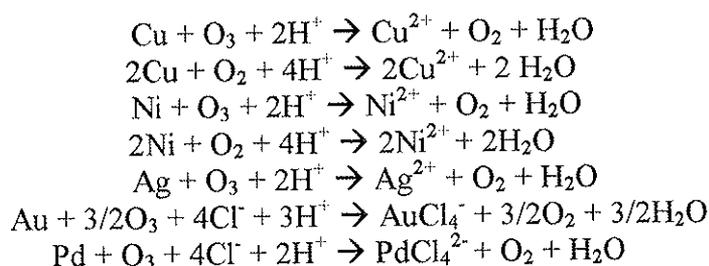


## METODOS NO CONTAMINANTES DE OBTENCION DE METALES POR VIA HUMEDA

J. Viñals, M. Cruells, A. Roca, E. Juan y E. Ferrando  
Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona

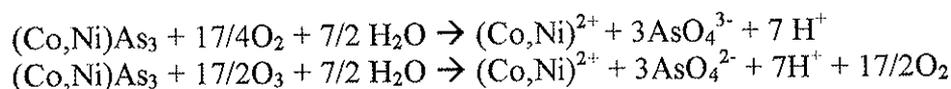
### RESUMEN

Se ha investigado la lixiviación de Cu, Ni, aleaciones Cu/Ni, Ag, Au, Pd, Rh, Pt,  $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$  y  $(\text{Co,Ni})\text{As}_3$  en medios  $\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{O}_{3(\text{aq})}$  con objeto de establecer la estequiometría y consumo de reactivos, control cinético y velocidades de reacción, como estudio de base para el desarrollo de nuevos procesos de obtención/reciclado de metales. Las reacciones fundamentales en estos sistemas, para metales son:



Todos estos procesos son efectivos a temperatura ambiente y  $p_{\text{tot}}$  1 atm, estando controlados por transporte de  $\text{O}_3$  y, o de  $\text{O}_2$  en la fase líquida, con coeficientes de transferencia de masa de  $\sim 10^{-3}$  cm/s y velocidades de reacción de  $10^{-7} - 10^{-6}$  mol/cm<sup>2</sup>min, dependiendo de la velocidad de agitación,  $p_{\text{O}_2}$  y  $p_{\text{O}_3}$ . En el caso del Au y Pd, la velocidad es independiente de la concentración de  $\text{Cl}^-$  en el intervalo 0.1-2M HCl. La lixiviación de Rh y Pt no es efectiva en estos medios.

La lixiviación del  $(\text{Co,Ni})\text{As}_3$  se verifica también con control por transporte de  $\text{O}_3$  y, o  $\text{O}_2$  en fase líquida, según:



Ello permite tratar un concentrado de  $(\text{Co,Ni})\text{As}_3$  con  $d_0 < 40\mu\text{m}$  en tiempos de  $\sim 1$  día, a temperatura ambiente a  $p_{\text{O}_2}$  1 atm. Si se utilizan oxígeno ozonizado ( $p_{\text{O}_3}$  0,05 atm) la velocidad de reacción se multiplica por un factor de 1.7.

La lixiviación de concentrados minerales con  $\text{O}_2/\text{O}_3$  en medio  $\text{OH}^-$ , con el objetivo de generar oxoaniones solubles, es escasamente efectiva debido a la rápida descomposición del  $\text{O}_3$  en la interfase gas/líquido.

# **MEMORIA FINAL DE INVESTIGACIÓN**

## **MÉTODOS NO CONTAMINANTES DE OBTENCIÓN DE METALES POR VÍA HÚMEDA**

**Dr. J. Viñals. Dra. M. Cruells. Dr. A. Roca. Lda. E. Juan. Lda. E. Ferrando**

**Organismo: Universidad de Barcelona**

**Centro: Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia**

**Enero del 2001**

# ÍNDICE

## 1. INTRODUCCIÓN

1.1.	Consideraciones preliminares.....	1
1.2.	Antecedentes del ozono como agente lixivante.....	2
1.2.1.	Propiedades físico-químicas del ozono.....	2
1.2.2.	Aplicaciones generales del ozono.....	4
1.2.3.	Estudios previos de aplicación del ozono como agente lixivante.....	5
1.3.	Objetivos del trabajo.....	7

## 2. SISTEMAS DE REACCIÓN

2.1.	Equipo de generación de ozono.....	8
2.2.	Calibrado del caudal másico de ozono.....	12
2.3.	Determinación del consumo de ozono y estequiometría en la lixiviación de materiales.....	16
2.4.	Equipos para la determinación de velocidades específicas y control cinético en la lixiviación de materiales.....	18

## 3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS SÓLIDOS FINALES.....

20

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	Lixiviación de cobre metálico	
4.1.1	Consideraciones generales.....	23
4.1.2	Materias Primas.....	23
4.1.3.	Lixiviación de cobre en polvo con $H_2SO_4$ , $O_2/H_2SO_4$ y $O_3/O_2/H_2SO_4$ .....	30
4.1.4.	Estequiometría.....	35
4.1.5.	Modelo de lixiviación.....	37
4.1.6.	Velocidades específicas de lixiviación con $O_2$ .....	40

4.2.	Lixiviación de níquel	
4.2.1.	Selección del medio.....	44
4.2.2.	Materias Primas.....	44
4.2.3.	Lixiviación del níquel en polvo con $H_2SO_4$ , $O_2/H_2SO_4$ y $O_3/O_2/H_2SO_4$ .....	47
4.2.4.	Estequiometría de lixiviación del níquel con ozono.....	56
4.2.5.	Velocidades específicas de lixiviación con $O_2$ .....	58
4.3.	Lixiviación del constantan (Cu/Ni)	
4.3.1.	Consideraciones generales.....	62
4.3.2.	Materias Primas.....	62
4.3.3.	Velocidades específicas de lixiviación con $O_2/H_2SO_4$ .....	64
4.3.4.	Modelo de lixiviación.....	67
4.4.	Lixiviación de plata metálica	
4.4.1.	Consideraciones generales.....	69
4.4.2.	Materias Primas.....	69
4.4.3.	Lixiviación de plata en polvo con $O_2/H_2SO_4$ y $O_3/O_2/H_2SO_4$ .....	71
4.4.4.	Estequiometría.....	75
4.4.5.	Modelo de Lixiviación.....	77
4.4.6.	Velocidades específicas de lixiviación con $O_3$ .....	79
4.5.	Lixiviación de oro	
4.5.1.	Materias Primas.....	82
4.5.2.	Selección del medio.....	82
4.5.3.	Experimentos preliminares.....	88
4.5.4.	Estequiometría.....	92
4.5.5.	Velocidades de reacción.....	94
4.6.	Lixiviación de paladio	
4.6.1.	Consideraciones generales.....	97
4.6.2.	Materias Primas.....	97
4.6.3.	Lixiviación del paladio con $O_3/O_2/H_2SO_4$ .....	98

4.6.4.	Lixiviación del paladio con $O_3/O_2/HCl$ .....	101
4.6.5.	Estequiometría de la reacción de lixiviación de paladio.....	105
4.7.	Lixiviación de rodio	
4.7.1.	Consideraciones generales.....	108
4.7.2.	Materias Primas.....	108
4.7.3.	Lixiviación del rodio en polvo con $O_3/O_2/H_2SO_4$ .....	109
4.7.4.	Lixiviación del rodio en polvo con $O_3/O_2/HCl$ .....	112
4.8.	Lixiviación del platino.....	116
4.9.	Lixiviación de sulfoarsenuiros-sulfoantimoniuros de cobre (Enargita)	
4.9.1.	Materias Primas.....	122
4.9.2.	Selección del medio.....	130
4.9.3.	Lixiviación de enargita y calcopirita con $O_3/O_2/OH^-$ .....	130
4.9.4.	Consumo de de ozono.....	137
4.10.	Lixiviación de arseniuros de cobalto y níquel (Skutterudita)	
4.10.1.	Materias Primas.....	139
4.10.2.	Selección del medio.....	144
4.10.3.	Lixiviación de Skutterudita con $O_3/O_2/H_2SO_4$ y $O_2/H_2SO_4$ .....	144
4.10.4.	Modelo de lixiviación.....	150
4.10.5.	Velocidades específicas de lixiviación con $O_2/H_2SO_4$ .....	151

## 5. CONCLUSIONES

5.1.	Lixiviación de cobre metálico.....	157
5.2.	Lixiviación del níquel metálico.....	158
5.3.	Lixiviación de aleaciones cobre/níquel.....	159
5.4.	Lixiviación de plata metálica.....	159
5.5.	Lixiviación de oro metálico.....	160
5.6.	Lixiviación del paladio metálico.....	161
5.7.	Lixiviación del platino y rodio.....	162

5.8. Lixiviación de sulfoarseniuros (sulfoantimoniuros) de cobre: enargita.....	162
5.9. Lixiviación de arseniuros de cobalto y níquel (skutterudita).....	163
6. BIBLIOGRAFÍA.....	164

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Este documento corresponde a la Memoria Final del premio de investigación de la fundación Domingo Martínez: Métodos no contaminantes de obtención de metales por vía húmeda.

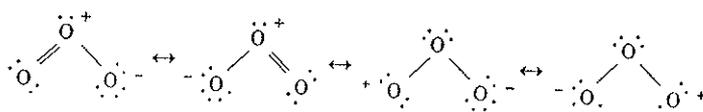
Finalizado el proyecto, estimamos que los objetivos de la investigación se han alcanzado de forma altamente satisfactoria. Se conocen ahora la estequiometría y consumo, control cinético y velocidades específicas de la lixiviación en medios  $O_2/O_3$  de: Cu, Ni, aleaciones Cu/Ni, Ag, Au, Pd, Rh y Pt así como sulfoarseniuros (antimoniuros) de cobre (enargita) y arseniuros de cobalto y níquel (skutterudita). Ello permite el diseño de procesos de obtención y reciclado basados en este tipo de lixiviación.

Respecto el plan de trabajo inicialmente propuesto, puede decirse que ha sido esencialmente seguido. Sin embargo, el estudio efectuado en medio  $O_2/O_3/OH^-$  con el objetivo de lixiviar elementos susceptibles de generar oxoaniones solubles (As, Mo, Re, Ge) sólo se ha aplicado a los sulfoarseniuros de cobre. Es verdad que la hipótesis de trabajo es consistente. Se lixivía el arsénico como arseniato permaneciendo el cobre en el sólido y por tanto se produce una desarsenificación del concentrado. Sin embargo, el  $O_3$  es tremendamente inestable en medio  $OH^-$ , con lo cual se consume rápidamente en la interfase gas/líquido y no es efectivo el transporte a la interfase líquido/sólido. Ello se ha comprobado a través de las muy débiles concentraciones de  $O_3$  que permanecen estacionarias en la fase líquida. Como consecuencia de lo anterior, la lixiviación se produce pero con consumos de ozono exagerados. Por este motivo se ha renunciado al estudio de la lixiviación de concentrados de Mo/Re y Cu/Ge ya que la problemática de interfase en medio  $OH^-$  es idéntica. Sin embargo estos estudios han sido sustituidos por los mucho más interesantes –a tenor de lo observado en esta investigación- estudios de lixiviación de Pd y Rh en medios  $O_2/O_3/H^+$  inicialmente no previstos en el plan de trabajo.

## 1.2. ANTECEDENTES DEL OZONO COMO AGENTE LIXIVIANTE

### 1.2.1. Propiedades físico-químicas del ozono

El ozono es una forma alotrópica del oxígeno de fórmula  $O_3$ . La geometría<sup>(1)</sup> es de tipo angular con un ángulo de enlace de  $116^{\circ}49' \pm 30'$  y unas distancias O-O de  $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Esta incertidumbre es debida a la dificultad de preparar muestras de ozono libres de oxígeno. Los estudios espectrales son también complicados debido a la posibilidad de que la radiación incidente excite la molécula. Su estructura molecular viene representada por varias formas resonantes:



Siendo las formas 1 y 2 las más predominantes. La existencia de enlaces  $\pi$  deslocalizados justifica unas distancias O-O con carácter claro de doble enlace. La resonancia no permite la posibilidad de electrones desapareados, por lo tanto a diferencia del oxígeno el ozono no es paramagnético.

El ozono es un gas de color azul pálido, irritante, explosivo y tóxico incluso a muy bajas concentraciones. Es fácilmente detectable en el aire de tormenta, así como en el aire que rodea muchos de los aparatos eléctricos, debido a su olor penetrante tan característico.

El ozono es soluble en muchas sustancias formando soluciones estables o metaestables. En agua es 14 veces más soluble que el oxígeno, pero forma una solución metaestable que depende principalmente de la presión, temperatura, así como de la presencia de impurezas, tales como cationes de metales pesados i óxidos metálicos.

Otros parámetros de interés se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Propiedades físicas generales del ozono <sup>(2)</sup>

Mr	48
Punto de ebullición (101 KPa)	-111,9 °C
Punto de fusión	-192,7 °C
Temperatura crítica	-12.1 °C
Presión crítica	5,53 MPa
Densidad crítica	437 Kg/m <sup>3</sup>
Volumen crítico	1,471*10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /mol
Densidad gas (0°C, 101 kPa)	2,144 Kg/m <sup>3</sup>
Densidad a -112°C (líquido)	1358 Kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad del líquido -183°C	1,57*10 <sup>-3</sup> Pa s
Calor de vaporización	15,2 Kj/mol
Calor de formación	144,8 Kj/mol

La formación del ozono es una reacción endotérmica:



El ozono es termodinámicamente inestable y de forma espontánea descompone dando oxígeno. Este proceso es promovido por la presencia de metales de transición o de sus óxidos. La principal consecuencia de la inestabilidad del ozono es que no puede ser almacenado ni transportado por distancias que impliquen un largo periodo de tiempo, por lo tanto su producción deberá de efectuarse en el momento y en el lugar de utilización.

El ozono es un poderoso agente oxidante, capaz de participar en muchas reacciones químicas ya sean de origen orgánico o inorgánico. El poder oxidante del ozono es claramente superior al del oxígeno. Si bien el oxígeno se combina con todos los elementos, lo hace a temperaturas altas, mientras que el ozono reacciona con numerosas sustancias en condiciones en las que el oxígeno sería inactivo.

El potencial de oxidación del ozono <sup>(3)</sup> es:



Siendo superior al del cloro (1,36 V) o al del peróxido de hidrógeno (1,77V). En medio ácido el poder oxidante del ozono es superado únicamente por el flúor, el ion perxenato, el oxígeno atómico, el radical OH y algunas otras especies de estas características.

La química del ozono viene regida por su naturaleza electrófila. Mucha de la química orgánica está basada en el ataque al doble enlace del carbono, en un proceso conocido como ozonólisis y que consiste en una adición electrofílica al doble enlace. En este campo cabe destacar el uso del ozono en la conversión de olefinas a aldehidos, cetonas o ácidos carboxílicos.

### 1.2.3. Aplicaciones generales del ozono

Los campos de aplicación del ozono son amplios y variados:

- **Potabilización** <sup>(4)</sup>: el ozono se usa para facilitar los procesos de filtración y como agente desinfectante. El principal efecto de la ozonización del agua es la oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas, y eliminación de la turbiedad o suspensión de sólidos por microfloculación; eliminando de esta forma olores y color sin generar ningún tipo de residuo. La principal ventaja del ozono frente al cloro -que se ha venido utilizando hasta ahora- es que no tan solo elimina las bacterias sino que también destruye los virus y parásitos.
- **Tratamiento de aguas residuales** <sup>(5)</sup>: durante años el cloro ha sido el reactivo más utilizado para el tratamiento de este tipo de aguas. La presencia de compuestos orgánicos carcinógenos en aguas de recogida atribuidos a vertidos clorados de plantas de tratamiento de aguas residuales, ha hecho reconsiderar el uso en beneficio del ozono que ha visto muy aumentada su demanda. El tratamiento de aguas residuales con ozono evita la formación de este tipo de compuestos. A parte de sus cualidades como desinfectante, disminuye la turbiedad y mejora el color del agua.

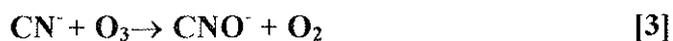
- **Blanqueo** <sup>(6)</sup>: el impacto ambiental del uso del cloro y derivados clorados en el blanqueo de la pulpa de madera ha hecho considerar seriamente el uso de ozono como una vía alternativa. Estudios realizados en este campo, demuestran que las reacciones de blanqueo con ozono transcurren a velocidades elevadas, proporcionando un grado de blanqueo considerable por las cantidades de ozono aplicadas.
- **Otros usos**: el ozono también es usado en la industria de la bebida para eliminar compuestos orgánicos que podrían ocasionar problemas de gusto y olor. La industria microelectrónica también necesita de agua altamente purificada para sellar mediante lavado distintas etapas del proceso. El ozono protege estos sistemas de la suciedad biológica, sin causar contaminación iónica. No menos importante es el uso del ozono en el campo de la química orgánica, basada principalmente en la ozonólisis <sup>(2,7)</sup>.

