrio a 298°K y 1 atm.(3).

$1/2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 \text{ (s)} + 3/2 \text{ S}^{-2} = \text{SbS}_3^{-2}$	K (298) = 0.89
$1/2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 \text{ (s)} + 1/2 \text{ S}_2^{-2} = \text{SbS}_2^{-2}$	K (298) = 0.45
$\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ (s)} + \text{S}^{-2} = \text{Sb}_2\text{S}_4^{-2}$	K (303) = 2.08
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HS}^- = \text{HSb}_2\text{S}_4^- \text{ (?)}$	K (298) = -2.33
$\text{SbS}_2^- + \text{S}^{-2} = \text{SbS}_3^{-3}$	K (298) = 0.44

ro. (I5)

la figura I.4 muestra las posibles estructuras para los complejos de sulfuro de Sb(III) listados anteriormente, y como se podrá observar de ellas la estructura de SbS_2^- es similar a la de SbS_3^{3-} , sin embargo se manifiesta una deficiencia en los enlaces sencillos con azufre, lo mismo sucede con $Sb_2S_5^{4-}$ y las demás especies, hay una similitud en cuanto a estructura existiendo una deficiencia en el número de enlaces sencillos con azufre, la capacidad del enlace covalente del sulfuro es de dos, cuatro o seis enlaces sencillos o cuatro sencillos y un doble enlace. la estructura de $Sb_4S_7^{2-}$ muestra similitud con la red cristalina de la estibinita. La existencia del ión Sb^{+3} simple jamás ha sido detectada, en tanto los oxi-aniones de antimonio, por ejemplo SbO_2^- son estables. (I7) lo único reportado del sulfuro Sb(V) acuoso es el complejo SbS_4^{3-} y el tiosantimoniato de sodio, $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, de éste un sólido análogo puede ser cristalizado de la solución, la oxidación de Sb (III) a Sb(V) por polisulfuros (ecuación I.6). (I6)



La reducción electrolítica de complejos de sulfuro de antimonio son las bases del electrobeneficio industrial, varios potenciales de reducción han sido ya medidos (tabla I.2).

El producto de solubilidad de muchos sulfuros metálicos es extremadamente bajo, por lo cual son considerados virtualmente insolubles. la tabla I.3 muestra las reacciones que son posibles en solución en medio alcalino.

la tabla I.4 muestra la medición de solubilidades de varios sulfuros metálicos y óxidos en solución de un sulfuro metálico. (I5) la solubilidad de minerales sulfurosos generalmente se incrementa con la temperatura.

La química del sulfuro arsenioso en solución, es similar a la de antimonio. Una comparación de las tablas I.I y I.3 muestran que

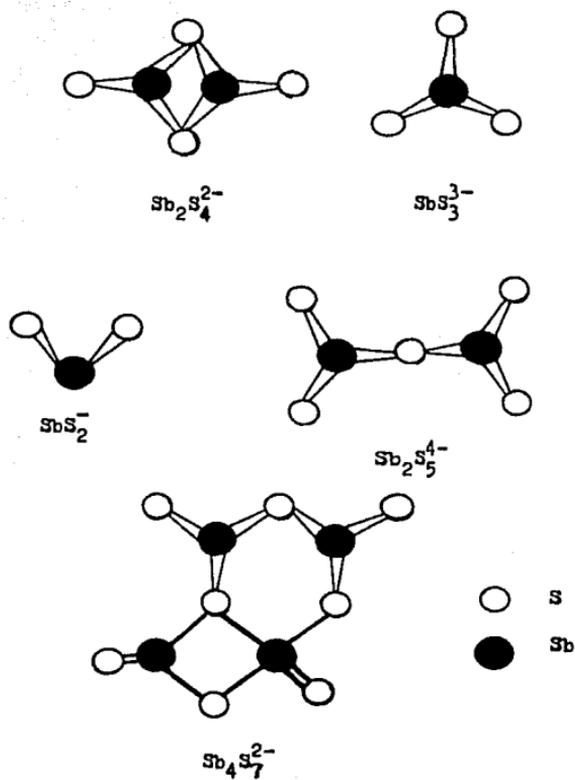


Figura I.4 Estructuras propuestas para los complejos de sulfuro de antimonio(III). (3)

Tabla I.2 Potenciales de reducción de complejos de sulfuro de antimonio. (3)

$\text{SbS}_2^- + 3e^- = \text{Sb} + 2\text{S}^{-2}$	$E = -0.85 \text{ V}$
$\text{SbS}_3^{-3} + 3e^- = \text{Sb} + 3\text{S}^{-2}$	$E = -0.9 \text{ V}$
$1/2 \text{Sb}_2\text{S}_5^{-4} + 3e^- = \text{Sb} + 2.5 \text{S}^{-2}$	$E = -0.86 \text{ V}$
$\text{SbS}_4^{-3} + 5e^- = \text{Sb} + 4\text{S}^{-2}$	$E = -0.78 \text{ V}$
$\text{SbS}_4^{-3} + 2e^- = \text{SbS}_3^{-3} + \text{S}^{-2}$	$E = -0.61 \text{ V}$

Tabla I.3 Reacciones de formación de complejos de sulfuro soluble. (3)

	Log K (298)
$\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{AgS}^-$	23.9
$\text{HgS (s)} + \text{S}^{2-} = \text{HgS}^{-2}$	0.58
$\text{As}_2\text{S}_3 \text{ (s)} + 1/2 \text{S}^{2-} = \text{AsS}_2^-$	1.0
$\text{SnS}_2 \text{ (s)} + \text{S}^{2-} = \text{SnS}_3^{-2}$	5.04
$2 \text{Au} + 2 \text{HS}^- + 1/2 \text{O}_2 \text{ (g)} = 2 \text{AuS}^- + \text{H}_2\text{O}$	29.7

Tabla I.4 Solubilidad de sulfuros metálicos y óxidos en una solución de sulfuro de sodio. (3)

	Conc. de metal (10^{-3} M)	Conc. Na_2S (M)
PbS	0.368	1.10
ZnS	0.384	1.10
CdS	0.1	1.10
FeS	1.96	1.40
Cu_2S_3	14.05	1.10
Cu_2S_3	1.8	1.45
MoS	9.0	1.40
Bi_2S_3	1.0	1.40
PbO	0.7	1.45
ZnO	5.5	1.53
CdO	1.9	1.45
Fe_2O_3	0.05	1.45
NiO	2.1	1.45

AsS_2^- es más estable que el sulfuro de antimonio, hecho que se observa por medio de las constantes, en solución el sulfuro de antimonio es reducido de Sb(V) a Sb(III) en favor de la oxidación de As(III) a As(V). (15)

I.3 Procesos de lixiviación comerciales (Sunshine Mining Metallurgy Co.)

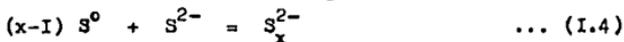
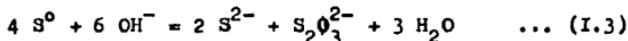
La lixiviación en la planta Sunshine (Idaho E.U) se lleva a cabo en lotes de 4 a 20 toneladas, en tanques de acero cerrados con agitación mecánica, y se calienta con vapor generado de una caldera. Para empezar el ciclo de lixiviación, se adiciona cinco toneladas de tetrahedrita concentrada ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), azufre elemental y se seca cuando la solución alcanza los $95^\circ C$, con la finalidad de apertar el Na_2S en una concentración de 300 g/l, El proceso de lixiviación dura 14 horas a una temperatura de $100 - 103^\circ C$. (10)

Después de la lixiviación, el producto formado se bombea hasta un tanque sedimentador. Los sólidos se filtran dos veces con agua, además de un lavado y se transportan húmedos a una fundición de cobre. La filtración es difícil y en el filtro se deposita un sólido que contiene Na_2S , con un 20 % de humedad.

La solución clara o catelito rico contiene 55 - 65 g/l de Sb, 200-220 g/l de Na_2S y 100 - 110 g/l de S, dicha solución es electrolizada en cátodos de acero común, produciendo un depósito adherente el cual contiene 95 % de Sb, 5 % de As, más 6 - 10 onzas de Ag por tonelada, los ánodos también están hechos de acero común, los cuales están sumergidos en la solución anolítica cuya composición de 275 g/l de NaOH y 30 - 40 g/l de S, separados del catelito por medio de diafragmas de lana, tanto el catelito como el anolite se recirculan y se almacenan en tanques separados hasta agotarse. El catelito agotado que contiene hasta 10 g/l de Sb, es usado para lixiviar y para preparar anolite fresco el cual es desulfurado por reacciones anódicas, el anolite agotado es completamente oxi-

dad e en un autoclave.