En la actualidad se continua investigando <sup>(8)</sup> con la finalidad de mejorar y ampliar su campo de aplicación. Prueba de ello son las numerosas publicaciones de artículos en revistas específicas como "Water Research", "Ozone: Science and Engineering", etc.

### 1.2.3. Estudios previos del ozono como agente lixivante

A diferencia de otros campos, la investigación del uso de ozono en la metalurgia extractiva ha sido muy limitada <sup>(9)</sup>. Las aplicaciones más significativas en esta vertiente son:

- **Hidrometalurgia del oro** <sup>(10,11,12,13)</sup>: en la que el ozono participa en la destrucción del ion cianuro de las soluciones de descarte:



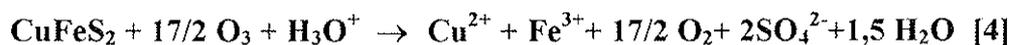
- **Separación de metales en solución**: estudios representativos de ello son la oxidación del Ni(OH)<sub>2</sub> a Ni(OH)<sub>3</sub> por ozonización <sup>(14)</sup> -como paso previo a la precipitación del cobalto en la que el Ni(OH)<sub>3</sub> producido será utilizado como

agente precipitante - y la separación de arsénico de soluciones <sup>(15)</sup> por precipitación del As (V) procedente de la oxidación con ozono.

El estudio del ozono como agente lixiviante de metales o minerales ha sido muy escaso <sup>(9)</sup>, muy posiblemente debido a la existencia de otros reactivos oxidantes de bajo coste (ácido nítrico, halógenos...) en épocas en las que el impacto ambiental no era considerado.

La primera cita significativa de la disolución de metales o minerales - revisada la bibliografía, según la base de datos Metadex (1966-1999) y Chemical Abstract (1986-1999)- pertenece a Medvedev et al <sup>(16)</sup> y hace referencia a la lixiviación de la molibdenita (MoS<sub>2</sub>) en medio alcalino. El estudio examina los efectos de la concentración de ozono, la alcalinidad y el régimen hidrodinámico en la lixiviación de la molibdenita, pero no aporta ningún tipo de información a cerca del consumo de reactivos, la estequiometría y los efectos de otras variables como la temperatura. La lixiviación de la molibdenita con ozono podría ser el sustituto a los métodos actuales de obtención, de tipo pirometalúrgico, los cuales comportan muchos problemas de efectividad. A pesar de todo, no hay constancia de artículos posteriores que profundicen su estudio.

Otras lixiviaciones estudiadas son las correspondientes a la calcopirita <sup>(17,18,19)</sup> y a otros sulfuros de cobre<sup>(20)</sup>. Las investigaciones demuestran la efectividad de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido. La velocidad de reacción es elevada y viene controlada por transferencia de materia. El principal inconveniente es la estequiometría, la obtención de un mol de cobre requiere del consumo de 8,5 moles de ozono:



Por lo tanto des del punto de vista económico, la aplicabilidad del ozono sobre metales de valor moderado habrá de limitarse a lixiviaciones de estequiometría favorable, como por ejemplo la lixiviación de chatarra de cobre:



En el caso de los metales nobles o escasos, la estequiometría no parece ser un factor tan determinante. Prueba de ello son los diferentes estudios de lixiviación con ozono de metales nobles o escasos -Ag, Te, Se, Pt, Au- procedentes de minerales <sup>(21)</sup>, lodos de electrorrefinados <sup>(22)</sup>, residuos de la industria nuclear <sup>(23)</sup> o de metales <sup>(24)</sup>.

### 1.3. OBJETIVOS DE TRABAJO

De acuerdo con los antecedentes presentados -a pesar de las grandes expectativas del ozono en base su poder oxidante y a sus características no contaminantes- la búsqueda del ozono como agente lixivante ha sido hasta el momento muy limitada. Per este motivo los objetivos del presente trabajo son:

- Montaje de un sistema de reacción gas/líquido/sólido que incluya:
  - Equipo de generación de ozono por descarga eléctrica
  - Reactor agitado y termostatzado para sólidos en suspensión con inyección de mezcla de gas en la fase líquida.
- Estudio de la reactividad del cobre, del níquel, cobre/níquel, plata en  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
- Estudio de la reactividad del platino, paladio, rodio en  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$
- Estudio de la reactividad del oro en  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$
- Estudio de la reactividad de sulfoarseniuros-sulfoantimoniuros de cobre (Enargita) en  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{NaOH}$  y  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{NaOH}/\text{NaCl}$
- Estudio de la reactividad de arseniuros de cobalto y níquel (Skutterudita) en  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$

El interés de los objetivos es doble:

- a) Un avance en el comportamiento de los metales y minerales en estos sistemas
- b) Estudios previos para un diseño futuro de procesos de recuperación de metal.

## 2. SISTEMAS DE REACCIÓN

### 2.1. EQUIPOS DE GENERACIÓN DE OZONO

Se ha utilizado un ozonizador comercial (Edwin Sander 301.7) cuyo esquema se incluye en la Fig. 1. El caudal y presión de entrada de oxígeno seco, procedente de un cilindro, se miden con un rotámetro y un barómetro en la entrada del aparato.

El ozonizador contiene 19 electrodos tubulares refrigerados por una corriente de agua procedente de un aparato refrigerador termostatzado a 5°C. Cada electrodo (Fig. 2) consiste en un tubo de vidrio externo que actúa de dieléctrico y un electrodo cilíndrico interno de aluminio conectado a alta tensión (7 kV). La parte externa del electrodo está conectada a tierra. El oxígeno pasa a través de la corona formada entre ambos electrodos y la descarga silenciosa producida lo convierte parcialmente en ozono.

Dependiendo de las condiciones de operación del equipo (Figs. 3 y 4) pueden obtenerse distintas concentraciones de ozono en el gas así como distintas capacidades de producción. Operando con una intensidad de corriente de 0,5 A (Fig. 4) se obtiene la máxima producción relativa (100%). En estas condiciones, si el caudal de entrada de oxígeno es bajo, p.e. 60 l/h, se obtiene la máxima concentración de O<sub>3</sub> en el gas, 96 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> y la mínima productividad, 1g O<sub>3</sub>/ h (Fig. 3). Si se utilizan altos caudales de entrada, p.e 500 l/h, se obtiene la mínima concentración, 25g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> y la máxima productividad, 12,5g O<sub>3</sub>/h. Operando con corrientes inferiores a 0,5 A, estos valores deben corregirse con el factor relativo indicado en la Fig. 4.

Como quiera que los caudales de oxígeno necesarios para un correcto funcionamiento de aparato (mínimo 60 l/h) son excesivos para los sistemas de reacción utilizados, el gas de salida es regulado, tomándose sólo una parte (usualmente 1/3) del caudal original como entrada al sistema de reacción. El caudal de entrada al reactor se mide con otro rotámetro cuyo calibrado se da en la Fig. 5.

Las condiciones típicas en las que el sistema de generación de ozono ha operado en la mayoría de experimentos, han sido:

- Caudal del O<sub>2</sub> de entrada al ozonizador: 60 l/h
- Presión de O<sub>2</sub> de entrada: 0,9869 atm
- Intensidad de trabajo: 0,45-0,5A
- Concentración nominal de O<sub>3</sub> en el gas de salida: 81-96 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>
- Capacidad nominal de producción: 1,5-1,8 g O<sub>3</sub>/h
- Presión parcial (nominal) de O<sub>3</sub> (20°C): 0,041-0,048 atm
- Caudal del gas a la entrada del sistema de reacción: 21,5 ± 0,5 l/h

Cuando en el estudio particular de algunas variables se han requerido otras condiciones, éstas se consignan junto a los datos experimentales.

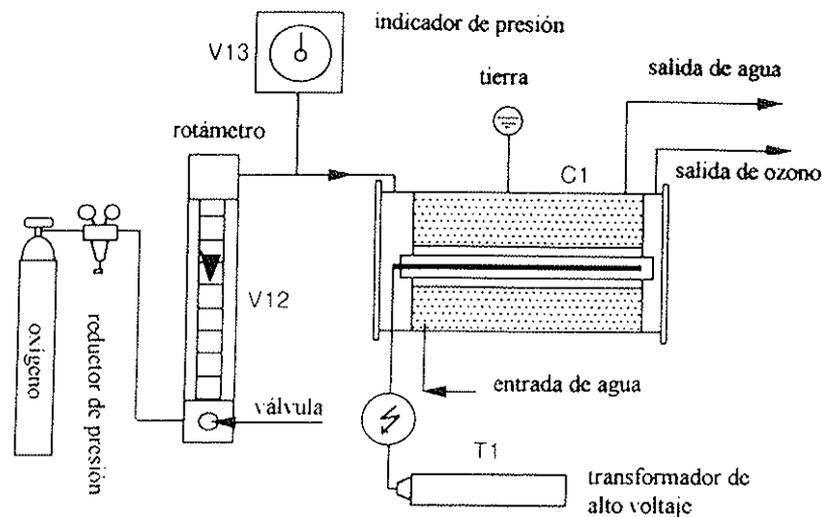


Fig. 1. Esquema del ozonizador Erwin Sander

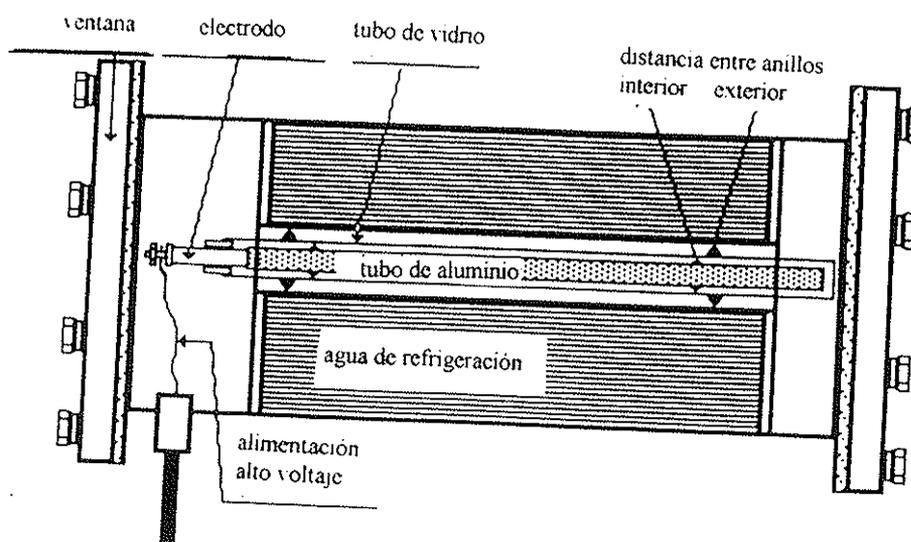


Fig. 2. Esquema de los electrodos de descarga

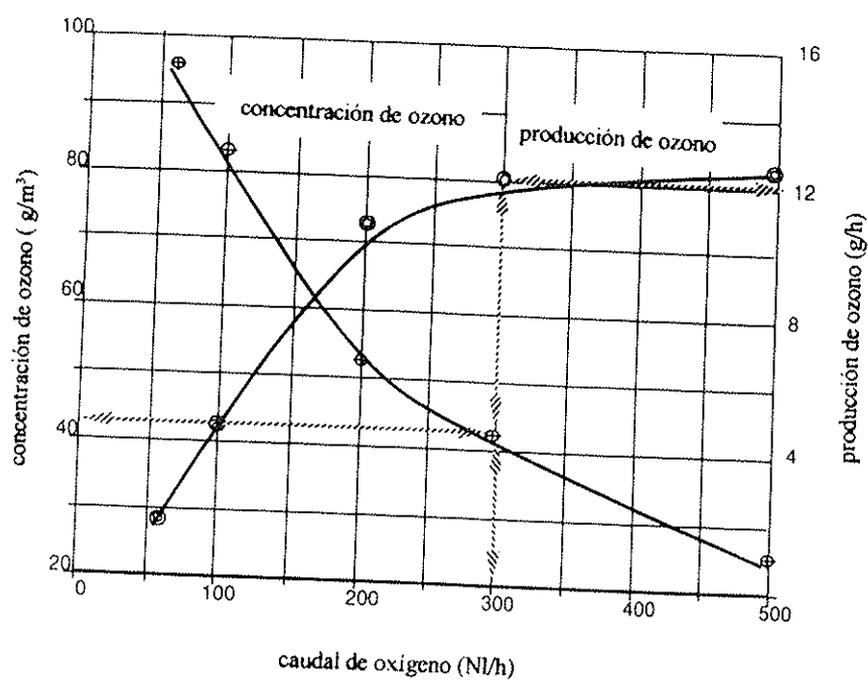


Fig. 3. concentración nominal de ozono en el gas y capacidad de producción en función del caudal de oxígeno de entrada.

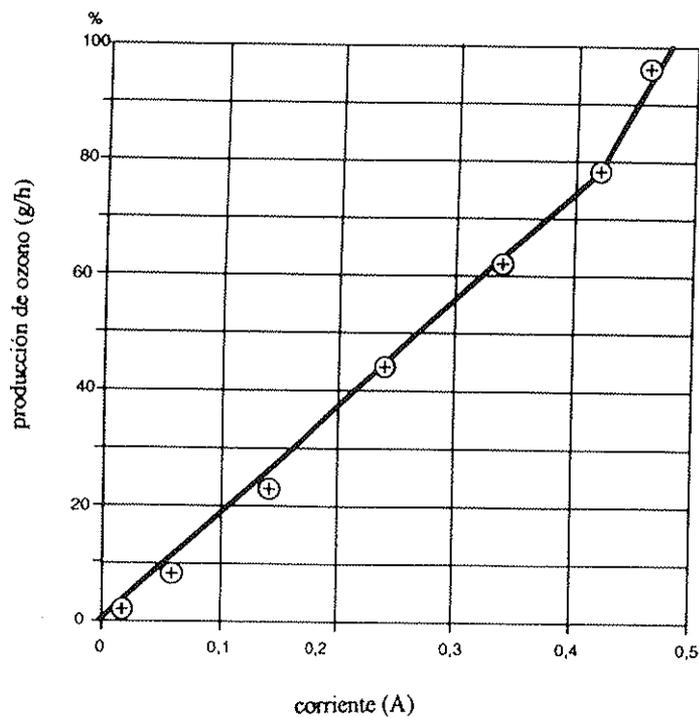


Fig. 4. Producción relativa de ozono en función de la intensidad de corriente

Tube number: 082-03G  
 Float material: Glass (G)  
 Float density: 2,53 g/ml  
 Metered fluid: O<sub>2</sub> (standard conditions)  
 Scale readings at center of float

Scale readings	Flow (mL/min)	Flow (L/h)
150	772	46.32
140	729	43.74
130	688	40.08
120	630	37.80
110	585	35.10
100	533	31.98
90	484	29.04
80	430	25.80
70	375	22.50
60	317	19.02
50	259	15.54
40	200	12.00
30	143	8.58
20	90	5.40
10	40	2.40
0	0	0.00

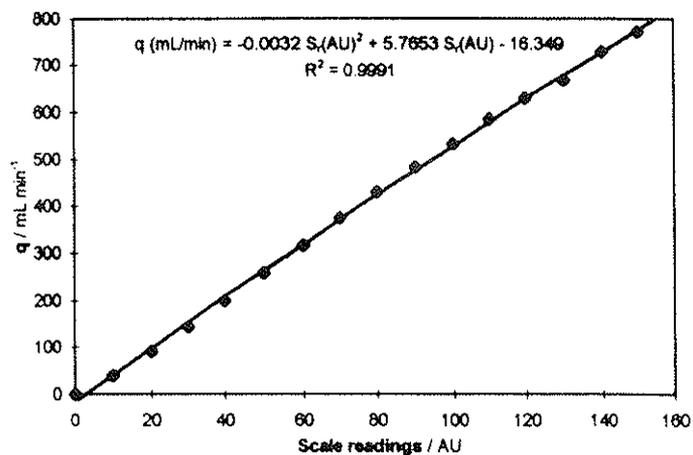
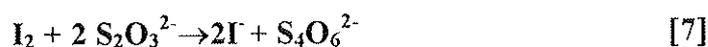


Fig. 5. Calibrado del rotámetro para la mezcla O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a la entrada del reactor de lixiviación

## 2.2. CALIBRADO DEL CAUDAL MÁSCICO DE OZONO. MEDIDA DE LA SOLUBILIDAD DEL OZONO

Para el calibrado del caudal máscico de ozono utilizado en los distintos experimentos, se ha empleado el dispositivo de la Fig. 6. En el reactor 9 se coloca el mismo volumen de agua que se utilizará en los experimentos de lixiviación ( $300 \text{ cm}^3$ ). Después de 10 minutos para la estabilización del caudal, se conecta el frasco 11 que contiene una solución de adsorción de yoduro de potasio (KI 0,5M,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  36,5 g/l,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  18g/l).