A partir de entonces la soluci3n lixiviada se genera con sosa y azufre elemental, y S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ y pelisulfuros S_x^{2-} , son formados directamente. (ecuaciones I.3 y I.4)

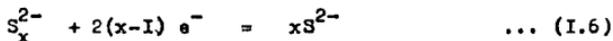


La oxidaci3n produce sulfato. La lixiviaci3n de antimonio existe en la forma pentavalente como SbS_4^{3-} debido a la fuerte oxidaci3n del pelisulfuro.

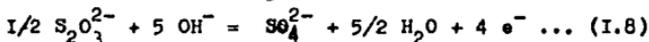
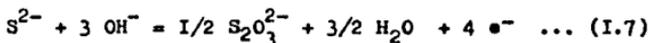
En los c3todos de las celdas en las cuales se lleva acabo el electrobeneficio, el complejo de tetrantimoniate es reducido a metal- (ecuaci3n I.5)



La eficiencia de corriente de 3ste proceso es baja debido a las reacciones secundarias de reducci3n de las especies de azufre oxidadas principalmente los pelisulfuros. (ecuaci3n I.6)



Las reacciones de oxidaci3n del azufre, que consumen sulfuro y sosa se llevan acabo en el 3nodo (ecuaciones I.7 y I.8), por ejemplo.



Los productos an3nicos an3dicos se apartan del c3todo por medio de los diafragmas y fuerzas electrostaticas. La introducci3n de los diafragmas se hizo con la finalidad de tener un alto n3mero de transporte relativo de iones OH^- , la migraci3n de iones sodio del anelito a el catolite es en direcci3n contraria a los aniones. Un balance parcial de masa en la planta de lixiviaci3n Sunshine se muestra en la tabla I.5. (10)

Tabla I.5 Balance en la planta de lixiviación Sunshine.(3)

	Wt	Cu	Sb	Ag	% Distribución		
	(%)	(%)		(OZ)	Cu	Sb	Ag
Gonc. Ag	100	25.0	17.0%	1300	100	100	100
Residuo;Ag-Cu	91	27.5	1.5%	1429	100	8.03	100
Sb en solución	8.1		70 g/l			81.97	
Anolito de deshecho	0.9		10 g/l			10.00	

I.4 Obtención del antimonio electrolítico.

Este proceso se basa en el beneficio de la tetrahedrita argentífera, la cual es un sulfuro complejo de plata, cobre y antimonio, dicha tetrahedrita se lixivia por partidas sucesivas con una solución caliente de sulfuro sódico, dejando reposar y filtrando, la disolución se electroliza en celdas de diafragma, en una celda sin diafragma el S^{2-} del sulfuro sódico utilizado como disolvente es oxidado, para convertirse en S^- y formar Na_2S_2 en el ánodo; éste bisulfuro, a medida que avanza la electrólisis incrementa su concentración siendo suficiente para dificultar y detener el depósito del antimonio en el cátodo, el resultado último, de la electrólisis en una celda sin diafragma es la recisolución del antimonio que se había depositado en el cátodo al principio de la electrólisis, es sabido que durante la lixiviación y la electrólisis, empleando una disolución concentrada en sulfuro sódico, se forman de ella varios productos de oxidación caracterizados por el sulfito sódico Na_2SO_3 , el tiosulfato sódico $Na_2S_2O_3$ y el sulfato sódico Na_2SO_4 (y también algo de carbonato Na_2CO_3). Todos ellos carecen de utilidad para disolver el antimonio, el resultado es que disminuya mucho la eficacia del disolvente para descomponer la tetrahedrita. (7)

Tanto el catolito como el anolito de las celdas se regeneran con soluciones de sulfuro bórico y se vuelve a repetir el ciclo. los precipitados de bario se reducen a sulfuro bórico, valiéndose de carbón, y sirven para el tratamiento de una nueva carga. Durante la electrólisis parte del azufre del catolito va a concentrarse al anolito, de tal forma que una parte del sodio del anolito emigra, también, y se concentra en el catolito, por lo tanto el antimonio se deposita en los catodos, y en el anolito se concentra azufre, formando, entre otros compuestos, polisulfuro sódico Na_2S_2 , sulfito sódico Na_2SO_3 , tiosulfato sódico $Na_2S_2O_3$ y sulfato

sódico Na_2SO_4 , la alcalinidad del anolito disminuye, pero aumenta la del catolito.

Del electrólito que contiene el tioantimonato sódico, Na_3SbS_4 , se hace precipitar el antimonio sobre cátodos de acero.

Con la densidad de corriente, de 2.15 A/dm^2 , a la que se trabaja, no hay corrosión de los electrodos, el antimonio depositado en los cátodos se colecta cada seis días, el electrólito agotado, que contiene de 2 a 5 g/l retorna a los tanques de lixiviación. Como el antimonio es quebradizo, no ofrece dificultad al recogerlo de los cátodos. (7)

CAPITULO II. Parte Experimental.

II.I Lixiviación.

II.I.I Materia prima.

II.I.I.I Concentrado de jamesonita.

La muestra estudiada proviene de la Unidad Santa Rita de Comisión de Fomento Minero, Nieves, Zac., México, y consiste de un concentrado de plata, plomo y antimonio, de color gris plomo oscuro. Está constituido por cristales que tienen una forma euhédrica y subhédrica con un tamaño inferior a 65 mallas. el antimonio se presenta principalmente como jamesonita ($S_{14}Sb_6Pb_4Fe$), la cual se presenta comunmente en forma de cristales aciculares y capilares.

Tabla II.I Análisis Cualitativo Espectrográfico del concentrado.

Elementos	Proporción estimada(%)
Pb, Sb	mayor de 10
Fe, Zn	entre 1 y 10
Si, Cu, Ag, Ca, Al, As	entre 0.01 y 1
Sn, Mg, Ti, Cd, Mn	entre 0.01 y 10.1
Ni	menor de 0.01

Tabla II.2 Análisis químico cuantitativo del concentrado.

Elemento	Resultado
Sb	21.57 %
Pb	34.20 %
S	21.22 %
Fe	5.60 %
Zn	2.20 %
Cu	0.21 %
Au	0.40 g/ton
Ag	1904.0 g/ton

II.I.I.2 Reactivos.

Los reactivos utilizados como agente lixivante para disolver el antimonio del concentrado de jamesonita son: una mezcla de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio, preparados con agua destilada a la concentración de 100 g/l y 75 g/l respectivamente, en una relación de 6/4.

composición de Na_2S (MERCK)	composición de NaOH (MERCK)
sulfuro de sodio hidratado	NaOH min. 99 %
$\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x= 7 - 9)	Na_2CO_3 max. 1 %
Na_2S 32 - 38 %	(Cl) max. 0.0005 %
Sulfito (SO_3) max. 0.1 %	(SO_4) max. 0.0005 %
tiosulfato (S_2O_3) max. 0.5 %	(PO_4) max. 0.0005 %
	(Ca) max. 0.0005 %

II.I.2 Descripción del Equipo.

El equipo utilizado para hacer las lixivaciones es muy simple como se podrá observar en la figura II.I.2, y consta de:

Parrilla (Thermolyne).- Cuya función es la de proporcionar y regular calor, y de está forma incrementar la temperatura hasta la requerida para que la reacción se lleve a una velocidad apreciable.

Reactor.- Es un recipiente de vidrio con una capacidad de dos litros y es en donde se lleva acabo la reacción.

Propela (Heidolph).- Consta de un par de aspas las cuales estan sujetas a un soporte el cual es girado por medio de un motor, con la finalidad de dar agitación a la solución.

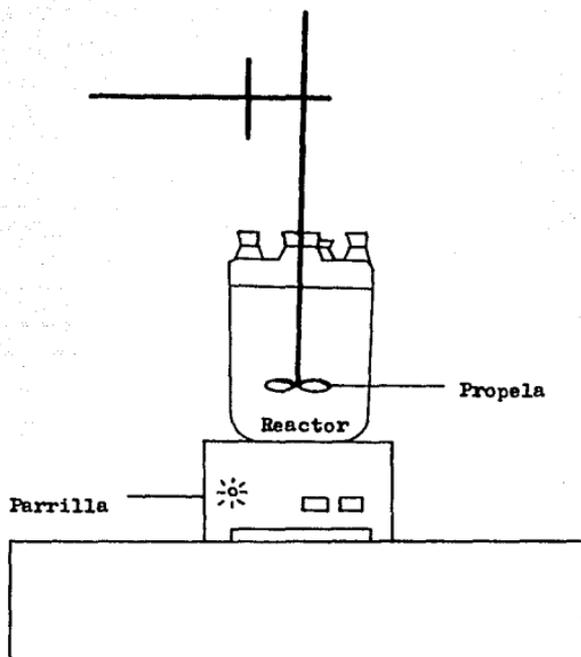
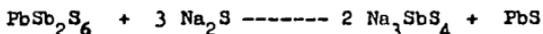


Figura II.1.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO.

II.I.3 Procedimiento de Lixiviación.