Se tomaron muestras de  $5 \text{ cm}^3$  de la solución de adsorción a diferentes tiempos y se valoran con una solución 0,1 M de tiosulfato de sodio. Las reacciones son:



A título de ejemplo se dan los datos de esta determinación para el caudal máscico de ozono utilizado en la mayoría de experimentos (tabla 2, fig. 7).

Tabla 2. Determinación del caudal máscico de ozono ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P=1 \text{ bar}$ ,  $q= 21,5 \pm 0,5 \text{ l/h}$ )

Tiempo (min)	Vol. Sol. KI 0,5M ( $\text{cm}^3$ )	Vol. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,1M ( $\text{cm}^3$ )	Moles $\text{O}_3$ absorbidos
10	5	1,80	$5,4 \cdot 10^{-3}$
20	5	4,05	$1,22 \cdot 10^{-2}$
30	5	5,25	$1,58 \cdot 10^{-2}$
40	5	7,25	$2,18 \cdot 10^{-2}$
Caudal máscico: $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles O}_3/\text{min}$ ( $2,59 \cdot 10^{-2} \text{ g O}_3/\text{min}$ )			

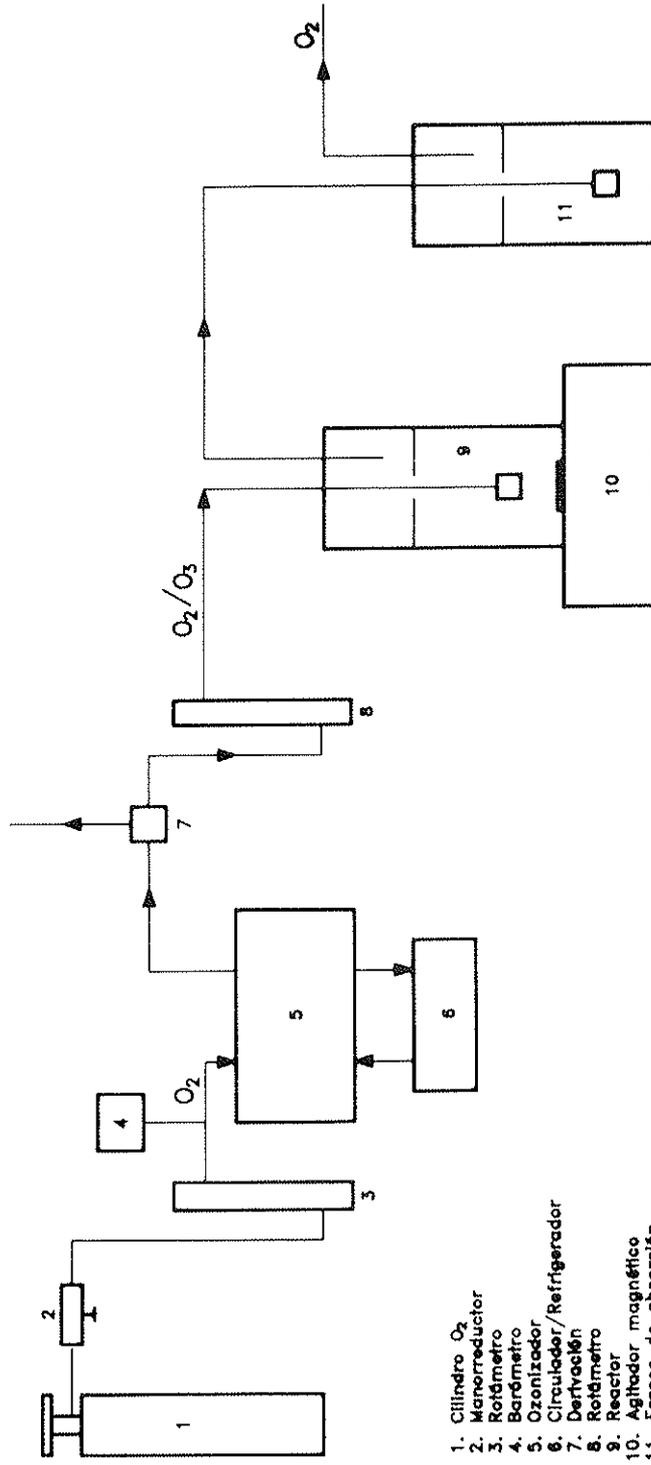


Fig. 6. Dispositivo utilizado para la determinación del caudal máximo de ozono, de la solubilidad del ozono en diferentes medios y del consumo de ozono en la lixiviación de materiales

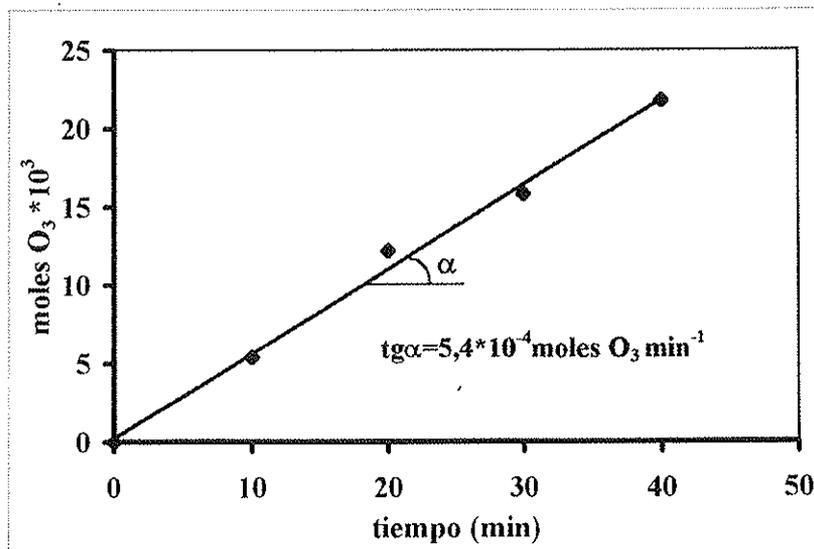


Fig. 7. Ejemplo de calibrado del caudal másico de ozono (20°C, p=1bar, caudal nominal de gas  $q = 21,5 \pm 0,5$  l/h)

Se ha determinado la solubilidad del ozono en los medios de trabajo. Para ello se ha utilizado el mismo dispositivo (Fig. 6), colocando en el reactor 9, 500 cm<sup>3</sup> del líquido en el que se desea estudiar la solubilidad del ozono y suprimiendo el frasco de KI. Se mantiene un caudal de  $2,59 \cdot 10^{-2}$  g O<sub>3</sub>/min durante 30 minutos. Se toman muestras de líquido del reactor 9 a diferentes tiempos mediante un émbolo hermético de vidrio. Se vierte el contenido del émbolo en una solución de absorción de KI (0,05M) manteniendo el tubo de expulsión sumergido 2 cm en la solución de absorción. Se aspira solución de absorción dentro del émbolo para evitar cualquier pérdida de ozono. El yodo liberado se valora finalmente con solución 0,01M de tiosulfato sodio.

Las tablas 3 y 4 muestran los resultados obtenidos en algunos medios utilizados.

Tabla 3. Solubilidad del O<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O a 20°C (P<sub>O<sub>3</sub></sub>= 0,041-0,048 atm)

Tiempo(min)	Vol. Solución (cm <sup>3</sup> )	Vol. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,01M) (cm <sup>3</sup> )	S <sub>O<sub>3</sub></sub> (mol/l)	S <sub>O<sub>3</sub></sub> (ppm)
6	50	6,7	6,7*10 <sup>-4</sup>	32,2
10	50	6,7	6,7*10 <sup>-4</sup>	32,2
20	50	6,6	6,6*10 <sup>-4</sup>	31,7
30	50	6,7	6,7*10 <sup>-4</sup>	32,2
Solubilidad (S <sub>O<sub>3</sub></sub> ): 6,7*10 <sup>-4</sup> moles/l (32 ppm)				

De los datos de la tabla 3, se deduce que la transferencia de materia gas-líquido en el sistema de reacción utilizado es muy rápida. En 6 minutos (o quizás menos), el líquido está saturado de ozono. Por otra parte, la solubilidad encontrada puede compararse favorablemente con la descrita en la bibliografía. Así, Havlik and Skrobian <sup>(18)</sup> dan un valor extrapolado a p<sub>O<sub>3</sub></sub>= 1atm de 612 ppm. Si se asume que el ozono cumple la ley de Henry, ello implicaría una solubilidad de unas 29 ppm a las presiones de ~ 0,048 atm utilizados en nuestro trabajo.

Tabla 4. Solubilidad del O<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M a 20°C (P<sub>O<sub>3</sub></sub>= 0,041-0,048 atm)

Tiempo(min)	Vol. Solución (cm <sup>3</sup> )	Vol. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,01M) (cm <sup>3</sup> )	S <sub>O<sub>3</sub></sub> (mol/l)	S <sub>O<sub>3</sub></sub> (ppm)
5	50	6,25	6,25*10 <sup>-4</sup>	30.0
10	50	6,20	6,20*10 <sup>-4</sup>	29.8
20	50	6,25	6,25*10 <sup>-4</sup>	30.0
30	50	6,40	6,40*10 <sup>-4</sup>	30.7
Solubilidad (S <sub>O<sub>3</sub></sub> ): 6,3*10 <sup>-4</sup> moles/l (30,1 ppm)				

En los datos de la tabla 4, puede observarse una ligera disminución de la solubilidad del ozono en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M respecto al agua. Un efecto análogo ha sido citado por Jackson <sup>(25)</sup> para la solubilidad del oxígeno.

### 2.3. DETERMINACIÓN DEL CONSUMO DE OZONO Y ESTEQUIOMETRÍA DE LA LIXIVIACIÓN DE MATERIALES

La determinación del consumo de ozono durante la lixiviación de materiales se ha efectuado en algunos casos, también mediante el dispositivo de la Fig. 6. Se coloca en el reactor 9 una masa determinada de material a lixiviar (10-20g) en forma de polvo fino, convenientemente agitada ( $900 \text{ min}^{-1}$ ) en suspensión. Se inyecta una corriente de  $\text{O}_2/\text{O}_3$  previamente calibrada. Se toman muestras del frasco de adsorción 11 a diferentes tiempos. El consumo de  $\text{O}_3$  se determina por diferencia entre las pendientes de la gráfica de calibrado y la gráfica de ozono residual (Fig. 8).

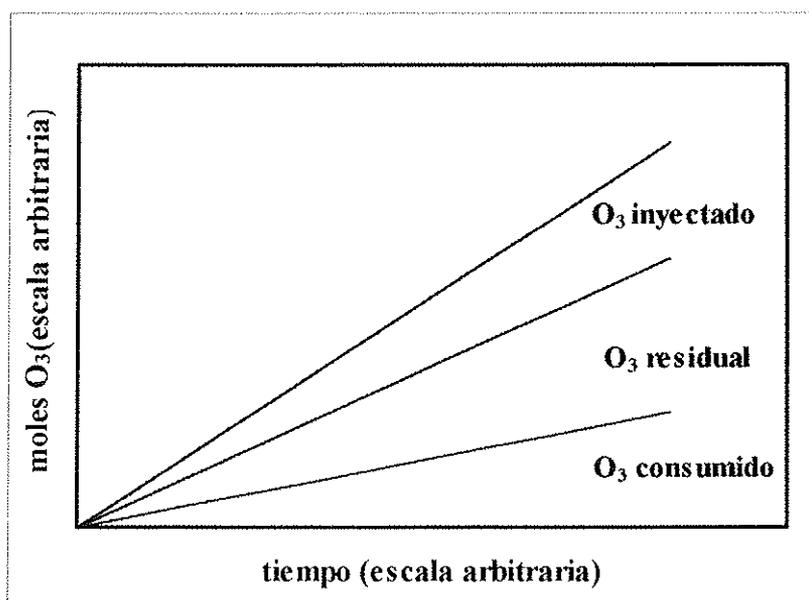


Fig. 8. Esquema de la determinación del consumo de ozono

La estequiometría de la reacción se ha determinado a través de la relación entre el consumo de  $\text{O}_3$  por unidad de tiempo y los moles de material disuelto también por unidad de tiempo. Para ello, durante los experimentos de lixiviación se toman pequeñas muestras de líquido ( $10 \text{ cm}^3$ ) del reactor 9 y se analiza por espectrometría de absorción atómica (AAS) o, dependiendo del elemento, por espectrometría de emisión por plasma de inducción acoplado (ICP). La estequiometría del proceso se determina a través de la relación entre los moles de  $\text{O}_3$  consumidos por unidad de tiempo y los moles del material lixiviado por unidad de tiempo (Fig. 9).

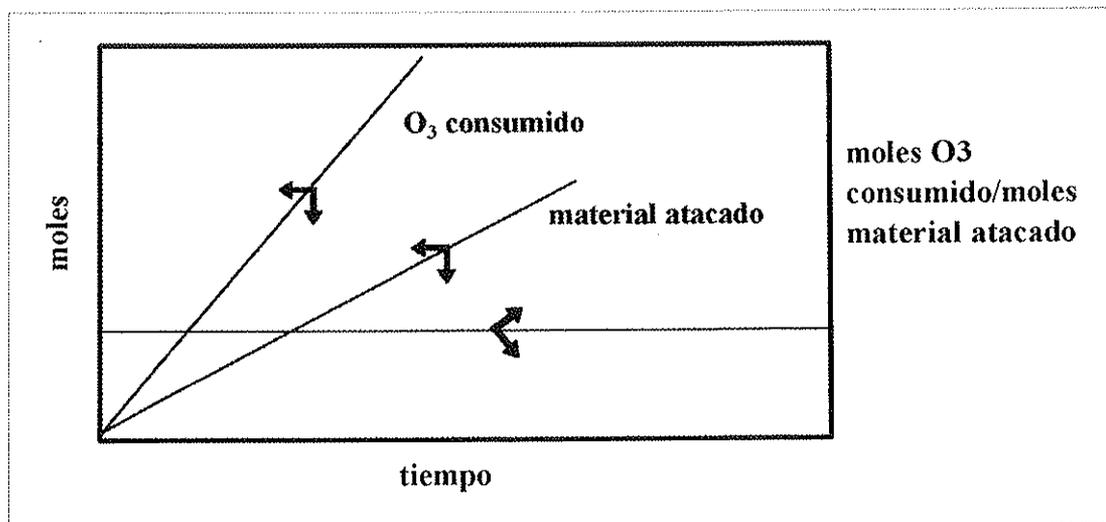


Fig. 9. Esquema de la determinación de la estequiometría

El método anterior resulta ventajoso, sólo si se dispone de una gran cantidad de material para lixiviar en el reactor 9 y la reacción es rápida. En este caso el consumo de ozono por unidad de tiempo es elevado y susceptible de ser determinado por diferencia entre el ozono inyectado y el residual (Fig. 8). En caso contrario, no puede ser determinada la estequiometría con seguridad.

Para resolver el problema anterior, se ha utilizado en algunos casos un método de tipo directo, esto es, sin datos por diferencia. Este consiste en saturar previamente de ozono el máximo volumen de la capacidad del líquido ( $550 \text{ cm}^3$ ) del reactor 9 sin dejar cámara de gases. Una vez saturado, se introduce un exceso (2 g) de material pulverizado respecto al número total de moles de ozono disuelto en el reactor. Se cierra herméticamente el reactor y se mantiene en agitación magnética. Al cabo de un largo tiempo ( $>24 \text{ h}$ ), se toman muestras del líquido y se analizan los moles de material lixiviados por AAS o ICP. La estequiometría se determina a través de la relación entre los moles de ozono iniciales en el reactor y los moles de material disueltos. Se comprueba por tomas de muestras posteriores que todo el ozono ha sido consumido y prácticamente no se lixivian más material.

## 2.4. EQUIPOS PARA LA DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES ESPECÍFICAS Y DE CONTROL CINÉTICO EN LA LIXIVIACIÓN DE MATERIALES

Para la determinación de velocidades específicas se ha utilizado el equipo cuyo esquema se da en la Fig. 10. El sistema de generación de ozono es el mismo que en apartados anteriores. La diferencia principal estriba en el sistema de reacción. Éste consiste en un reactor de fondo plano agitado magnéticamente y termostatzado mediante un termómetro de contacto. El material a lixiviar se suspende en forma de una placa de superficie conocida o de sólido en polvo de tamaño acotado. Se trabaja con baja superficie de reacción y con flujo continuo de gases para mantener constantes (saturada) sus concentraciones.