Para disolver el antimonio del concentrado de jamesonita se utilizó como disolvente una mezcla de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio, a una concentración de 100 g/l y 75 g/l y una relación de 6/4 respectivamente. siendo la reacción principal de éste proceso la siguiente.



para disminuir la reacción de hidrólisis del Na_2S y la oxidación de la solución se adiciona hidróxido de sodio.

II.I.3.I Efecto de la temperatura.

Para determinar la influencia de la temperatura se hizo una serie de pruebas en las cuales se tomaron tres muestras de 250 g de concentrado con tamaño de partícula constante de -100 mallas, dichas muestras se colocaron en un reactor con un litro de lixivianante a una concentración de 100 g/l de Na_2S y 75 g/l de NaOH en una relación de 6/4 respectivamente, a una temperatura constante de 65,85 y 95 °C, para cada reactor, con una agitación de 130 - 150 RPM, durante seis horas.

II.I.3.2 Efecto del tamaño de partícula.

Para determinar el efecto del tamaño de partícula se cribó el concentrado a -100,-80 + 100,-60 + 80 y 60 mallas, introduciendo 250 g de cada malla a un reactor con un litro de lixivianante con concentración de 100 g/l de Na_2S y 75 g/l de NaOH en una relación de 6/4 respectivamente, a una temperatura constante de 95°C, con agitación de 130 - 150 RPM, durante seis horas.

II.I.3.3 Efecto de la relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$.

Para determinar la relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$, se peso cinco muestras de 250 g de concentrado a -100 mallas, colocando cada una en el reactor con un litro de lixiviante con concentración de 100 g/l de Na_2S y 75 g/l de NaOH , con relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ de : 5/0, 4/1, 3/2, 2/3 y 0/5 respectivamente, manteniendo una temperatura constante de 95 °C, y una agitación de 130 - 150 RPM, durante cinco horas.

III.I.3.4 Efecto del porcentaje de sólidos.

Para está determinación se tomó tres muestras de 250, 375 y 500 g de concentrado a -100 mallas, con un litro de lixiviante con una concentración de 100 g/l de Na_2S y 75 g/l de NaOH en una relación de concentración de 6/4, a una temperatura constante de 95 °C y una agitación de 130 - 150 RPM, durante cinco horas.

II.I.4 Análisis químico de la solución alcalina producto de la electrólisis.

Los análisis de los licores provenientes de las lixiviaciones, se efectuaron por medio de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, dicha técnica difiere únicamente en la preparación de la muestra, porque ahora se tiene una muestra líquida, ya que para la preparación de estándares y optimización y estandarización de parámetros de espectrofotómetro se siguen los pasos mencionados en el anexo # 1.

Preparación de la muestra.

Se toma una alícuota de 1 ml de licor lixiviado y se lleva a un matraz volumétrico de 100 ml hasta el aforo, de está solución se

toma una alicuota de 10 ml y se lleva a un matraz volumétrico de 100 ml hasta el aforo, de esta última solución leer directamente en el espectrofotómetro, una vez que hayan sido optimizados y estandarizados los parámetros requeridos.

Tabla II.3 Análisis por E.A.A. para los elementos de interés en el licor producto de lixiviación.

Elemento	Muestra 1 (ppm)	Muestra 2 (ppm)
Sb	38.3	38.3
Pb	0.10	0.10
Zn	0.035	0.035
As	0.60	0.60
Cu	0.0	0.0

II.2 Electrólisis.

II.2.1 Materia prima.

II.2.2.1 Solución alcalina (electrólito)

La materia prima que se utilizó en el proceso de electrólisis es la solución alcalina proveniente de las lixivaciones, con la concentración que se observa en la tabla II.3.

II.2.2 Descripción del Equipo.

El equipo utilizado en el proceso de electrólisis se muestra en la figura II.2.2 y consta de:

Celda o cuba electrolítica.- Es el recipiente en el cual se introducen los electrodos y solución (electrólito), para llevarse a cabo los procesos de naturaleza electrolítica.

material: fibra de vidrio.

dimensiones: largo = 30 cm ; ancho = 20 cm ; altura = 20 cm.

Barra conductora.- Es un conductor por el cual circula la corri-

ente proveniente del rectificador, y es llevada por los electrodos a la solución.

material: cobre.

dimensiones: largo = 46.7 cm ; ancho = 1.7 cm ; espesor = 1.3 cm.

Electrodos.- En los electrodos es donde se llevan acabo los procesos de oxidación y reducción; en el electródo negativo o cátodo es donde se lleva acabo la reacción de reducción y depositación del antimonio metalico; en el electródo positivo o ánodo es donde se lleva acabo la reacción de oxidación.

material: placa de acero(ánodo y cátodo).

dimensiones: largo = 18.6 cm ; ancho = 16.6 cm ; espesor = 4 mm.

Diafragmas.- El diafragma es una barrera que impide la adherencia de impurezas en el cátodo, formadas en el ánodo durante el proceso de electrólisis.

material: lona

dimensiones: largo = 19.4 cm ; ancho = 16.8 cm ; espesor = 1.2 cm.

Bomba peristaltica.- Cuya función es la de recircular el electrólito en la cuba, por medio de una manguera de polivinilo y orificios de 2.5 cm de diametro localizados en los extremos opuestos, sobre las paredes transversales de la celda.

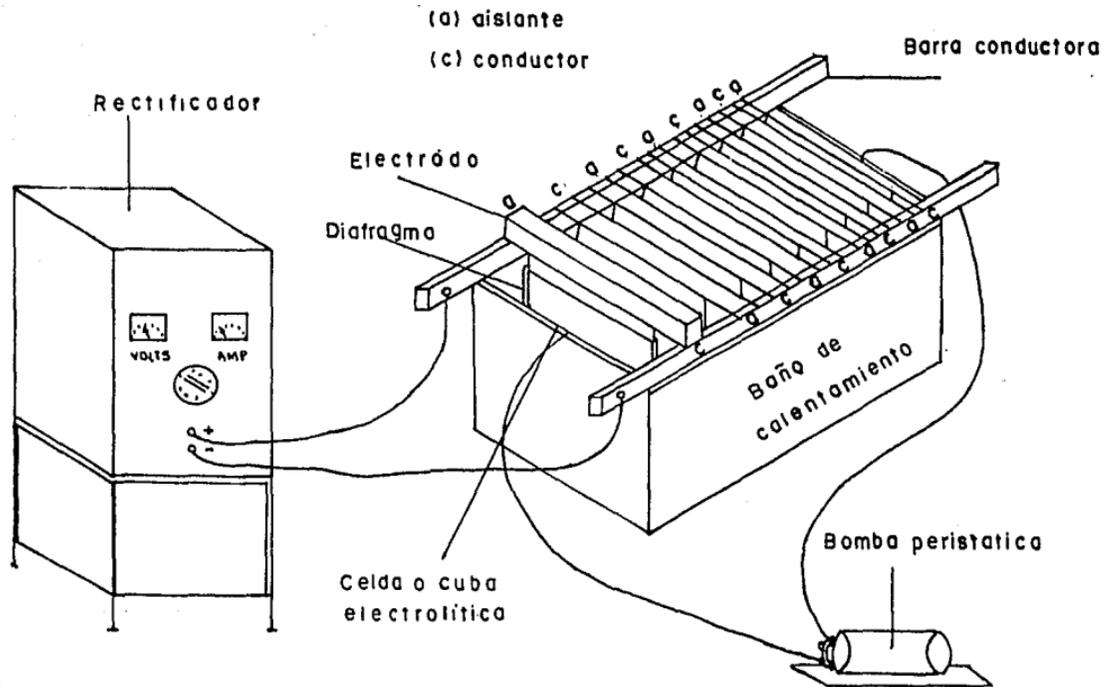
Rectificador.- El rectificador convierte la corriente alterna a corriente continua, dicho rectificador presenta dos medidores, uno de intensidad de corriente con una capacidad de 0 - 250 Amp. el otro medidor es para el voltaje de 0 - 10 volts, más dos terminales (+ y -).

Baño de calentamiento(THELCO).- Cuya función es la de mantener constante la temperatura del electrólito y consta de un recipiente rectangular que contiene nujol, el cual transfiere el calor al electrólito.

dimensiones: largo = 34 cm ; ancho = 26.5 cm ; altura = 17.5 cm.

Figura II.2.2

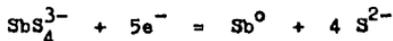
DESCRIPCION DEL EQUIPO



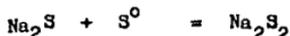
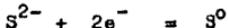
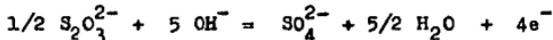
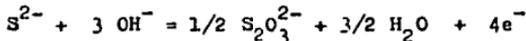
III.2.3 Procedimiento de Electrólisis.

Para recuperar el antimonio de la solución alcalina (electrolito), se utiliza el método de electrodeposición, en el cual la concentración de antimonio va disminuyendo hasta agotarse, simultáneamente se regenera sulfuro de sodio, por lo que las reacciones más probables que se llevan a cabo se presentan a continuación.

reacción catódica



reacciones anódicas



Los productos de oxidación formados en el ánodo como: Na_2S_2 y Na_2S disminuyen la eficiencia de corriente electrolítica, por lo que se instaló un diafragma de lona donde va sumergido el ánodo para evitar las impurezas.

Los efectos de las variables que se estudiaron en la deposición electrolítica del antimonio son: efecto de la concentración de antimonio sobre la eficiencia de corriente y efecto de la concentración de sosa en el anolito sobre la eficiencia de corriente.

II.2.3.1 Efecto de la concentración de antimonio sobre la eficiencia de corriente.

Para determinar el efecto de la concentración de antimonio se efectuó una serie de pruebas en las cuales se utilizó un volumen de 8.760 l. de electrólito previamente preparado con concentraciones de 21 y 30 g/l de antimonio, la concentración de sosa en el anolito se ajustó a 290 g/l, utilizándose una densidad de corriente de 2.8 Amp/dm², la temperatura del electrólito es de 50 °C y el flujo constante de alimentación y descarga del electrólito de 72 l/h, durante seis horas.

II.2.3.2 Efecto de la concentración de sosa en el anolito sobre la eficiencia de corriente.

Para determinar el efecto de la concentración de sosa en el anolito se hizo una serie de pruebas, en las cuales se utilizó un volumen de 8.760 l. de electrólito con una concentración constante de 30 g/l de antimonio y una concentración de 270, 280 y 290 g/l de sosa en el anolito para cada corrida, la densidad de corriente es de 2.8 Amp/dm², la temperatura del electrólito es de 50 °C y un flujo constante de alimentación y descarga de 72 l/h.

CAPITULO III.- RESULTADOS Y CALCULOS.

III.I (lixiviación).- A continuación se listan las tablas (III.I.1; III.I.2; III.I.3; III.I.4), en las cuales se muestran los resultados de las recuperaciones obtenidas en el proceso de lixiviación alcalina.

Tabla III.I.I Efecto de la temperatura sobre la disolución de antimonio.

Temperatura = 95 °C		
tiempo(hs)	conc. (ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) recuperación de Sb
1	15.63	28.98
2	20.80	38.57
3	25.38	47.06
4	36.82	68.28
5	38.30	71.02
6	37.50	69.54
Temperatura = 85 °C		
tiempo(hs)	conc. (ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) recuperación de Sb
1	11.19	20.93
2	12.47	23.12
3	13.49	25.01
4	13.84	25.66
5	15.44	28.63
6	15.24	28.26

Temperatura = 65 °C		
tiempo(hs)	conc. (ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) recuperación de Sb
1	7.34	13.61
2	9.96	18.47
3	10.63	19.71
4	11.54	21.40
5	11.64	21.58
6	11.58	21.47

Calculos: el siguiente cálculo es para determinar la recuperación máxima en el proceso de lixiviación, cuando han transcurrido cinco horas, a una temperatura de 95 °C, con los parámetros que se listan en la gráfica III.I.I.

Lectura = 38.3 ppm de Sb

ppm = 38.3 x fd(1) x fd(2)

fd = factor de dilución = vol. de aforo / vol. de alicuota.

fd(1) = vol. de aforo(1)/vol. de alicuota(1) = 100 ml/1 ml = 100

fd(2) = vol. de aforo(2)/vol. de alicuota(2) = 100 ml/10 ml = 10

ppm = 38.30 x 100 x 10 = 38300 mg/l de Sb

38300 mg/l de Sb x 1 g/ 1000 mg = 38.30 g/l de Sb

38.30 g/l de Sb x 1 l = 38.30 g de Sb obtenidos.

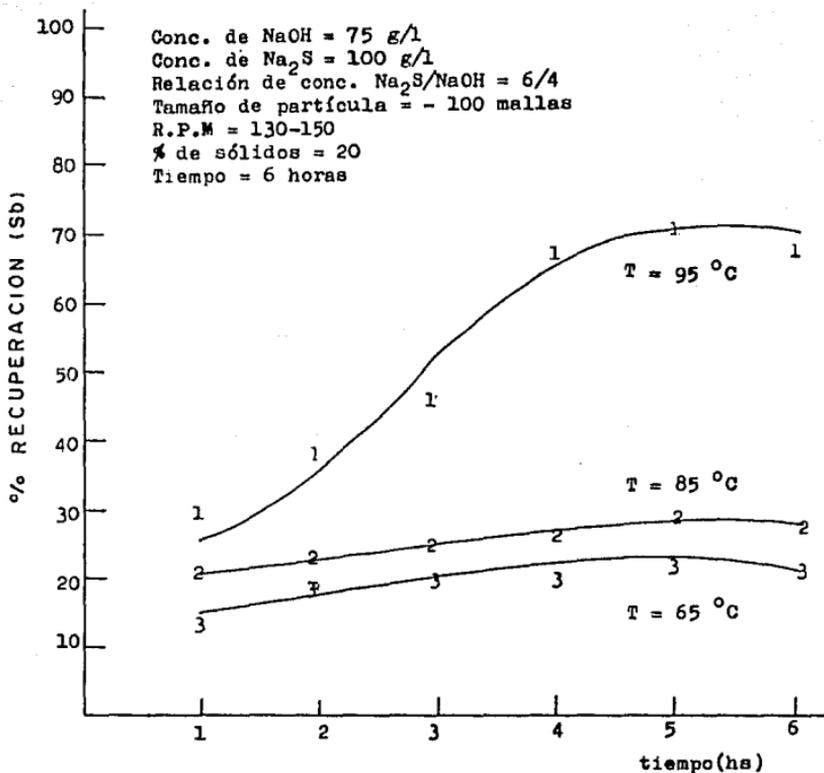
% de Recuperación = gramos obtenidos / gramos iniciales x 100

gramos iniciales = peso de la muestra x % de Sb

gramos iniciales = 250 g de Sb x 0.2157 = 53.925 g de Sb

% de Recuperación = 38.30 g de Sb / 53.925 g de Sb x 100 = 71.02

% de Recuperación = 71.02

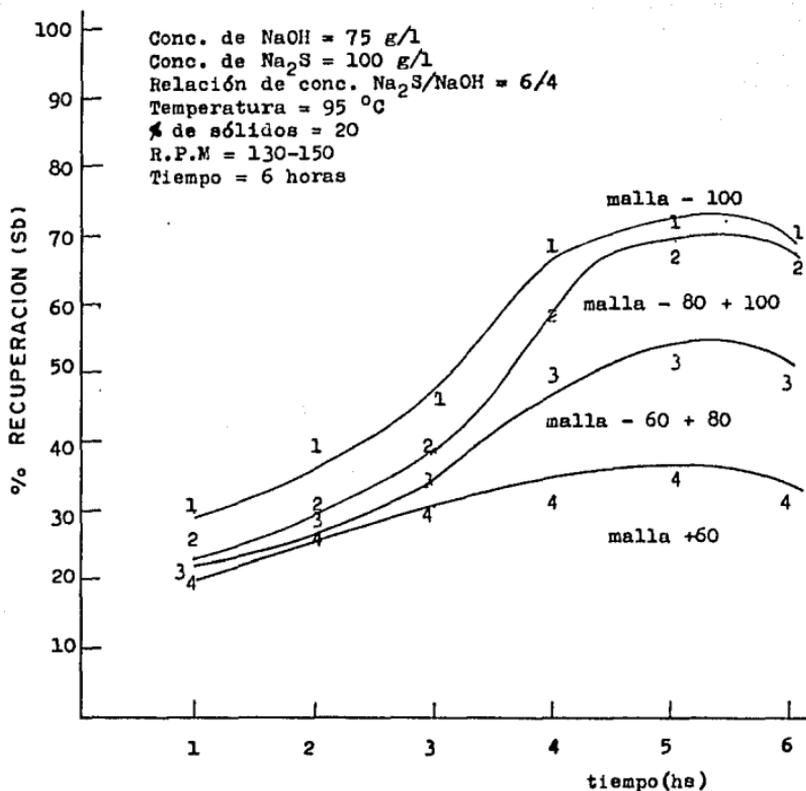


Gráfica III.I.I Variación del % de recuperación de Sb en función del tiempo para tres diferentes temperaturas 65, 85 y 95 °C en la etapa de lixiviación alcalina.