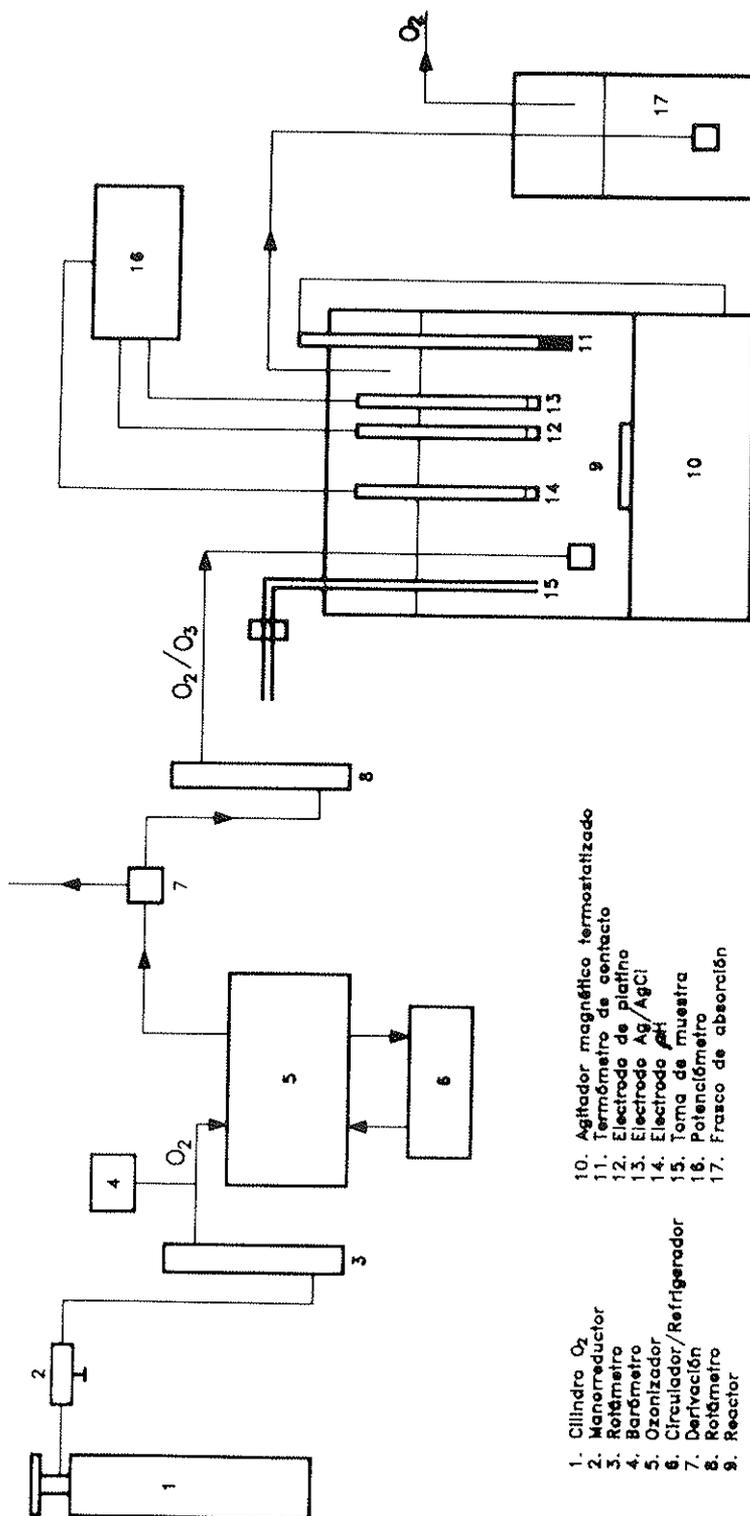


Fig. 10. Dispositivo para la determinación de velocidades de reacción y control cinético

El reactor tiene un sistema de medida continua de potencial y, si se requiere de pH. El potencial se mide a través de un electrodo indicador de platino y uno de referencia de Ag/AgCl (3M KCl).

Los experimentos se inician dejando saturar previamente el líquido del reactor durante unos minutos. Se introduce el sólido a lixiviar y se toman muestras de líquido a distintos tiempos para establecer la velocidad de reacción por unidad de superficie. Alternativamente se registra el potencial y, si se requiere, el pH.

Las condiciones particulares de cada grupo de experimentos se describen junto con los datos experimentales.

### 3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS SÓLIDOS FINALES

Excepto para metales de alta pureza y garantía, todos los materiales utilizados han sido previamente caracterizados. Ello incluye: composición química, distribución granulométrica y estudio de fases y morfología.

Para la determinación de la composición química se ha procedido a la disolución del material en el medio oportuno y la solución resultante se ha analizado por AAS o ICP. El análisis por AAS se ha realizado en un equipo Philips modelo PU 9200X. Los elementos analizados así como las condiciones de trabajo han sido:

	$\lambda$ (nm)	Intervalo óptimo de Trabajo (ppm)
Cu	324,8	0,5-5
Ag	328,1	0,3-5
Au	242,8	1-10
Co	240,7	0,5-7
Ni	232,0	0,8-8
Fe	248,3	0,5-5

El análisis por ICP se ha efectuado en un equipo Thermo Jarrel Ash Polyscan 61E. Los elementos analizados y condiciones de trabajo han sido:

	$\lambda$ (nm)	Intervalo óptimo de Trabajo * (ppm)
As	189,042	0-20
		0-100
S	182,040	0-40
Cu	324,754	————
Co	228,616	0-30
Ni	231,604	0-10
Fe	259,940	0-4
Pd	340,458	1-10
	363,468	
	324,272	

\*Las condiciones de trabajo y el intervalo óptimo dependen mucho de las concentraciones y de las posibles interferencias con otros elementos.

Las distribuciones granulométricas se realizaron por tamizado o, en caso de existir poca muestra, por conteo de partículas SEM.

La morfología y composición puntual se ha investigado por microscopía electrónica de scanning (SEM) en conjunción con el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS). Se utilizan tanto muestras sin embutir como muestras embutidas en resina y pulidas. En todos los casos se ha utilizado recubrimiento de carbono. El examen se efectuó tanto por electrones secundarios (SE) como por electrones dispersados (BSE). Se adquirieron espectros EDS con un potencial de aceleración de 20 kV. El equipo utilizado ha sido un JEOL S-840.

El análisis de fases se ha efectuado por difracción de rayos X (XRD). Para ello se han obtenido difractogramas en polvo en un equipo Siemens D-500 de geometría Bragg-Brentano. Se ha utilizado radiación Cu K $\alpha$  a 40 kV, 30 mA, con un monocromador de grafito en el haz difractado. El tamaño de paso utilizado ha sido 0,02° (2 $\theta$ ), con un tiempo de medida de 5 segundos. La identificación de fases se ha realizado mediante el software DIFFRAC-AT.

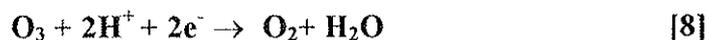
Los sólidos finales de los experimentos, con idénticas características que los utilizados para las materias primas, también han sido caracterizados por SEM/EDS y XRD. Todos los equipos descritos pertenecen a los servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. LIXIVIACIÓN DE COBRE METÁLICO

#### 4.1.1. Consideraciones generales

Se ha investigado la lixiviación del cobre metálico en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. Se considera este medio el más adecuado ya que de las reacciones posibles de reducción del oxígeno y el ozono consumen protones:



Por otra parte, el medio sulfato es el técnicamente más favorable para la recuperación del cobre vía electrólisis con o sin etapas previas de extracción con solventes. En el proceso de electrólisis se regeneraría el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{O}_2$ .



#### 4.1.2. Materias Primas

Se han utilizado dos tipos de cobres: a) cobre en polvo nominalmente puro (Panreac grado p.a) para obtener alta reactividad y poder determinar consumos y estequiometría y b) lámina de cobre puro electrolítico (99,99) de 1,28mm de espesor y de superficie conocida para la medida de velocidades de reacción por unidad de superficie y control cinético. Este último tipo de cobre no se ha, obviamente, caracterizado.

#### Caracterización del cobre en polvo

##### 1. Distribución granulométrica

Se determinó la distribución granulométrica por tamizado. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 5 y la Fig. 11. El  $d_{50}$  se sitúa en  $150\mu\text{m}$ . La Fig. 12 es una muestra de la distribución.

Tabla 5. Distribución granulométrica de la muestra de cobre en polvo

$d$ ( $\mu\text{m}$ )	Fración másica	$F(d)$	$\bar{f}(d)$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
180-500	0,452	1,00	$1,41 \cdot 10^{-3}$
100-180	0,169	0,55	$2,11 \cdot 10^{-3}$
75-100	0,082	0,38	$3,28 \cdot 10^{-3}$
53-75	0,061	0,30	$2,77 \cdot 10^{-3}$
40-53	0,038	0,24	$2,92 \cdot 10^{-3}$
25-40	0,108	0,20	$7,20 \cdot 10^{-3}$
< 25	0,091	0,09	$3,64 \cdot 10^{-3}$

$F(d)$ = Función de distribución  
 $f(d)$ = Función de densidad ( $\Delta F(d)/\Delta(d)$ )

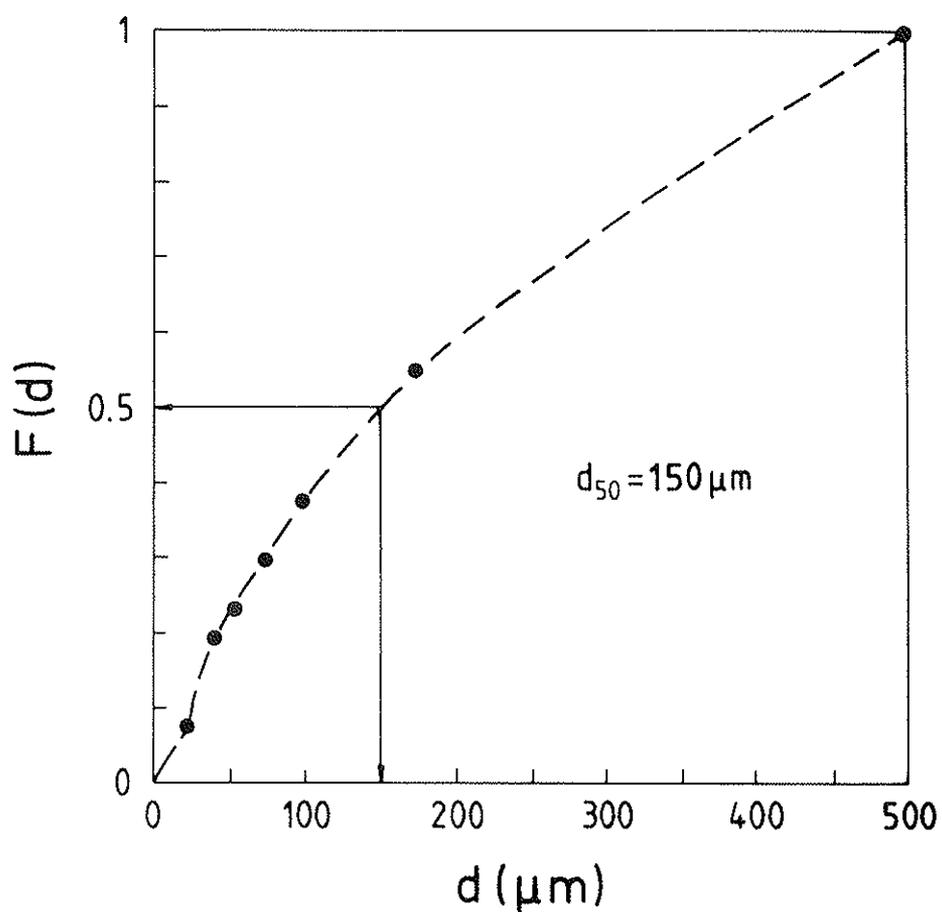


Fig. 11. Distribución granulométrica del polvo de cobre

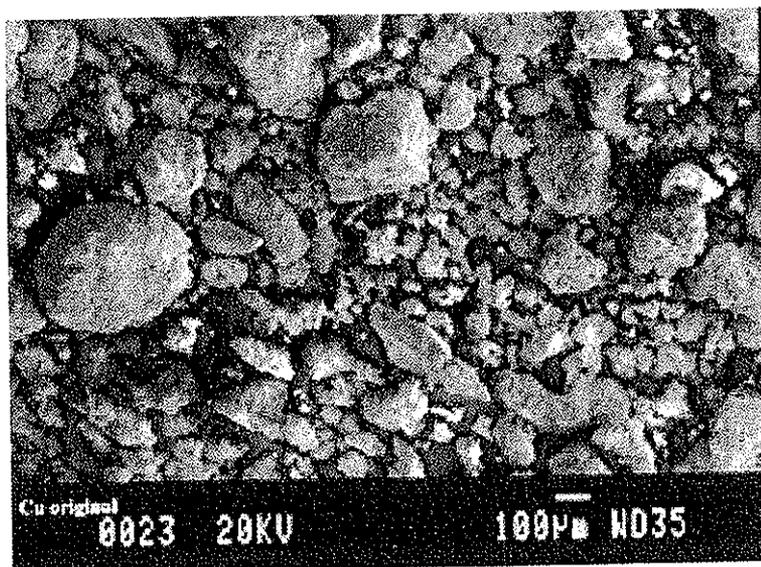
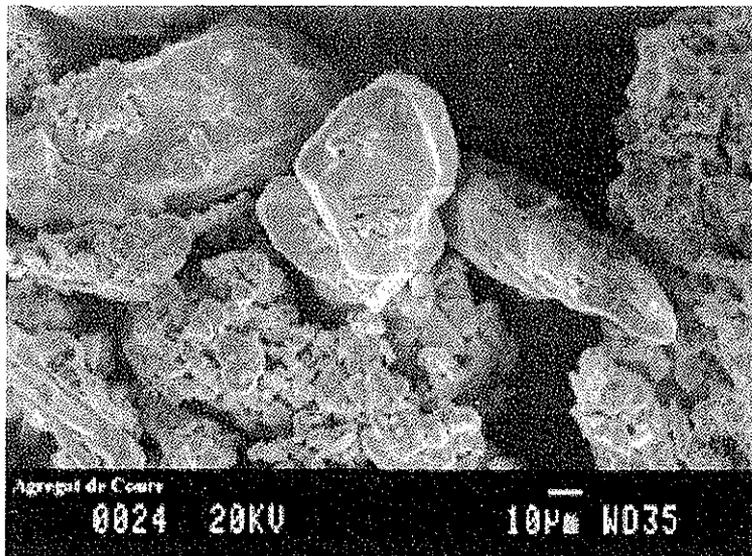


Fig. 12. Imagen general (SEM) del polvo de cobre utilizado

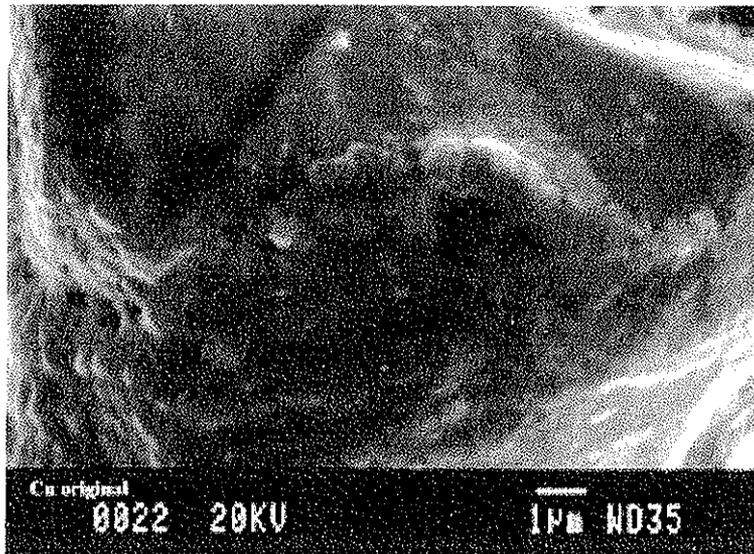
## 2. Examen por SEM/EDS

La Fig. 13 muestra el detalle de las partículas de cobre utilizadas. Éstas consisten en agregados de cristales de cobre de tamaños entre 1-100 $\mu$ m. El examen a mayor aumento muestra una superficie relativamente lisa (Fig. 14). El espectro de EDS (Fig. 15) confirma la pureza del cobre por lo que respecta a elementos pesados.

Sin embargo, en algunas zonas superficiales de los cristales de cobre aparecen agregados de pequeños cristales laminares (0,1-2 $\mu$ m) (Fig. 16) cuyo espectro de pesados (Fig. 17) indica solamente cobre. Ello se atribuye a la formación de Tenorita(CuO) por oxidación superficial, ambiental, de la muestra.