Tabla III.I.2 Efecto del tamaño de partícula sobre la disolución de antimonio.

malla 100 (150 μ m)		
tiempo(hs)	conc.(ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) recuperación de Sb
0.5	9.08	16.83
1.0	11.97	22.19
1.5	14.52	26.92
2.0	16.20	30.04
2.5	16.76	31.08
3.0	20.82	38.60
3.5	28.81	53.42
4.0	36.28	67.27
4.5	36.50	67.68
5.0	37.25	69.07
5.5	37.03	68.66
6.0	36.60	67.87
malla 80 (180 μ m)		
tiempo(hs)	conc.(ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) recuperación de Sb
0.5	9.0	16.68
1.0	11.85	21.97
1.5	13.83	25.64
2.0	15.06	27.92
2.5	16.51	30.61
3.0	19.32	35.82
3.5	21.63	40.19
4.0	26.62	49.36
4.5	26.80	49.69
5.0	27.10	50.25
5.5	26.95	49.97
6.0	26.70	49.51

malla 60 (250 μ m)		
tiempo(hs)	conc.(ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) de recuperación Sb
0.5	8.9	16.50
1.0	11.20	20.76
1.5	13.26	24.58
2.0	14.46	26.81
2.5	16.04	29.74
3.0	16.24	30.11
3.5	17.03	31.58
4.0	17.34	32.15
4.5	17.50	32.45
5.0	17.85	33.10
5.5	17.60	32.63
6.0	17.42	32.30



Gráfica III.I.2 Variación del % de recuperación de Sb en función del tiempo para 4 diferentes tamaños de partícula - 100,- 80 + 100,- 60 + 80 y + 60 mallas en la etapa de lixiviación alcalina.

Tabla III.I.3 Efecto de la relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ sobre la disolución de antimonio.

rel. de conc. $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$	conc.(ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) recuperación Sb
5/0	32.5	60.26
4/1	33.42	61.97
3/2	38.3	71.02
2/3	34.94	64.79
0/5	20.7	38.3

Tabla III.I.4 Efecto del por ciento de solidos sobre la disolución de antimonio.

(%) de solidos	conc.(ppm) de Sb en el licor de lixiviación.	(%) recuperación Sb
20	38.3	71.02
30	29.82	55.30
40	22.91	42.5

Parámetros involucrados.

concentración de $\text{NaOH} = 75 \text{ g/l}$

concentración de $\text{Na}_2\text{S} = 100 \text{ g/l}$

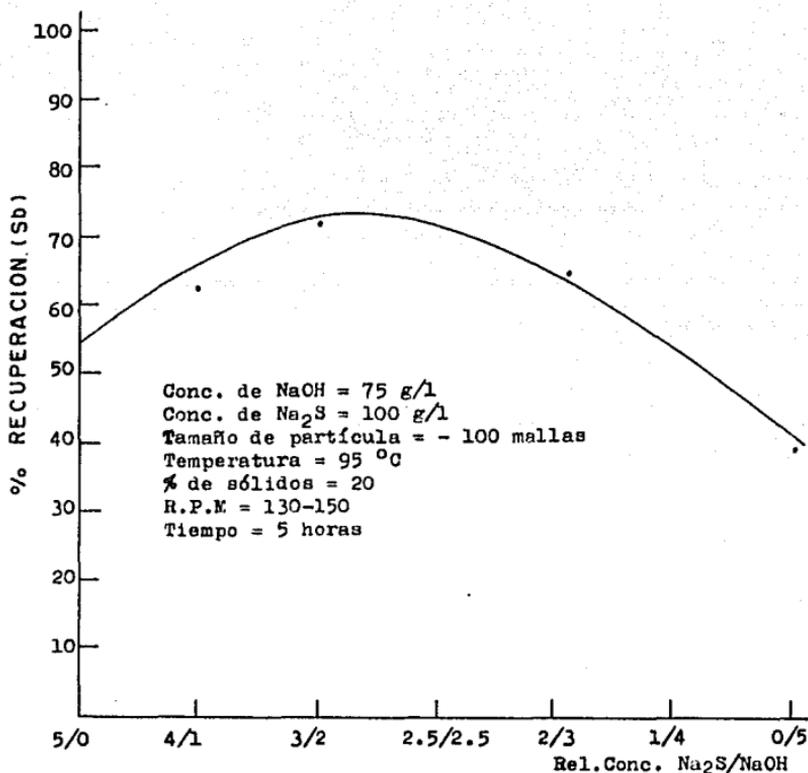
relación de conc. $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH} = 6/4$

tamaño de partícula = - 100 mallas

temperatura = 95°C

R.P.M = 130 - 150

tiempo = 5 horas



Gráfica III.I.3 Variación del % de recuperación de Sb en función de la relación de concentración de Na₂S/NaOH para un tiempo cte. de 6 horas en la etapa de lixiviación alcalina.

III.2 (Electrólisis).- A continuación se presentan los resultados y calculos correspondientes al proceso de electrólisis.

Calculos teóricos.

cálculo del: Area Efectiva de Trabajo del Cátodo = A. Ef. T. C.

$$A. Ef. T. C = 11 \text{ cm} \times 16 \text{ cm} = 176 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ dm}^2/100 \text{ cm}^2 = 1.76 \text{ dm}^2$$

$$A. Ef. T. C = 1.76 \text{ dm}^2 \times 2 = 3.52 \text{ dm}^2.$$

cálculo de la intensidad de corriente.

de $\rho = I / A$ donde: ρ = densidad de corriente (Amp/dm²)

I = intensidad de corriente (Amp)

A = área del electrodo (dm²)

si $\rho = 2.8 \text{ Amp/dm}^2$

$$A = 3.52 \text{ dm}^2$$

$$I = \rho \times A = 2.8 \text{ Amp/dm}^2 \times 3.52 \text{ dm}^2 = 9.856 \text{ Amp} \quad I \approx 10 \text{ Amp}$$

cálculo de la masa teórica del depósito.

$$m = \frac{I \times t \times eq}{F}$$

donde: m = masa del depósito (g)

I = intensidad de corriente (Amp)

t = tiempo (seg)

eq = equivalentes (g)

F = cte. de faraday = 96494 cb.

para: I = 15 Amp

t = 6 horas

$$m = \frac{15 \text{ Amp} \times 6 \text{ hs} \times 3600 \text{ seg} / 1 \text{ hs} \times 121.75 / 5 \text{ g}}{96494 \text{ cb} \times 1 \text{ Amp} \times \text{seg} / 1 \text{ cb}} = 81.760 \text{ g}$$

para: I = 15 Amp

t = 4 hs

$$m = 54.507 \text{ g}$$

para: I = 10 Amp

t = 6 hs

$$m = 54.507 \text{ g}$$

para: I = 10 Amp

t = 4 hs

$$m = 36.338 \text{ g}$$

Tabla III.2.I Efecto de la concentración de antimonio sobre la eficiencia de corriente.

	conc.(Sb) (g/l)	energía (volts)(Amp)	tiempo (hs)	depósito (g)	pureza (%)	ef. de corr. (%)
(1)	21	1.8 15	6	47.9	94.00	58.58
(2)	30	2.5 15	4	44.54	94.32	81.71
(3)	21	0.5 10	6	33.9	94.10	62.19
(4)	30	1.4 10	4	30.55	94.38	84.07

Calculos de eficiencia de corriente.- los siguientes calculos se hicieron a partir de los datos experimentales reportados en la tabla anterior.

$$\text{Eficiencia de Corriente} = \text{C.E} = \frac{\text{depósito real (g)}}{\text{depósito teórico (g)}} \times 100$$

$$\text{C.E (1)} = \frac{47.9 \text{ g}}{81.76 \text{ g}} \times 100 = 58.58 \%$$

$$\text{C.E (2)} = 81.71 \%$$

$$\text{C.E (3)} = 62.19 \%$$

$$\text{C.E (4)} = 84.07 \%$$

Tabla III.2.2 Efecto de la concentración de sosa en el anolito sobre la eficiencia de corriente.

	conc. NaOH en el anolito (g/l)	energía (volts)(Amp)	tiempo (hs)	depósito (g)	pureza (%)	ef. de corr. (%)
(1)	270	1.8 10	4	27.55	94.25	75.81
(2)	280	1.6 10	4	28.25	94.30	77.90
(3)	290	1.4 10	4	30.55	94.32	84.07

Tabla III.2.3 Análisis químico del catolito rico.

tiempo(hs)	conc.(g/l) de Sb	(%) recuperación de Sb
0	21	0
1	18.76	10.66
2	17.38	17.23
3	16.00	23.80
4	14.32	31.80
5	12.58	40.09
6	11.46	45.42

Parámetros

$$j = 2.8 \text{ Amp/dm}^2$$

I = 15 Amp

Temperatura = 50 °C

flujo = 72 l/h

tiempo = 6 hs

Tabla III.2.4 Análisis químico del catolito rico.

tiempo(hs)	conc. (g/l) de Sb	(%) recuperación de Sb
0	21	0
1	20.38	2.95
2	19.42	7.52
3	18.88	10.09
4	18.46	12.09
5	17.72	15.61
6	17.12	18.47

Parámetros

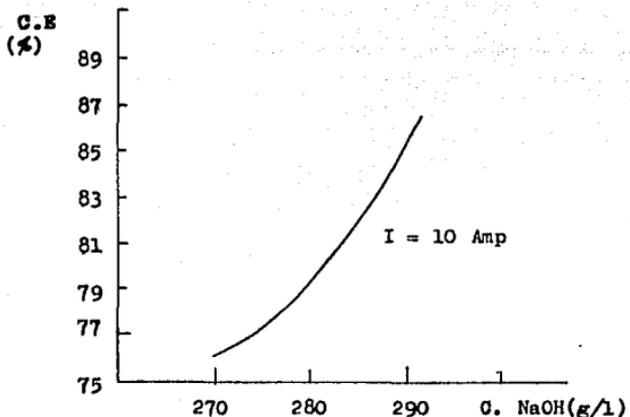
$$j = 2.8 \text{ Amp/dm}^2$$

I = 10 Amp

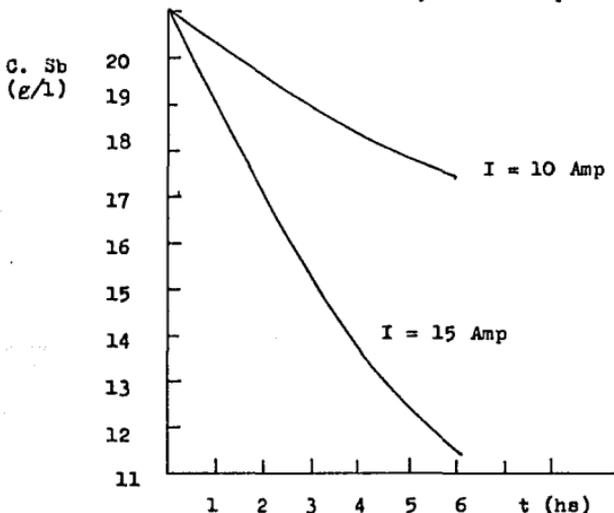
Temperatura = 50 °C

flujo = 72 l/h

tiempo = 6 hs



Gráfica III.2.2 Variación de la eficiencia de corriente(C.E) en función de la concentración de soda en el anolito para una intensidad de corriente de 10 Amp en la etapa de electrólisis.



Gráfica III.2.3 Variación de la concentración de antimonio en función del tiempo para dos intensidades de corriente 10 y 15 Amp en la etapa de electrólisis.

CAPITULO IV.- Discusión de Resultados.

De los resultados obtenidos, ya tabulados y graficados se puede observar el comportamiento del concentrado de jamesonita durante la disolución y recuperación de antimonio, por medio de lixiviación alcalina y reducción electrolítica.

En la gráfica III.I.I se representa la variación del porcentaje de recuperación de antimonio en función del tiempo para tres diferentes temperaturas 65, 85 y 95 °C en la etapa de lixiviación alcalina, en ésta gráfica las curvas 2 y 3 muestran una trayectoria similar; la curva 1 presenta un cambio notorio de pendiente después de tres horas, y representa el máximo porcentaje de recuperación de antimonio en un tiempo de cuatro horas, manteniéndose constante. De las isotermas de 65, 85 y 95 °C, se observa que cuando han transcurrido cinco horas se tiene el siguiente porcentaje de recuperación: 21.28, 28.63 y 71.02 respectivamente.

Al estudiar detenidamente las isotermas de 65 y 85 °C, se observa que la variación del porcentaje de recuperación de antimonio no es tan marcada a lo largo del experimento, habiendo una diferencia de 7 unidades de porcentaje de recuperación entre ellas cuando se tiene la recuperación máxima, sin embargo para la isoterma de 95 °C después de tres horas se observa un efecto marcado en la variación del porcentaje de recuperación de antimonio en un intervalo de tiempo de 3 - 6 horas, existiendo una diferencia de 50 y 42 unidades de porcentaje de recuperación con respecto a las isotermas de 65 y 85 °C cuando se tiene la recuperación máxima., en el intervalo de temperatura (65 - 85 °C), se tiene una menor recuperación de antimonio con respecto al intervalo de temperatura (85 - 95 °C), el cual es más pequeño y cuya recuperación de antimonio es casi el triple. lo cual se atribuye a la posibilidad de haber alcanzado el estado de mayor energía libre (complejo activado), el cual se caracteriza por ser muy inestable y reacciona instantaneamente for-

mando el producto.

Como se podrá observar conforme aumenta la temperatura, se incrementa el porcentaje de recuperación de antimonio., éste efecto era de esperarse y lo podemos corroborar si observamos la ecuación de Arrhenius.

$$\text{ec. de Arrhenius} \quad k = A \text{ EXP} - E \text{ activ} / R T$$

donde la temperatura se encuentra como divisor en el término de la exponencial la cual tiene signo negativo y por lo tanto cualquier aumento en la temperatura dará como resultado la disminución de dicho término el cual origina un valor mayor de la exponencial y al encontrarse como factor en la ecuación de Arrhenius provoca un aumento en la velocidad de reacción. razón por la cual se tiene una mayor recuperación de antimonio cuando se aumenta la temperatura. (vease la tabla IV.1), la cual muestra los valores de velocidad de reacción(k) y energía de activación(Ea), cuyos cálculos se muestran en el apéndice 2.

Tabla IV.1 Valores de velocidad de reacción(k) y energía de activación(Ea), para tres diferentes temperaturas.

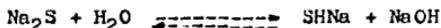
T (°C)	k (l/gmol-seg)	Ea (Kcal/mol)	Ea (KJ/mol)
95	20.7×10^{-7}	18.102	75.84
85	6.50×10^{-7}	18.430	77.22
65	4.47×10^{-7}	17.678	74.07

En la gráfica III.I.2 se representa la variación del porcentaje de recuperación de antimonio en función del tiempo para cuatro diferentes tamaños de partícula (+ 60, - 60 + 80, - 80 + 100 y - 100 mallas) en la etapa de lixiviación alcalina, se observa que las curvas obtenidas describen una trayectoria similar durante las primeras tres horas, y al término de estas se manifiesta un cambio notorio en la pendiente, por lo cual es notorio el aumento del porcentaje de recuperación de antimonio cuyo máximo se tiene cuando han transcurrido cinco horas, y al término de estas no hay efecto marcado en la recuperación de antimonio., como se podrá observar cuando disminuye el tamaño de partícula aumenta el porcentaje de recuperación de antimonio, hecho que era de esperarse ya que al disminuir el tamaño de partícula se manifiesta una mayor recuperación de antimonio en la reacción, debido a que hay una mayor interacción de área superficial (sólido-líquido) originando así un aumento en la velocidad de reacción., lo cual se corrobora mediante los valores de velocidad de reacción y energía de activación mostrados en la tabla IV.1, ya que mediante el valor de la energía de activación nos damos cuenta que la etapa que controla la velocidad de reacción es reacción química en la superficie ver (tabla IV.2), por lo cual cuando disminuye el tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción originando así una mayor recuperación de antimonio.

Tabla IV.2 Etapas que controlan la velocidad de reacción en función de la energía de activación.

$E_a < 5$ Kcal/mol	control por difusión
$5 < E_a < 15$ Kcal/mol	control mixto
$E_a > 15$ Kcal/mol	control por reacción química

Gráfica III.I.3 En ésta se representa la variación del porcentaje de recuperación de antimonio en función de la relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ durante cinco horas en la etapa de lixiviación alcalina, y se observa que al aumentar la relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ de derecha a izquierda, se incrementa el porcentaje de recuperación de antimonio hasta llegar a un máximo cuando la relación es de 3/2, para posteriormente decrecer, también se observa que cuando la relación $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ es pequeña la sosa manifiesta su poder de disolución., el incremento de recuperación de antimonio que se tiene al aumentar la relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ se atribuye a la inestabilidad del Na_2S debido a su elevado poder reductor favoreciendo con ésto el aumento en la velocidad de reacción, así como el decremento de recuperación posterior debido a la hidrólisis que experimenta el sulfuro de sodio, formando sosa.



Además de que en la literatura se reportan datos de solubilidad de sulfuros metálicos en solución de sulfuro de sodio que indican que la solubilidad de estos es mayor con respecto a la de óxidos. (ver tabla I.4)

La tabla III.I.4 representa la variación del porcentaje de recuperación de antimonio para tres diferentes relaciones sólido-líquido durante cinco horas en la etapa de lixiviación alcalina, de ésta se observa que cuando aumenta el porcentaje de sólidos, disminuye el porcentaje de recuperación de antimonio, lo cual es razonable ya que al aumentar la cantidad de concentrado de Jamesonita se tiene un menor espaciamiento (menor número de sitios de reacción) entre sólido y líquido, por lo cual se tiene una disminución en la velocidad de reacción que se traduce a una disminución en el porcentaje de recuperación de antimonio, ya que la reacción química en la superficie es la etapa que controla la velocidad de reacción

en el proceso de lixiviación.