**Fig. 13. Detalle de los cristales de cobre (SE)**



**Fig. 14. Superficie de los cristales de cobre (SE).**

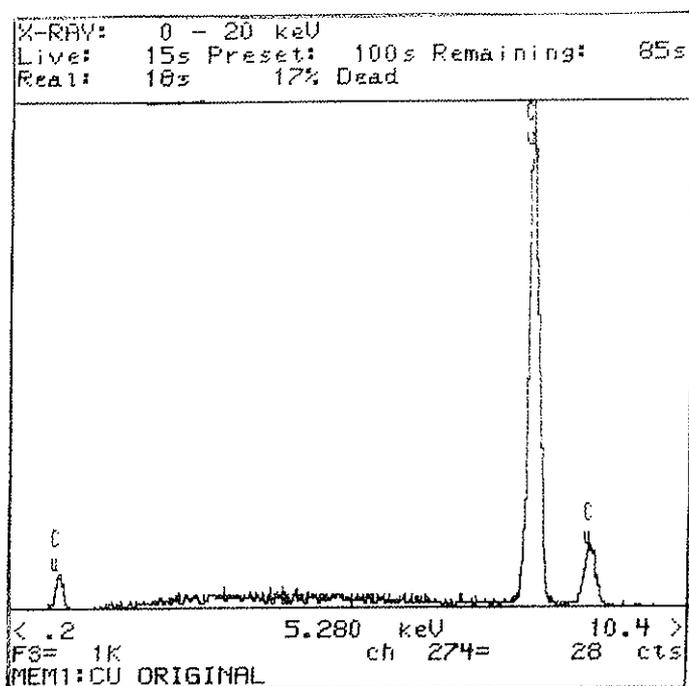


Fig. 15. Espectro EDS de los cristales de cobre

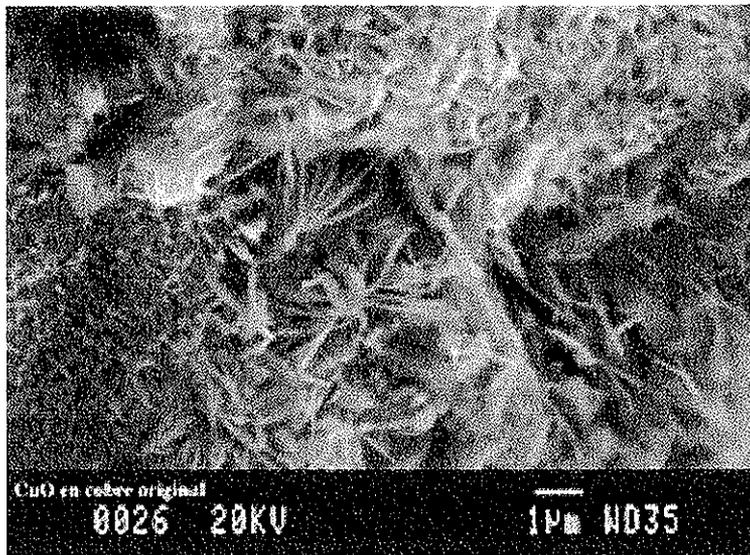


Fig. 16. Cristales de Tenorita en la superficie de cobre (SE)

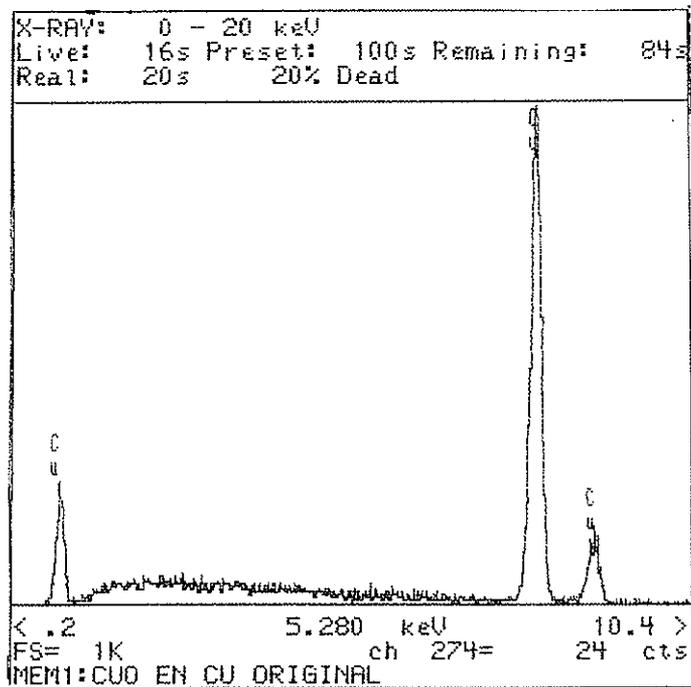
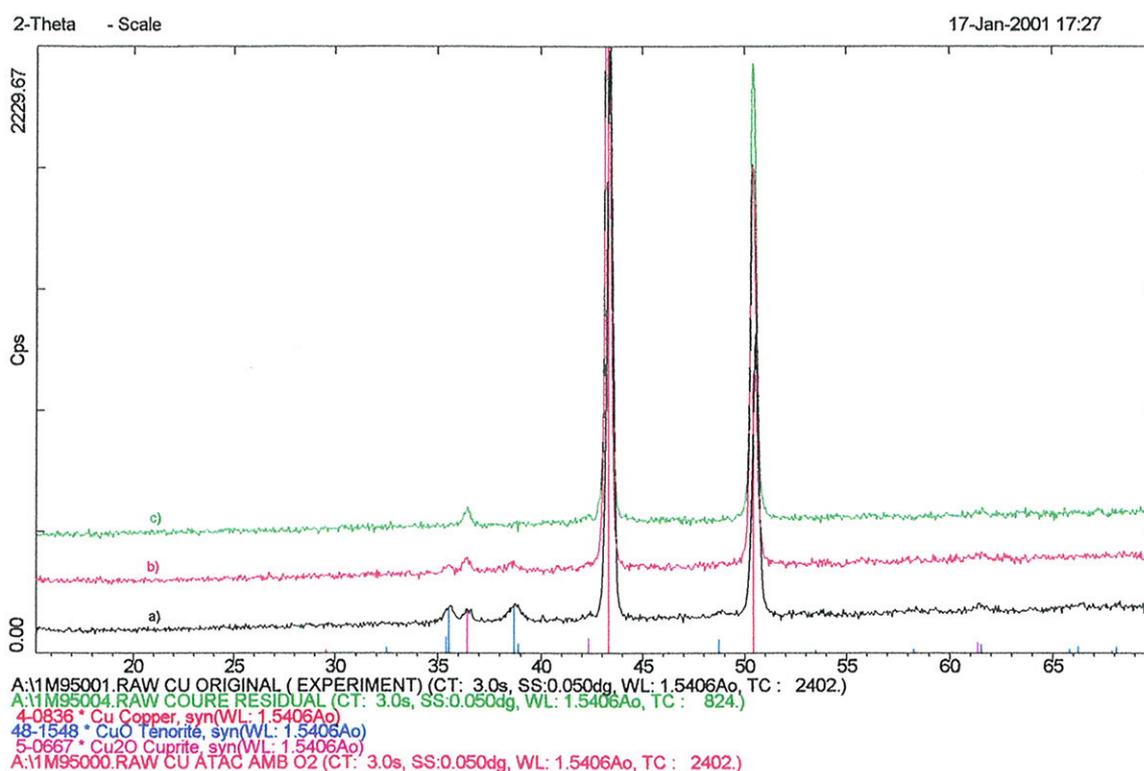


Fig. 17. Espectro de EDS de los cristales de Tenorita

## 1. Análisis de difracción de Rayos X

La Fig. 18 (espectro a) muestra el espectro obtenido. Se detecta Cu, pequeñas cantidades de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprita) y se confirma la presencia de Tenorita ( $\text{CuO}$ ). Como es bien conocido, la Cuprita, es un componente normal de los cobres afinados que no han sufrido procedimientos especiales de desoxidación.



**Fig. 18. Espectros de difracción a) Cobre en polvo original b) Residuo del ataque en medio  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M c) Residuo del ataque en medio  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 M**

### 4.1.3. Lixiviación de cobre en polvo con $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se ha estudiado la lixiviación del cobre en polvo en las siguientes condiciones experimentales:

Masa de cobre: 10g

Volumen de reacción:  $300\text{cm}^3$

Concentración inicial  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0,25M

Temperatura:  $20^\circ\text{C}$

Velocidad de agitación:  $700\text{ min}^{-1}$

Caudal del gas: 21,5 l/h

Experimento con  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$

Experimento con  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $P_{\text{O}_3}=0,041-0,048\text{ atm}$

$P_{\text{O}_2}=0,95-0,96\text{ atm}$

La evolución de la concentración de cobre con el tiempo así como la fracción reaccionada obtenida se dan en las tablas 6, 7, 8 y en la Fig. 19.

La lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un proceso rápido que se detiene al  $\sim 3\%$  de extracción y que corresponde a la lixiviación de la Tenorita superficial.

Tabla 6. Resultados de la lixiviación del cobre en polvo, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M ( $20^\circ\text{C}$ ,  $700\text{min}^{-1}$ , 10g Cu,  $300\text{cm}^3$ )

t (min)	Cu(g/l)	Cu(mol/l)	$X_{\text{Cu}}$
10	0,972	$1,53 \cdot 10^{-2}$	0,029
20	0,878	$1,38 \cdot 10^{-2}$	0,026
30	0,997	$1,57 \cdot 10^{-2}$	0,03
40	0,989	$1,56 \cdot 10^{-2}$	0,03
50	0,981	$1,54 \cdot 10^{-2}$	0,029
60	1,000	$1,58 \cdot 10^{-2}$	0,03
$X_{\text{Cu}} = \text{Fracción reaccionada}$		$(dX_{\text{Cu}}/dt)_{t > 10\text{min}} \sim 0$	

Tabla 7. Resultados de la lixiviación del cobre en polvo, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M/ $\text{O}_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $700\text{min}^{-1}$ ,  $10\text{g Cu}$ ,  $300\text{cm}^3$ ,  $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ ,  $q=21,5\text{ l/h}$ ).

t (min)	Cu(g/l)	Cu(mol/l)	$X_{\text{Cu}}$
10	1,49	$2,35 \cdot 10^{-2}$	0,045
20	2,18	$3,44 \cdot 10^{-2}$	0,065
30	2,67	$4,21 \cdot 10^{-2}$	0,08
40	3,46	$5,44 \cdot 10^{-2}$	0,104
50	4,15	$6,53 \cdot 10^{-2}$	0,125
60	4,60	$7,23 \cdot 10^{-2}$	0,138
$d[\text{Cu}]/dt = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu/l min}$		$dX_{\text{Cu}}/dt = 1,911 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	

Tabla 8. Resultados de la lixiviación del cobre en polvo, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M/ $\text{O}_2/\text{O}_3$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ min}^{-1}$ ,  $10\text{g Cu}$ ,  $300\text{ cm}^3$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,95\text{-}0,96\text{atm}$ ,  $P_{\text{O}_3}=0,041\text{-}0,048\text{ atm}$ ,  $q=21,5\text{ l/h}$ ).

t (min)	Cu(g/l)	Cu(mol/l)	$X_{\text{Cu}}$
10	2,35	$3,70 \cdot 10^{-2}$	0,071
20	3,16	$5,00 \cdot 10^{-2}$	0,095
30	4,10	$6,45 \cdot 10^{-2}$	0,123
40	5,03	$7,92 \cdot 10^{-2}$	0,151
50	5,87	$9,23 \cdot 10^{-2}$	0,176
60	6,75	$10,6 \cdot 10^{-2}$	0,203
$d[\text{Cu}]/dt = 13,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu/l min}$		$dX_{\text{Cu}}/dt = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	

La lixiviación con  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  se inicia obviamente con la lixiviación casi instantánea de la Tenorita superficial. El ataque del oxígeno se manifiesta de una forma lineal con velocidades de  $9,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu/l min}$ , con lo que se han alcanzado extracciones del orden del 14% en 60 minutos. El carácter lineal se atribuye a que no hay formación de ningún tipo de capa pasivante. La superficie de los cristales de cobre muestra una corrosión por picaduras generalizadas (Figs. 20 y 21). El espectro de XRD del residuo confirma la lixiviación de la Tenorita (Fig. 18, espectro b).

Las características de la lixiviación con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  son análogas al caso anterior (Figs. 18, 19, 22 y 23). La diferencia más acusada es que en estas condiciones se incrementa por un factor de 1,40 la velocidad de ataque y de la extracción.

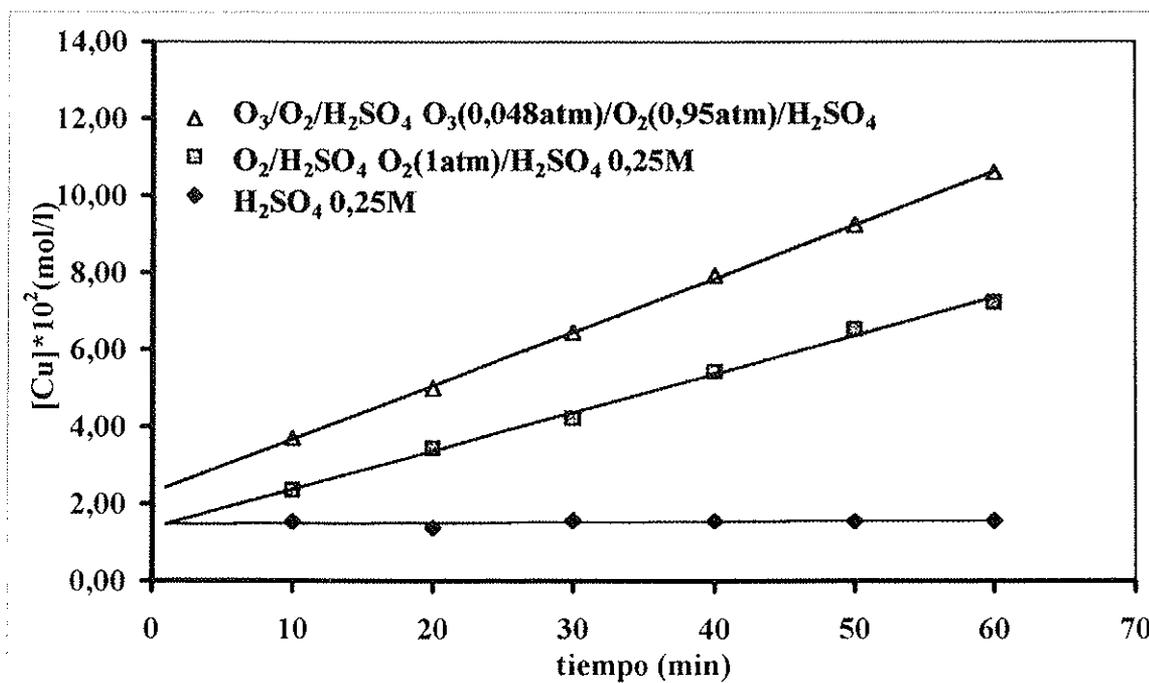


Fig. 19. Concentración del cobre en función del tiempo durante la lixiviación del polvo de cobre (  $20^\circ C$ ,  $700 \text{ min}^{-1}$ ,  $10 \text{ g Cu}$ ,  $300 \text{ cm}^3$  )

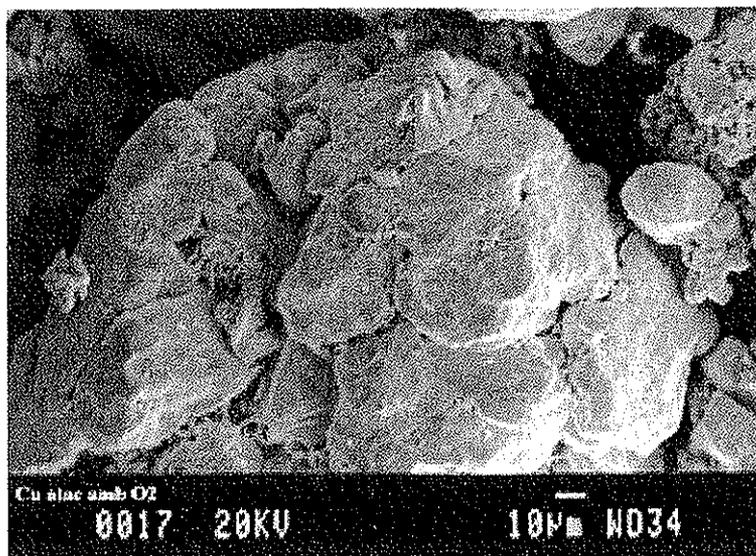


Fig. 20. Cristales de cobre atacados con  $O_2/H_2SO_4$  (SE)

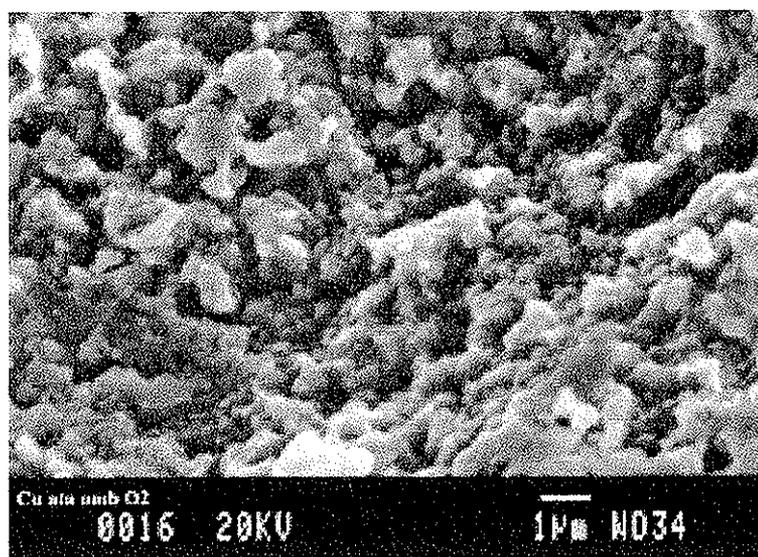


Fig. 21. Detalle de la superficie de los cristales de cobre atacados con  $O_2/H_2SO_4$  (SE)

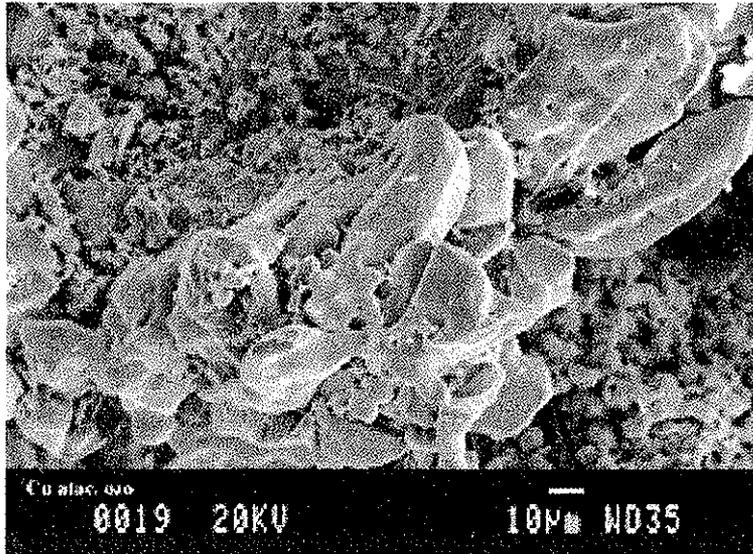


Fig. 22. Cristales de cobre atacados con  $O_3/O_2/H_2SO_4$

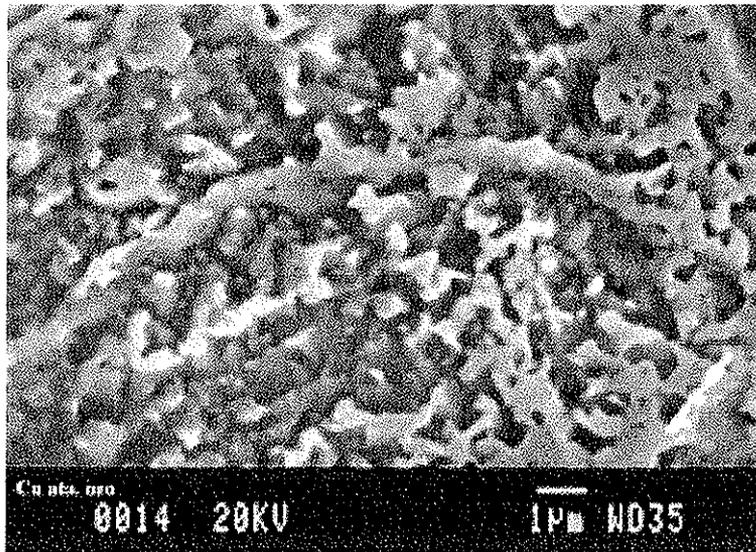


Fig. 23. Detalles de la superficie de cobre atacado con  $O_3/O_2/H_2SO_4$

#### 4.1.4. Estequiometría

Para determinar la estequiometría de la reacción con  $O_3$ , se determinaron los moles de ozono absorbidos en función del tiempo, a través de la diferencia entre los inyectados y los residuales (Tabla 9) (Fig. 24).

Tabla 9. Determinación del consumo de ozono ( $20^\circ C$ ,  $P_{O_3}=0,048\text{atm}$ ,  $q=21,5\text{ l/h}$ )

t (min)	cm <sup>3</sup> muestra	cm <sup>3</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 1M	moles O <sub>3</sub> residuales
10	5	1,05	$3,15 \cdot 10^{-3}$
20	5	2,5	$7,5 \cdot 10^{-3}$
30	5	3,6	$1,1 \cdot 10^{-2}$
50	5	6,95	$2,1 \cdot 10^{-2}$

---

$dN_{O_3} \text{ residual}/dt = 4,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$

---

$dN_{O_3} \text{ inyectados}/dt = 5,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$  (Tabla 2)

---

$dN_{O_3} \text{ consumidos}/dt = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}$

---

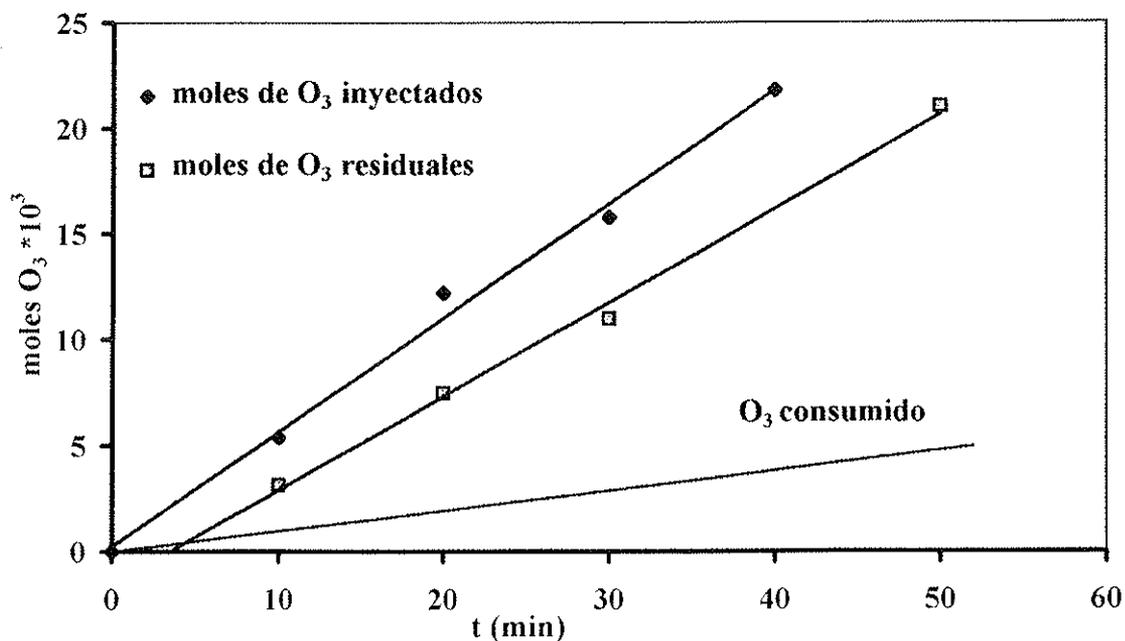
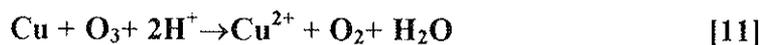


Fig. 24. Determinación del consumo de ozono en la lixiviación del cobre en polvo ( $20^\circ C$ ,  $P_{O_3}= 0,048\text{atm}$ ,  $q=21,5\text{ l/h}$ )

La contribución del ozono en la lixiviación de cobre puede ser obtenida por la diferencia de pendientes de la Fig. 19, resultando  $4,01 \cdot 10^{-4}$  mol/l min . Teniendo en cuenta el volumen de reacción (0,3 l) la velocidad de lixiviación del cobre en mol/min es de  $12,0 \cdot 10^{-5}$  mol/min. La comparación de este dato con la velocidad de consumo de ozono se da en la Fig. 25. El coeficiente obtenido es de  $\sim 0,8$  moles  $O_3$ /moles Cu, lo cual se atribuye a que la reacción de lixiviación ocurre esencialmente como:



La reacción



o no tiene lugar o bien de forma muy minoritaria. Téngase en cuenta que el valor de  $\sim 0,8$  es un valor obtenido a través de la relación de dos diferencias.

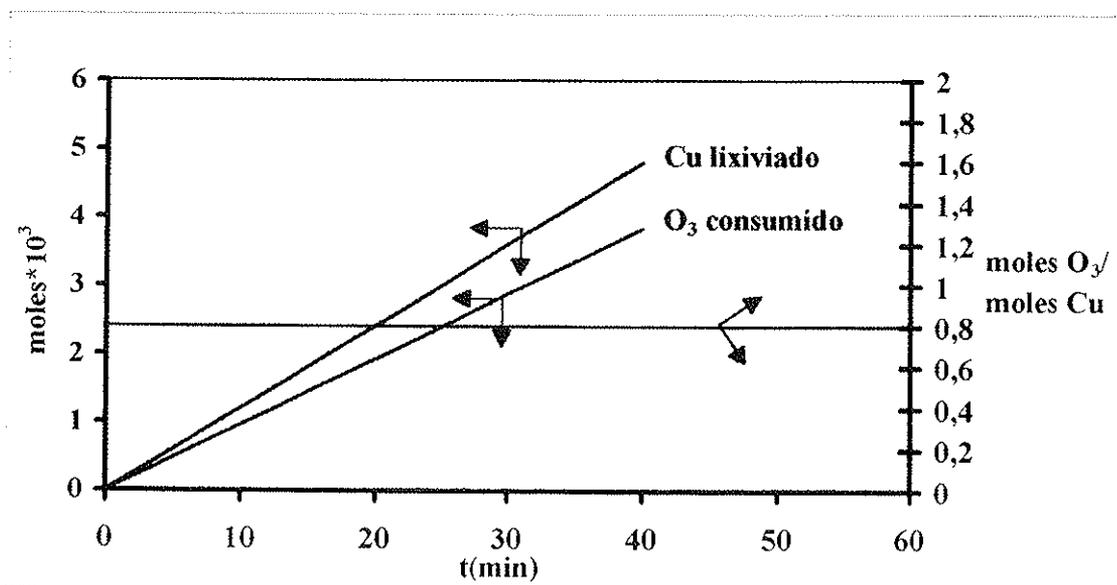
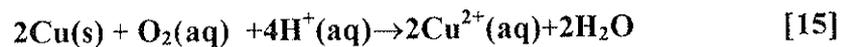
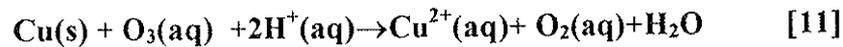


Fig. 25. Comparación entre las velocidades de consumo de ozono y lixiviación del cobre.

#### 4.1.5. Modelo de lixiviación

De acuerdo con los resultados anteriores, se parte de que la lixiviación de cobre metálico con mezclas  $O_3/O_2$ , ocurre a través de las siguientes reacciones en paralelo:



La velocidad de transporte del ozono y del oxígeno disuelto desde la interfase gas-líquido a la interfase líquido-sólido, vienen dadas en condiciones estacionarias por:

$$-\frac{1}{A} \frac{dN_{O_3}}{dt} = \frac{D_{O_3}}{\delta} [ [O_3]_{sat} - [O_3]_i ] \quad [16]$$

$$-\frac{1}{A} \frac{dN_{O_2}}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} [ [O_2]_{sat} - [O_2]_i ] \quad [17]$$

Donde:

A: área de la interfase sólido-líquido. Puede considerarse constante para pequeñas conversiones del sólido ( $cm^2$ ).

$N_{O_3}$ ,  $N_{O_2}$ : número de moles de  $O_3$  y  $O_2$  que se transportan

$D_{O_3}$ ,  $D_{O_2}$ : coeficientes de difusión ( $cm^2/s$ )

$\delta$ : Espesor de la película líquida estacionaria (cm). Puede también considerarse constante en condiciones termodinámicas (agitación, etc) fijas

$[O_3]_{sat}$ ,  $[O_2]_{sat}$ : concentraciones de  $O_3$  y  $O_2$  en la interfase gas-líquido.

$[O_3]_i$ ,  $[O_2]_i$ : concentraciones de  $O_3$  y  $O_2$  en la interfase líquido-sólido.

Se considera que el proceso está controlado por transporte:

$$[\text{O}_3]_i = [\text{O}_2]_i = 0 \quad [18]$$

$$(\text{NCu})_{\text{O}_3} = \text{NO}_3 \quad [19]$$

$$(\text{NCu})_{\text{O}_2} = 2\text{NO}_2 \quad [20]$$

Donde  $(\text{NCu})_{\text{O}_3}$  y  $(\text{NCu})_{\text{O}_2}$  son los moles de cobre que desaparecen del sólido según las reacciones [11] y [15]. Por tanto:

$$-\frac{1}{A} \left( \frac{d\text{NCu}}{dt} \right)_{\text{O}_3} = \frac{D_{\text{O}_3}}{\delta} [\text{O}_3]_{\text{sat}} \quad [21]$$

$$-\frac{1}{A} \left( \frac{d\text{NCu}}{dt} \right)_{\text{O}_2} = 2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [22]$$

Sustituyendo los respectivos moles de cobre por las concentraciones de cobre en solución y el volumen (V) de la solución:

$$\frac{V}{A} \left( \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \right)_{\text{O}_3} = \frac{D_{\text{O}_3}}{\delta} [\text{O}_3]_{\text{sat}} \quad [23]$$

$$\frac{V}{A} \left( \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \right)_{\text{O}_2} = 2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [24]$$

La velocidad global de aparición de cobre en solución es la suma de las dos anteriores:

$$\frac{V}{A} \left( \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \right)_{\text{O}_3 / \text{O}_2} = \frac{D_{\text{O}_3}}{\delta} [\text{O}_3]_{\text{sat}} + 2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [25]$$

Dividiendo la relación 19 por la 18 queda finalmente:

$$\frac{\left(\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}\right)_{\text{O}_3/\text{O}_2}}{\left(\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}\right)_{\text{O}_2}} = 1 + \frac{\frac{D_{\text{O}_3} [\text{O}_3]_{\text{sat}}}{\delta}}{2 \frac{D_{\text{O}_2} [\text{O}_2]_{\text{sat}}}{\delta}} \quad [26]$$

En  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M a  $20^\circ\text{C}$  la concentración de saturación de  $\text{O}_2$  es de 42 mg/l. La concentración de saturación de  $\text{O}_3$  en las condiciones experimentales utilizadas, es de  $\sim 30$  mg/l. El coeficiente de difusión del oxígeno es  $2,10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>(26)</sup>. El coeficiente de difusión del ozono no se ha encontrado en la bibliografía, pero puede tomarse el del  $\text{CO}_2$  de  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  teniendo en cuenta que es el de un gas triatómico de peso molecular próximo. Con estos valores la expresión 26 resulta:

$$\frac{\left(\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}\right)_{\text{O}_3/\text{O}_2}}{\left(\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}\right)_{\text{O}_2}} = 1,32$$

En muy buena concordancia con el obtenido experimentalmente de 1,4.

#### 4.1.6. Velocidades específicas de lixiviación con O<sub>2</sub>

De los resultados anteriores, se deduce que el uso de mezclas O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> no representa una ventaja sustancial respecto al uso del O<sub>2</sub>. El incremento de solo 1,4 veces la velocidad de reacción con relativamente alta concentración de ozono en el gas (~5%) no parece, por motivos económicos, justificar el uso de oxígeno ozonizado.

Por ello se han evaluado las velocidades específicas de lixiviación de cobre con O<sub>2</sub> en las siguientes condiciones:

Placa de cobre de 16,29 cm<sup>2</sup> de superficie

Volumen de reacción: 500 cm<sup>3</sup>

Concentración H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,25M

Temperatura: 25°C

Velocidad de agitación: 700min<sup>-1</sup> y 300 min<sup>-1</sup>

Caudal= 21,5 l/h

P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1 atm y 0,20 atm (aire)

Los resultados experimentales se dan en la tabla 10 y en la Fig.26. Puede observarse que la velocidad de reacción depende fuertemente de la velocidad de agitación lo que confirma el control por transporte. Sin embargo, la velocidad no es constante, observándose una cierta tendencia a aumentar dentro del intervalo de tiempo investigado. Ello es relativamente común en el ataque de superficies metálicas en control por transporte. El ataque no es estrictamente uniforme generándose microprotusiones superficiales que ocasionan microturbulencias con el consiguiente aumento de la velocidad.