En la tabla III.2.1 se representa la variación de eficiencia de corriente (C.E) en función de la concentración de antimonio para dos intensidades de corriente 15 y 10 Amp en la etapa de electrólisis, y se observa de ella que al aumentar la concentración de antimonio en el electrolito aumenta la eficiencia de corriente para ambos casos de intensidad de corriente, sin embargo se obtiene una mayor eficiencia de corriente para el caso en el cual se hace pasar una intensidad de corriente de 10 Amp para ambas concentraciones de 21 y 30 g/l de antimonio, lo cual es razonable ya que al tener una mayor concentración de iones Sb^{+3} en solución, a la cual es suministrada una cantidad mayor de coulombs origina un rápido transporte de los iones Sb^{+3} hacia el cátodo donde estos son reducidos y depositados en la forma elemental del metal (Sb^0), traduciendo esto en un aumento de la eficiencia de corriente.

Gráfica III.2.2 en ésta se representa la variación de eficiencia de corriente (C.E) en función de la concentración de sosa en el anolito para una intensidad de corriente constante de 10 Amp en la etapa de electrólisis, y se observa de ella que cuando aumenta la concentración de sosa en el anolito, también aumenta la eficiencia de corriente., éste efecto era de esperarse ya que al tener una mayor cantidad de iones OH^- en solución causa el aumento en la conductividad de ésta, originando así el aumento en la velocidad de transporte de los iones en solución, la cual provoca un aumento en la eficiencia de corriente.

En la gráfica III.2.3 se representa la variación de la concentración de antimonio en función del tiempo para dos intensidades de corriente 10 y 15 Amp en la etapa de electrólisis, y se observa que para ambos casos de intensidad de corriente, conforme aumenta el tiempo disminuye la concentración de antimonio en el electrolito, sin embargo para el caso en el que se suministra una intensidad de corriente de 15 Amp la concentración de antimonio disminuye más rápido con respecto al caso de 10 Amp, lo cual se atribuye a la mayor cantidad de coulombs que entran al sistema y son capturados por los iones Sb^{+3} que están presentes en la solución y así poder ser reducidos y depositados en el cátodo en forma de metal, razón por la cual la concentración de antimonio disminuye al aumentar el tiempo.

CONCLUSIONES

Parte(1) Lixiviación.

En base a los resultados obtenidos mediante los experimentos realizados se establece; que la cantidad de antimonio disuelta del concentrado de jamesonita ésta determinada por los siguientes parámetros.

- 1.- Tiempo: de la tabla y gráfica (III.I.1) se observa que para un tiempo de cinco horas se tiene el máximo porciento de recuperación de antimonio, siendo éste de 71.
- 2.- Temperatura: de la tabla y gráfica (III.I.1) se observa que para la temperatura de 95 °C, se obtiene la mayor recuperación.
- 3.- Tamaño de partícula: de la tabla y gráfica (III.I.2) se observa que para un tamaño de partícula de - 100 mallas se tiene un porciento de recuperación de antimonio de 71.
- 4.- Relación de concentración: de la tabla y gráfica (III.I.3) se observa que para una relación de concentración $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ de $3/2$ se tiene un porciento de recuperación de antimonio de 71.
- 5.- Porciento de sólidos: de la tabla (III.I.4) se observa que para un 20 % de sólidos, el porciento de recuperación de antimonio es de 71.
- 6.- Velocidad de agitación: en un intervalo de 130 - 150 R.P.M no se observó efecto significativo sobre la recuperación de Sb.

determinandose también que la energía de activación(E_a) ésta en un intervalo de 17 - 18 Kcal/mol, por lo cual la etapa que controla la velocidad de reacción en el proceso de lixiviación es la reacción química en la superficie ver tablas (IV.1 y IV.2).

De acuerdo a los resultados reportados anteriormente se observa que la recuperación máxima obtenida en el proceso de lixiviación bajo los parámetros ya mencionados fué de 71 % para éste caso, dicha recuperación se considera aceptable puesto que en un experi---

mento ensayado con trisulfuro de antimonio sintético (Sb_2S_3), tratado bajo las mismas condiciones experimentales que el concentrado de jamesonita, se obtuvo una recuperación aproximada a la de éste caso, por lo cual es razonable pensar que un producto natural tenga una recuperación menor o aproximada a la obtenida en el presente caso.

Parte(2) Reducción electrolítica(Electrolisis).

En base a los resultados experimentales obtenidos se determinó: que la eficiencia de corriente es función de la concentración de iones Sb^{+3} y OH^- en solución, esto se traduce en un aumento de eficiencia de corriente al aumentar la concentración de estos iones en solución. ver tabla(III.2.1), tabla y gráfica(III.2.2) observándose de estas que la eficiencia de corriente obtenida en éste caso, ésta en un intervalo de 80 - 84 % y una pureza de 94 - 95 % para el antimonio metálico depositado, mediante los siguientes parámetros.

- 1.- Flujo de alimentación y descarga de electrolito de 72 l/h
- 2.- Densidad de corriente de 2.8 Amp/dm²
- 3.- Temperatura del electrolito de 50 °C
- 4.- Concentración de antimonio en el electrolito de 30 g/l
- 5.- Concentración de sosa en el anolito de 290 g/l

De acuerdo a los resultados obtenidos ya mencionados antes se observa que la eficiencia de corriente obtenida en éste caso se considera baja con respecto a la eficiencia de corriente obtenida en la electrolisis del zinc y cobre las cuales son: 90 - 94 % y 92 - 96 % respectivamente, lo cual se atribuye principalmente a las reacciones secundarias de oxidación de especies de azufre las cuales ocurren en el ánodo y consumen parte de la corriente suministrada, razón que explica los resultados obtenidos en éste caso.

Recomendación para trabajos futuros.

- 1.- Realizar la determinación de los parámetros óptimos en la lixiviación del concentrado de jamesonita en un autoclave.
- 2.- Se recomienda que para la determinación de eficiencia de corriente en el proceso de electrólisis, se haga la cuantificación de los coulombs reales que se consumen en el proceso y mediante el cálculo de los coulombs teóricos poder calcular la eficiencia de corriente, y de ésta forma confrontar la eficiencia de corriente determinada mediante éste método, con la determinada en el presente caso.
- 3.- Se sugiere hacer un análisis minucioso por microsonda a los productos sólidos de oxidación formados en el ánodo, para determinar con precisión que especies son las que están presentes en dichos productos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Dana Salisbury Edward.: Tratado de Mineralogía. Compañía Editorial Continental, S.A. México(1979),pág. 492-493.
- 2.- Bard. Allen. J.: Encyclopedia of electrochemistry of the elements. volume IV. New York(1975), pág. 4-5, 32-36.
- 3.- Raudsepp Rein.: The alkaline sulphide leaching of tetrahydrite concentrate. M.Sc. thesis, University British Columbia. Canada(1981).
- 4.- Martínez Becerra Pedro.: Proyecto de un laboratorio para electrorrefinado y electrobeneficio de metales. Tesis (1977) Facultad de Química. UNAM.
- 5.- Herrera Vazques Andres.: Estudio de minerales de antimonio de baja ley y su concentración por el proceso pirometalúrgico. Tesis (1971) Facultad de Química. UNAM.
- 6.- Elum, William.: Principles of electroplating and electroforming, New York, Mc-Graw-Hill (1949), pág. 60-69.
- 7.- Mantell, G, L.: Ingeniería electroquímica, México, Reverté (1962), pág. 188, 228-232.
- 8.- Sohn Yong Hong and Wadsworth E.:Milton.: Rate Processes of Extractive Metallurgy, New York (1979), pág. 133-136,172-179.
- 9.- Zepeda Albarrán Carlos.: Hidrometalurgia del antimonio. Reporte interno (Comisión de Fomento Minero).
- 10.- Barr. L.N.: Sunshine Mining. Co-Metallurgy Summary. (Sunshine, Idaho, 1973), Sunshine Mining Co.
- 11.- Guerrero, F, Manuel.: Electrodeposito de metales, México (1976).
- 12.- Ferreira,R.C.H.: Leaching and Reduction in Hidrometalurgia, KIR, Burkin ed(London 1975), pág. 67-80.
- 13.- Blasius, E, G. Horn, A. Knochel, J. Munch and H. Wagner. Inorganic Sulphur Chemistry, G. Nickless (ed Amsterdam, 1968), pág. 192-200.
- 14.- Baiborov, P. P., A.P. Ezhkov and S. Ishankhodzhaev. Khim. Redk. Tsvetn. Met. (1975), pág. 25-27.
- 15.- Sillen, L, G. and A.E. Martell.: Stability Constants of Metal ion Complexes. (London, 1964).
- 16.- Latimer, W.E.: The oxidation States of the Elements and Their potentials in Aqueous Solutions(2nd. Ed)(New Jersey 1952).
- 17.- Moss, R.C. and M.A.R. Smith.: Inorganic Chemistry: {1975}. vol. 2 (Ed. London 1975)

ANEXO # 1

Determinación de antimonio en el concentrado de jamesonita por espectrofotometría de absorción atómica.

Preparación de la muestra.

Se pesa una muestra de 0.5 g de concentrado de jamesonita, dicha muestra se coloca en un vaso deprecipitado de 250 ml, se adiciona 100 ml de agua regia y se pone a calentar para ayudar a que la disolución sea rápida, una vez terminada la reacción, se filtra y se lleva hasta el aforo en un matraz volumétrico de 250 ml. de ésta solución tomar una alícuota de 1 ml, y llevar a un matraz volumétrico de 100 ml hasta el aforo. de ésta última solución leer directamente en el espectrofotómetro de absorción atómica las ppm. de antimonio, una vez que los parámetros requeridos para la determinación hayan sido optimizados y estandarizados.

Preparación de estándares.

Se pesa 1 g de antimonio metálico (granulos) 99.99 % de pureza y se disuelve con una mezcla de ácidos (100 ml de HCL + 2 ml de HNO₃) y diluir a 1 litro en un matraz volumétrico, previamente de haber agregado 10 g de ácido tartarico para evitar la precipitación de oxocloruros de antimonio.

En ésta solución se tiene 1000 ppm de Sb, y a partir de ésta, preparar estándares de 10, 20 y 40 ppm de Sb, por medio de diluciones.

Optimización y estandarización de parámetros en el espectrofotómetro de absorción atómica para la determinación de antimonio.

Una vez de haber colocado la lámpara, se procede a encender el equipo: se introduce en la memoria del equipo la corriente recomendada en mA, se hace el ajuste manual de longitud de onda requerida, se ajusta la rejilla (slit) recomendado, se ajusta el quemador de tal manera que el haz de luz proveniente de la lámpara incida en la dirección de éste, el ajuste de la lámpara se

hace por medio de la estabilidad del pico y la tecla de ganancia del equipo. Manifestandose esto en la pantalla del equipo al tener 0.0000 o una variación de 0.0000 - 0.0003. una vez de haber ajustado y optimizado los parámetros ya mencionados, se suministra y regula el flujo de gases, y se enciende el quemador rectificando nuevamente los parámetros anteriores, y proceder a leer la absorvancia de los estándares de 10,20 y 40 ppm. hasta que ésta sea la máxima, por medio del ajuste del quemador y regular el flujo de gases, y corroborar con la absorvancia de la gráfica del manual del equipo, y si está es aproximada, introducir los estándares en la memoria del equipo.

Equipo : Espectrofotómetro de Absorción Atómica
(Varian modelo 1475)

Cálculos.

muestra (1) = 4.31 ppm de Sb

muestra (2) = 4.32 ppm de Sb

conc. promedio = $4.31 + 4.32 / 2 = 4.315$ ppm de Sb

factor de dilución = fd = volumen de aforo / vol. de alicuota

ppm = $4.315 \times fd = 4.315 \times 100 = 431.5$ ppm de Sb

$431.5 \text{ mg/l} \times 0.25 \text{ l} = 107.875 \text{ mg de Sb} \times 1 \text{ g/1000 mg} =$

$= 0.107875 \text{ g de Sb}$

$\% \text{ de Sb} = 0.107875 \text{ g} / 0.5 \text{ g} \times 100 = 21.575 \% \text{ de Sb}$

ANEXO # 2

Cálculo de valores de velocidad de reacción y energía de activación en base a los resultados experimentales obtenidos.

$$k = \frac{1}{t(T_0)} \left(\frac{1}{1-x} - 1 \right) \quad \text{donde: } k = \text{vel. de reacción (l/gmol-seg)}$$

$$t = \text{tiempo (seg)}$$

$$T_0 = \text{conc. inicial (gmol/l)}$$

$$x = \text{fracción reaccionada (\%)}$$

$$\underline{T = 95 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$k_1 = \frac{0.2898}{1 \text{ hs} \times 3600 \text{ seg/1 hs} \times 53.9375 \text{ gmol/l} \times (1 - 0.3857)}$$

$$k_1 = 2.10 \times 10^{-6} \text{ l/gmol-seg}$$

$$k_2 = 1.61 \times 10^{-6} \text{ " " "}$$

$$k_3 = 1.52 \times 10^{-6} \text{ " " "}$$

$$k_4 = 2.77 \times 10^{-6} \text{ " " "}$$

$$\underline{T = 65 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$k_5 = 2.52 \times 10^{-6} \text{ " " "}$$

$$k_6 = 1.95 \times 10^{-6} \text{ " " "}$$

$$k_1 = 8.11 \times 10^{-7} \text{ l/gmol-seg}$$

$$k_2 = 5.83 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_3 = 4.21 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_4 = 3.50 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$\bar{k} = 20.7 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_5 = 2.83 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_6 = 2.34 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$\underline{T = 85 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$k_1 = 13.6 \times 10^{-7} \text{ l/gmol-seg}$$

$$k_2 = 7.74 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_3 = 5.72 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_4 = 4.44 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_5 = 4.13 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$k_6 = 3.38 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$\bar{k} = 4.47 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

$$\bar{k} = 6.50 \times 10^{-7} \text{ " " "}$$

T (°K)	k (l/gmol-seg)	y log k	x 1/T
368	20.7 x 10 ⁻⁷	- 5.68	2.71 x 10 ⁻³
358	6.50 x 10 ⁻⁷	- 6.18	2.79 x 10 ⁻³
338	4,28 x 10 ⁻⁷	- 6.36	2.95 x 10 ⁻³

Ajuste de línea recte por el método de mínimos cuadrados.

(x.y)	(x ²)	(y ²)
- 0.0153928	7.34 x 10 ⁻⁶	32.26
- 0.0172422	7.78 x 10 ⁻⁶	38.19
- 0.018762	8.70 x 10 ⁻⁶	40.44

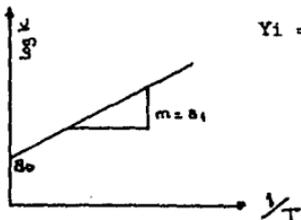
$$\begin{aligned} \sum x &= 8.45 \times 10^{-3} & \sum x^2 &= 23.82 \times 10^{-6} & \sum xy &= - 0.051397 \\ \sum y &= - 18.22 & \sum y^2 &= 110.89 & (\sum x)^2 &= 7.14 \times 10^{-5} \\ n &= 3 \end{aligned}$$

$$a_0 = \frac{(\sum y)(\sum x^2) - (\sum x)(\sum xy)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{- 18.22(23.82 \times 10^{-6}) - (8.45 \times 10^{-3})}{3(23.82 \times 10^{-6}) - 7.14 \times 10^{-5}}$$

$$a_0 = \frac{- 18.22(23.82 \times 10^{-6}) - (8.45 \times 10^{-3})(- 0.051397)}{3(23.82 \times 10^{-6}) - 7.14 \times 10^{-5}} = 5.070 \frac{\text{l}}{\text{gmol-seg}}$$

$$a_1 = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$a_1 = \frac{3(- 0.051397) - (8.45 \times 10^{-3})(- 18.22)}{3(23.82 \times 10^{-6}) - 7.14 \times 10^{-5}} = - 3866.66 \text{ } ^\circ\text{K}$$



$$Y_i = a_0 + a_1 x_i$$

$$k = A \text{ EXP} - E_a/RT$$

$$\log k = \log A - E_a/2.303 R (1/T)$$

$$\text{por lo tanto } m = - E_a/2.303 R$$

$$- E_a = m \times 2.303 R$$

$$- E_a = - 3866.66 \text{ } ^\circ\text{K} \times 2.303 \times 1.987 \text{ cal/mol}$$

$$+ E_a = 17694.103 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \times 1 \text{ kcal}/10^3 \text{ cal}$$

$$\underline{E_a = 17.69 \text{ Kcal/mol}}$$

$$(\log K - \log A) \times 2.303 RT = - E_a$$

$$\text{para } T = 368 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$- E_a = (- 5.68 - 5.070) \times 2.303 \times 1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} \times 368 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$- E_a = - 18102.897 \text{ cal/mol} \times 1 \text{ Kcal}/10^3 \text{ cal}$$

$$\underline{E_a = 18.102 \text{ Kcal/mol}}$$

$$\text{para } T = 358 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\underline{E_a = 18.43 \text{ Kcal/mol}}$$

$$\text{para } T = 338 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\underline{E_a = 17.678 \text{ Kcal/mol}}$$