Tabla 10. Resultados de la lixiviación de cobre con  $O_2$  ( $H_2SO_4$  0,25M,  $25^\circ C$ ,  $500\text{ cm}^3$ ,  $q=21,5\text{ l/h}$ )

t(min)	$P_{O_2}=1\text{ atm}$				$P_{O_2}=0,2\text{ atm}$	
	$300\text{ min}^{-1}$		$700\text{ min}^{-1}$		$700\text{ min}^{-1}$	
	mg/l	moles Cu/cm <sup>2</sup>	mg/l	moles Cu/cm <sup>2</sup>	mg/l	moles Cu/cm <sup>2</sup>
15	0,6	$0,3 \cdot 10^{-6}$	5,8	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,9	$0,4 \cdot 10^{-6}$
30	1,5	$0,7 \cdot 10^{-6}$	9,7	$4,7 \cdot 10^{-6}$	1,9	$0,9 \cdot 10^{-6}$
45	2,7	$1,3 \cdot 10^{-6}$	13,3	$6,4 \cdot 10^{-6}$	3,0	$1,5 \cdot 10^{-6}$
60	4,3	$2,1 \cdot 10^{-6}$	18,7	$9,0 \cdot 10^{-6}$	4,0	$1,9 \cdot 10^{-6}$
75	.....	.....	23,8	$11,5 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
90	8,6	$4,2 \cdot 10^{-6}$	.....	.....	7,6	$3,7 \cdot 10^{-6}$
105	.....	.....	34,8	$16,8 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
115	13,1	$6,3 \cdot 10^{-6}$	.....	.....	.....	.....
120	.....	.....	.....	.....	11,1	$5,4 \cdot 10^{-6}$
145	.....	.....	51,8	$25,0 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
150	.....	.....	.....	.....	15,3	$7,4 \cdot 10^{-6}$
155	21,4	$10,3 \cdot 10^{-6}$	.....	.....	.....	.....
170	.....	.....	65,8	$31,8 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
180	28,5	$13,8 \cdot 10^{-6}$	.....	.....	19,3	$9,3 \cdot 10^{-6}$

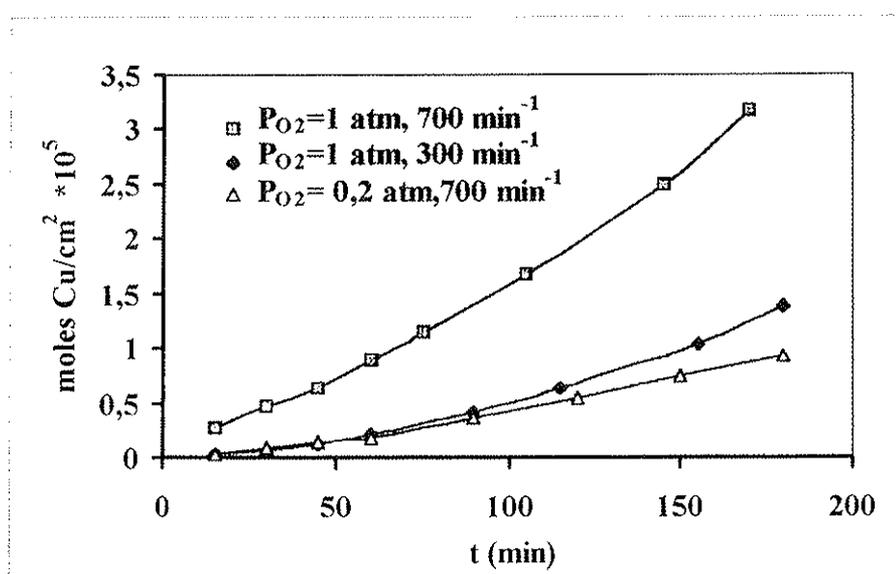


Fig. 26. Resultados de la lixiviación de cobre con  $O_2$  ( $H_2SO_4$  0,25M,  $25^\circ C$ ,  $500\text{ cm}^3$ ,  $q=21,5\text{ l/h}$ )

A fines comparativos se ha calculado la velocidad específica del último intervalo de tiempo (Tabla 11). Puede observarse una dependencia lineal entre la velocidad y la  $P_{O_2}$  (Fig. 27) lo cual también confirma el control por transporte. Se han evaluado los coeficientes de transferencia de materia, también en el último tramo, según:

$$K_t = \frac{v}{2[O_2]} \quad [27]$$

Tabla 11. Velocidades específicas y constantes de transporte de lixiviación de cobre con oxígeno en el último tramo de tiempo ( $H_2SO_4$  0,25M, 25°C,  $q=21,5$  l/h)

	$P_{O_2}=1\text{atm}$		$P_{O_2}=0,2\text{atm}$
	$300 \text{ min}^{-1}$	$700 \text{ min}^{-1}$	$700 \text{ min}^{-1}$
$v$ moles Cu /( $\text{cm}^2 \text{ min}$ )	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$0,63 \cdot 10^{-7}$
$K_t$ (cm /s)*	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
*Tomando a 25°C $[O_2]_{\text{sat}} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l a $P_{O_2} = 1\text{atm}$ y $[O_2]_{\text{sat}} = 0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l a $P_{O_2} = 0,2\text{atm}$ <sup>(25)</sup>			

Las constantes de transporte obtenidas de  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  cm/s, dependen del reactor utilizado, en este caso lámina estacionaria y líquido agitado. Estas constantes pueden ser aumentadas hasta valores de  $\sim 10^{-2}$  cm/s en otros regímenes hidrodinámicos como el de Levich<sup>(27)</sup> o el de partículas en suspensión<sup>(28)</sup>. Sin embargo los valores aquí obtenidos se consideran más próximos a reactores industriales que operan con carga de planchas (recortes) metálicas estacionarias y circulación de líquido.

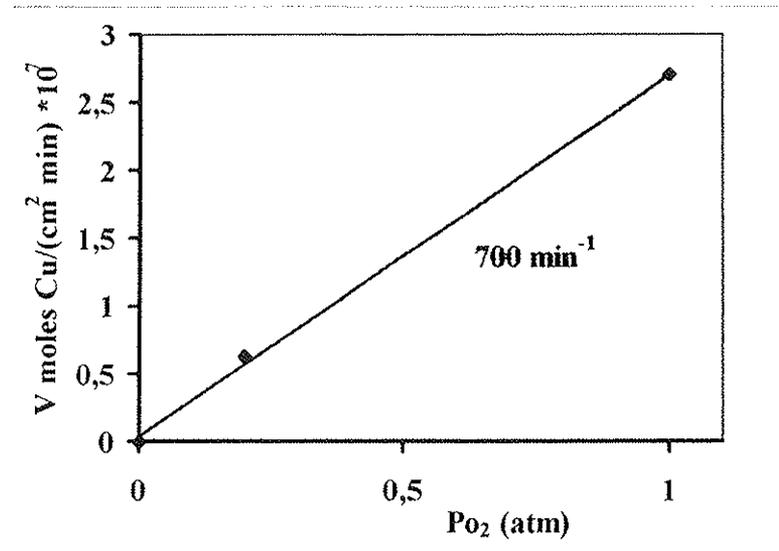
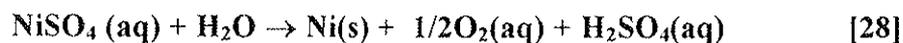


Fig. 27. Velocidades específicas de la lixiviación del cobre en función de la  $P_{O_2}$  ( $H_2SO_4$  0,25M,  $25^\circ C$ ,  $q=21,5$  l/h)

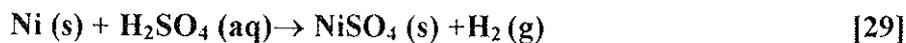
## 4.2. LIXIVIACIÓN DEL NÍQUEL METÁLICO

### 4.2.1. Selección del medio

Al igual que el cobre, se escogió un medio ácido sulfúrico diluido ya que las reacciones de reducción de oxígeno y ozono consumen protones. También el medio sulfato es técnicamente favorable a la recuperación de níquel vía electrólisis. En dicho proceso, se regeneran también el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{O}_2$ :



En el caso del níquel, sin embargo, debe tenerse en cuenta la posibilidad de ataque ácido, en paralelo



ya que el potencial del Ni (-0,23V) es inferior al del hidrógeno.

### 4.2.2. Materias Primas

En los experimentos se han utilizado dos tipos de níquel:

- a) níquel en polvo, pureza 99.8%(Riedel-de Haën), para determinar consumos y estequiometría.
- b) Lámina de níquel puro de 1mm de espesor y superficie conocida ( $38,6 \text{ cm}^2$ ), en la medida de velocidades específicas de lixiviación.

### Caracterización del níquel en polvo

#### 1. Caracterización de superficies por SEM/EDS

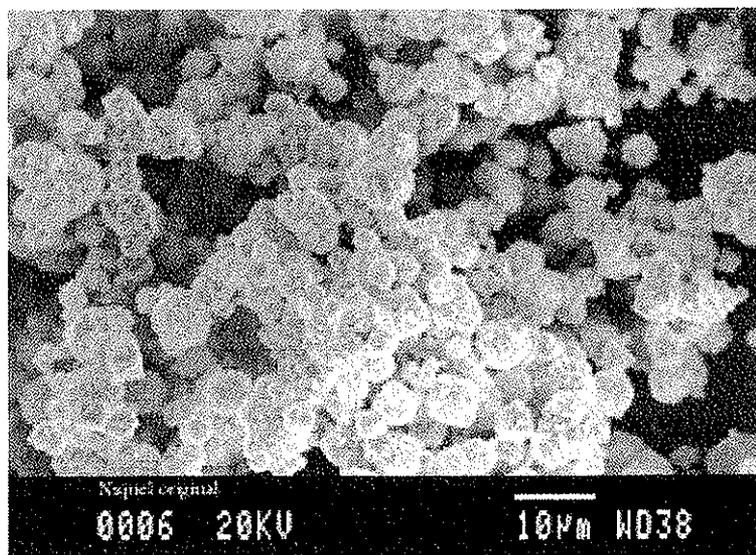


Fig. 28. Imagen general (SEM) del polvo de níquel utilizado.

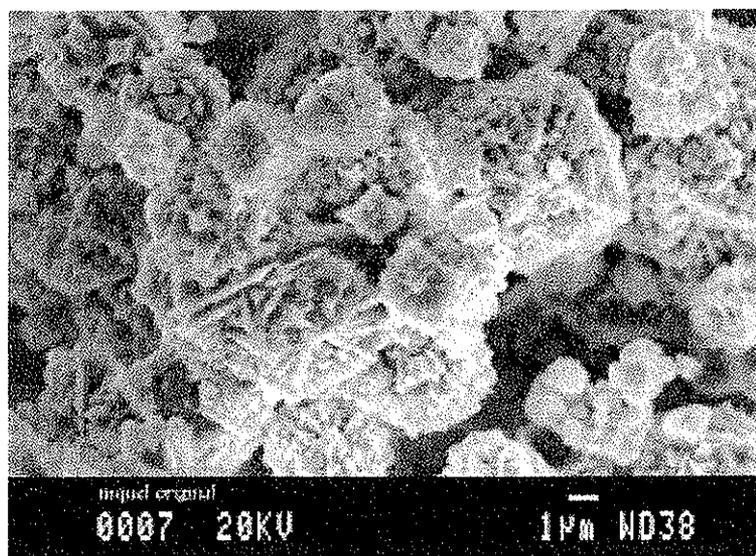


Fig. 29. Detalle de los cristales de níquel

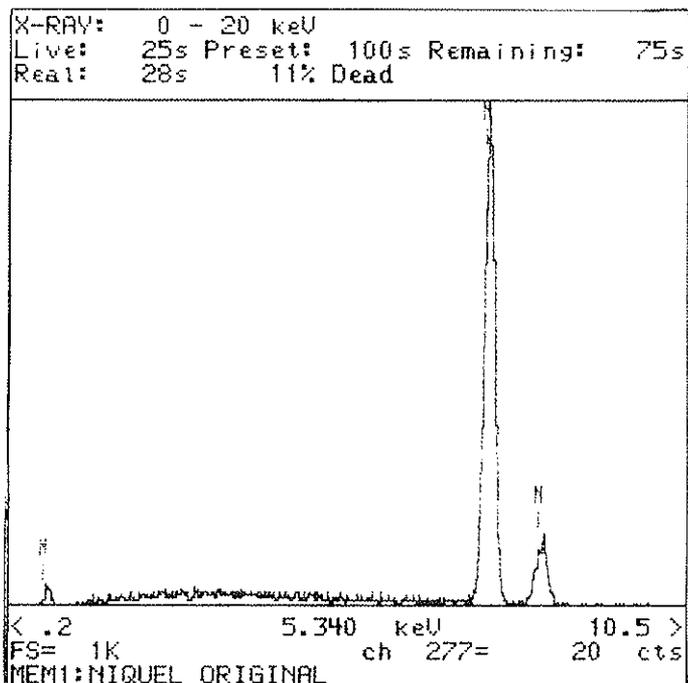


Fig. 30. Espectro EDS de los cristales de níquel

El análisis por SEM, (Fig. 28), muestra la distribución de las partículas de níquel utilizadas; se observa que forman agregados isométricos constituidos por granos de tamaño comprendido entre 2-5  $\mu\text{m}$ . A mayor aumento (Fig. 29), se destaca que las partículas tienen formas cúbicas u octaédricas de tipo esquelético, lo que le confiere una textura superficial rugosa. El espectro EDS (Fig. 30), confirma que el níquel usado no contiene otros elementos pesados. El análisis por XRD (Fig. 41) confirma asimismo la pureza del material ya que no se detectan – a diferencia del cobre en polvo utilizado - óxidos de níquel.

### 4.2.3. Lixiviación de níquel en polvo con $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$

Condiciones experimentales en la lixiviación del níquel:

Masa de níquel: 7g

Volumen de reacción:  $300\text{cm}^3$

Concentración inicial  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0,25M

Temperatura:  $20^\circ\text{C}$

Velocidad de agitación:  $700\text{ min}^{-1}$

Caudal del gas: 21,5 l/h

Experimento con  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $P_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$

Experimento con  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $P_{\text{O}_3} = 0,041\text{-}0,048\text{ atm}$

$P_{\text{O}_2} = 0,95\text{-}0,96\text{ atm}$

La evolución de la concentración de níquel con el tiempo así como la fracción reaccionada se dan en las tablas 12, 13, 14, y en la Fig. 31.

Tabla 12. Resultados de la lixiviación del níquel en polvo, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M ( $20^\circ\text{C}$ ,  $700\text{min}^{-1}$ , 7g Ni,  $300\text{cm}^3$ )

t(min)	Ni(g/l)	Ni(mol/l)	$X_{\text{Ni}}$
15	0,198	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-3}$
30	0,350	$5,98 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$
45	0,519	$8,84 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$
60	0,684	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$
75	0,847	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$
90	1,040	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$4,46 \cdot 10^{-2}$
$d[\text{Ni}]/dt = 1,9 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l min}$		$dX_{\text{Ni}}/dt = 4,78 \cdot 10^{-4}\text{ min}^{-1}$	

A diferencia del cobre, en el caso del níquel la lixiviación con ácido sulfúrico es significativa y se habrá de tener en cuenta en los resultados de ataque con  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ . El ataque de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M, se manifiesta de forma lineal con velocidades de  $1,9 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l min}$ , con el polvo de níquel utilizado.

Tabla 13. Resultados de la lixiviación de níquel en polvo, con  $H_2SO_4$  0,25M/ $O_2$  (20°C, 700min<sup>-1</sup>, 7g Ni, 300cm<sup>3</sup>,  $P_{O_2}$ = 1atm, q= 21,5 l/h).

t(min)	Ni(g/l)	Ni(mol/l)	$X_{Ni}$
15	0,85	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$
30	1,60	$2,73 \cdot 10^{-2}$	$6,86 \cdot 10^{-2}$
45	2,50	$4,26 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$
60	3,16	$5,38 \cdot 10^{-2}$	$13,5 \cdot 10^{-2}$
90	5,04	$8,59 \cdot 10^{-2}$	$21,6 \cdot 10^{-2}$
$d[Ni]/dt = 9,6 \cdot 10^{-4}$ mol/ l min		$dX_{Ni}/dt = 2,60 \cdot 10^{-3}$ min <sup>-1</sup>	

Tabla 14. Resultados de la lixiviación del níquel en polvo con  $H_2SO_4/O_2/O_3$  (20°C, 700 min<sup>-1</sup>, 7g Ni, 300cm<sup>3</sup>,  $P_{O_2}$ =0,95-0,96 atm,  $P_{O_3}$ = 0,041-0,048atm, q=21,5 l/h).

t(min)	Ni(g/l)	Ni(mol/l)	$X_{Ni}$
15	1,717	$2,93 \cdot 10^{-2}$	0,07
30	3,049	$5,20 \cdot 10^{-2}$	0,13
45	4,473	$7,62 \cdot 10^{-2}$	0,19
75	7,068	$12,0 \cdot 10^{-2}$	0,30
$d[Ni]/dt = 15,1 \cdot 10^{-4}$ mol/ l min		$dX_{Ni}/dt = 3,83 \cdot 10^{-3}$ min <sup>-1</sup>	

La lixiviación de níquel con oxígeno es también lineal, obteniendo extracciones del 21% a los 90 minutos. A esta velocidad de lixiviación habrá que restarle la contribución del ácido sulfúrico, que como ya se ha comentado antes es significativa. Siendo el resultado del ataque con oxígeno:  $9,6 \cdot 10^{-4} - 1,9 \cdot 10^{-4} = 7,7 \cdot 10^{-4}$  mol/ l min.

En el caso de lixiviación con mezclas  $O_3/O_2$ , es similar al anterior, siendo también lineal y alcanzando extracciones del 30% a 75 minutos. Considerando igual que antes la lixiviación producida por el ácido sulfúrico, tenemos que la velocidad de lixiviación de  $O_3/O_2$  :  $13,2 \cdot 10^{-4}$  mol/ l min.

Al utilizar  $O_3/O_2$ , la velocidad de ataque aumenta en un factor de 1,7 con respecto a la lixiviación con  $O_2$ .

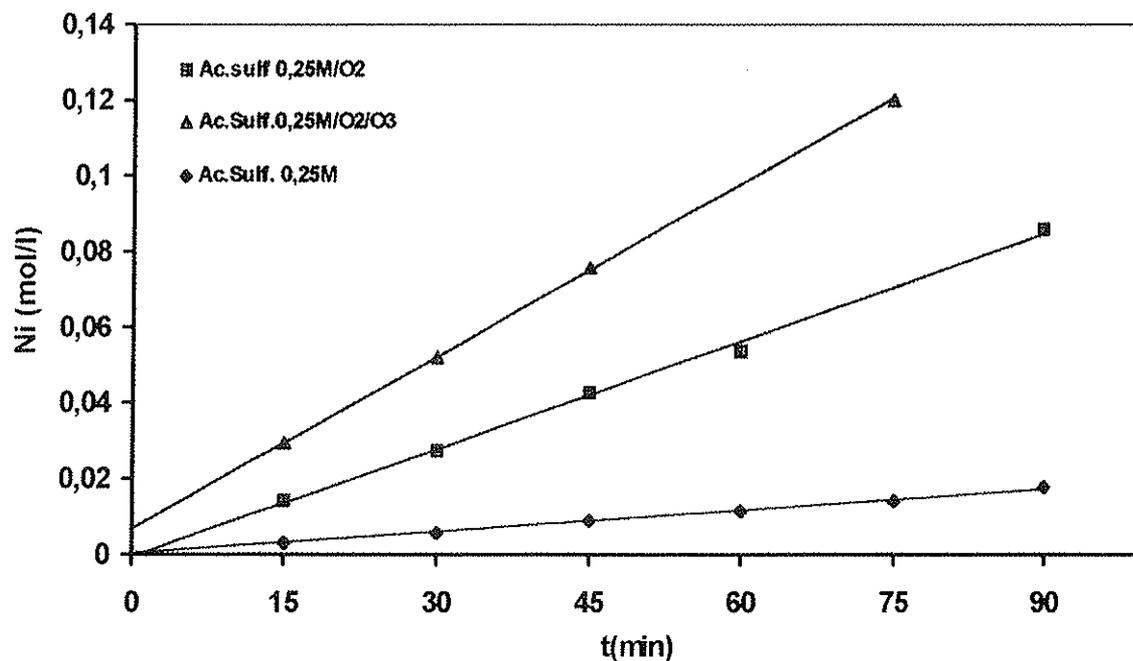


Fig. 31. Concentración del níquel en función del tiempo durante la lixiviación del polvo de níquel ( $20^{\circ}C$ ,  $900 \text{ min}^{-1}$ ,  $7g \text{ Ni}$ ,  $300\text{cm}^3$ )

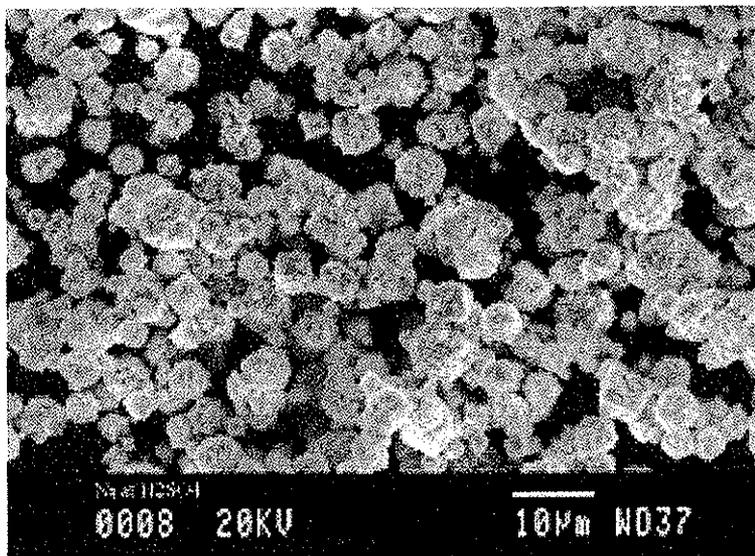


Fig. 32. Cristales de níquel atacados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SE).

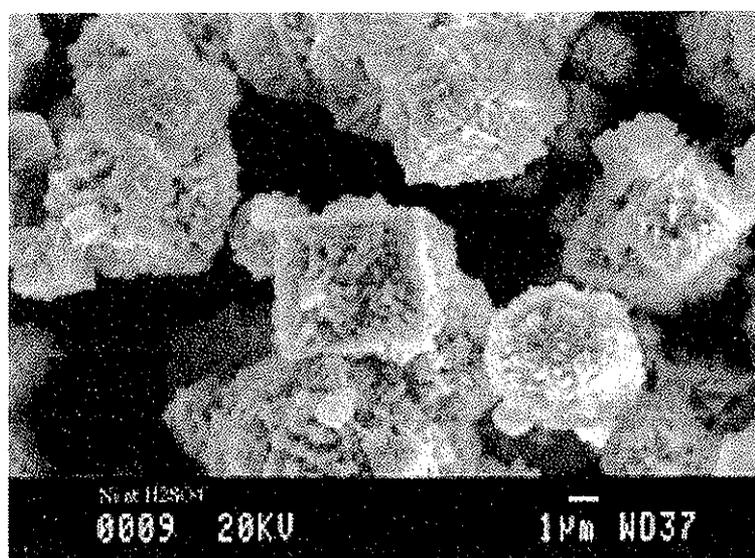
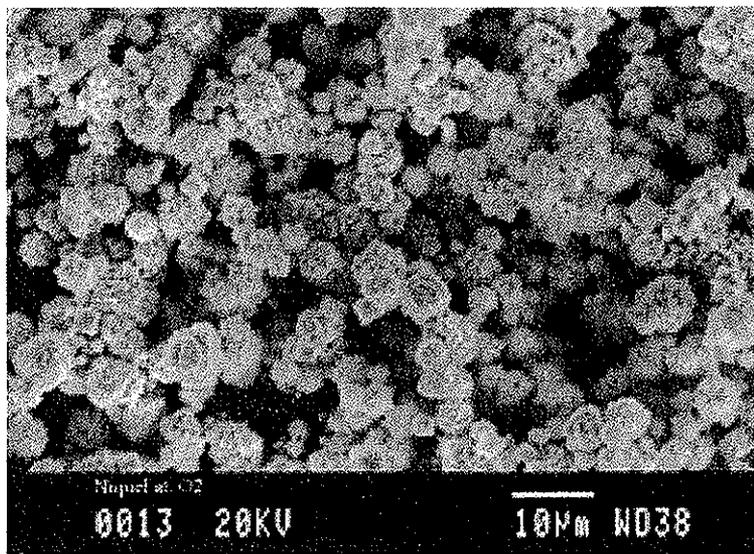
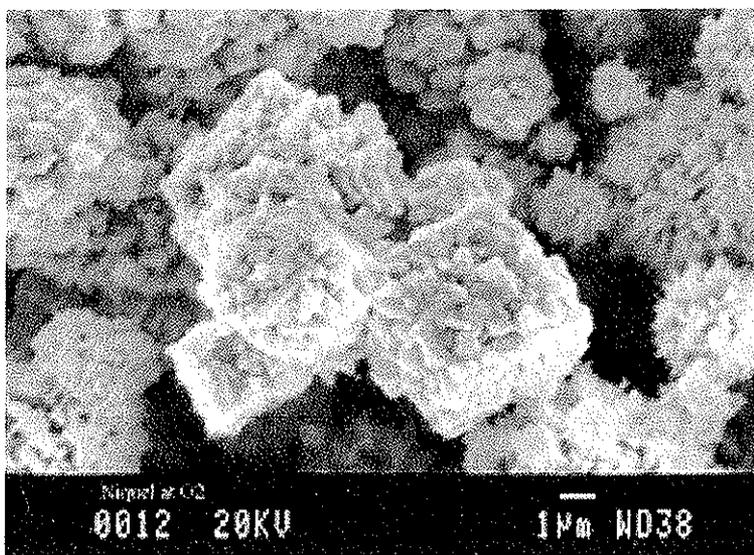


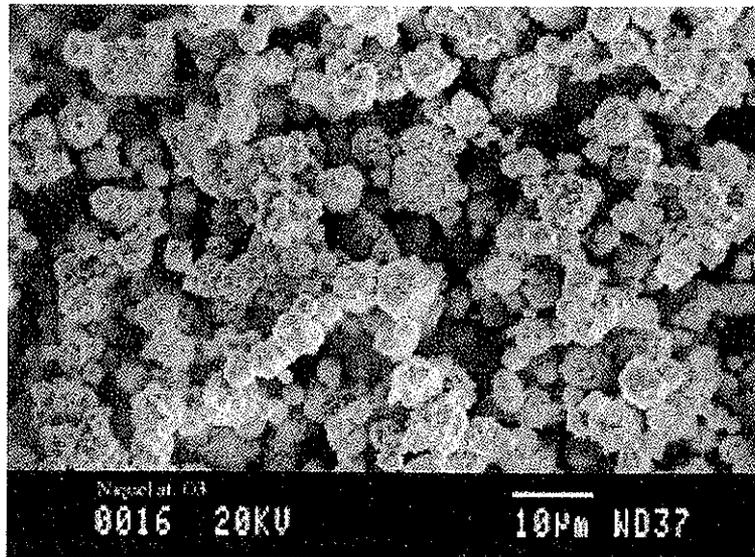
Fig. 33. Detalle de la superficie de los cristales de níquel atacados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



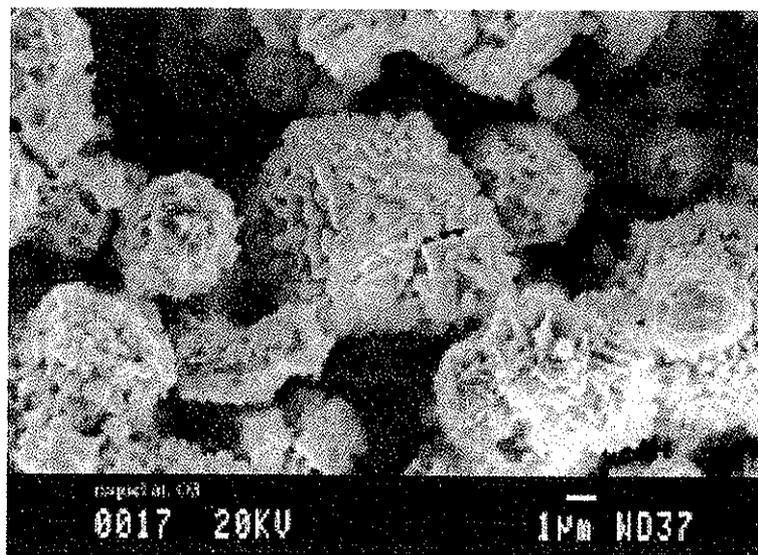
**Fig. 34. Cristales de níquel atacados con  $O_2/H_2SO_4$ .**



**Fig. 35. Detalles de la superficie de níquel atacado con  $O_2/H_2SO_4$ .**



**Fig. 36. Cristales de níquel atacados con  $O_3/O_2/H_2SO_4$**



**Fig. 37. Detalles de la superficie de níquel atacado con  $O_3/O_2/H_2SO_4$ .**

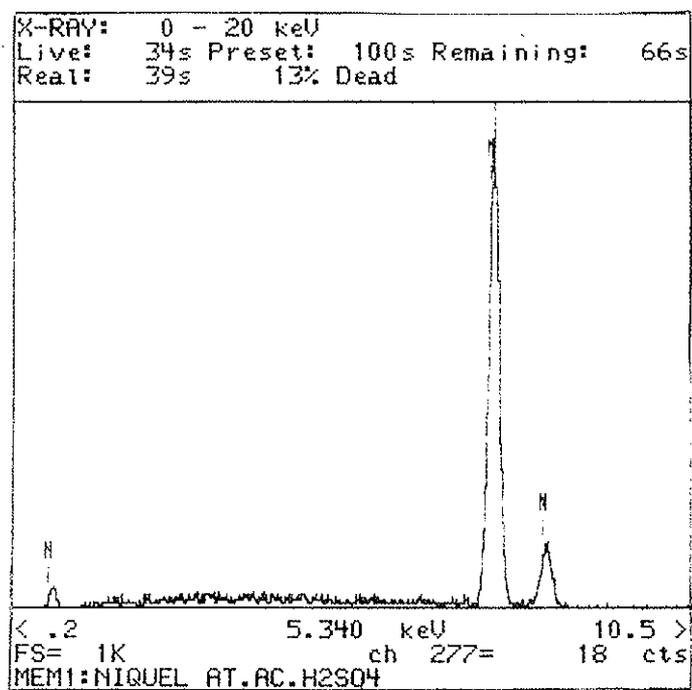


Fig. 38. Espectro EDS de los cristales de níquel atacado con  $H_2SO_4$ .

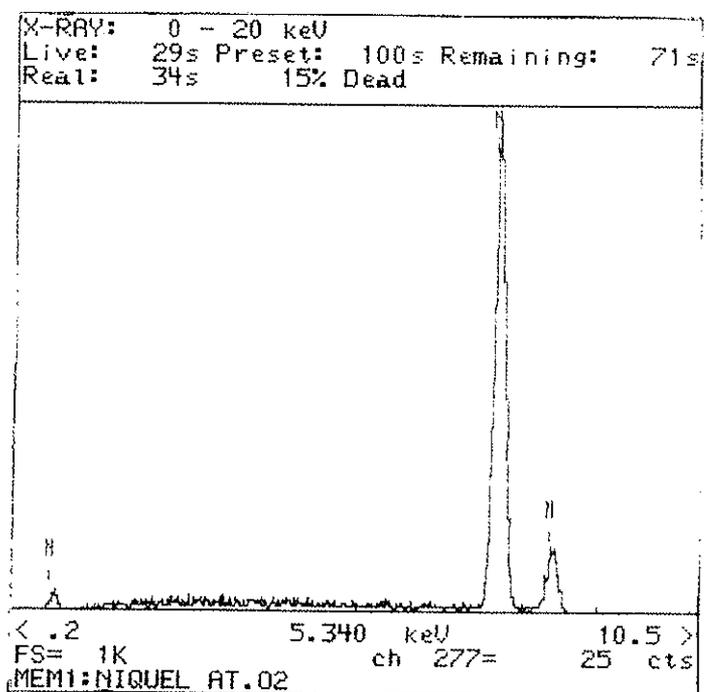


Fig. 39. Espectro EDS de los cristales de níquel atacado con  $O_2/H_2SO_4$ .

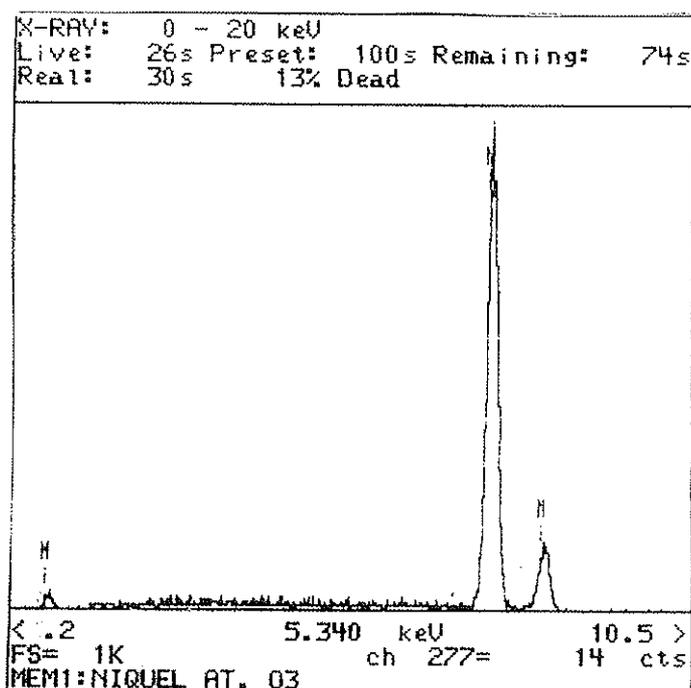


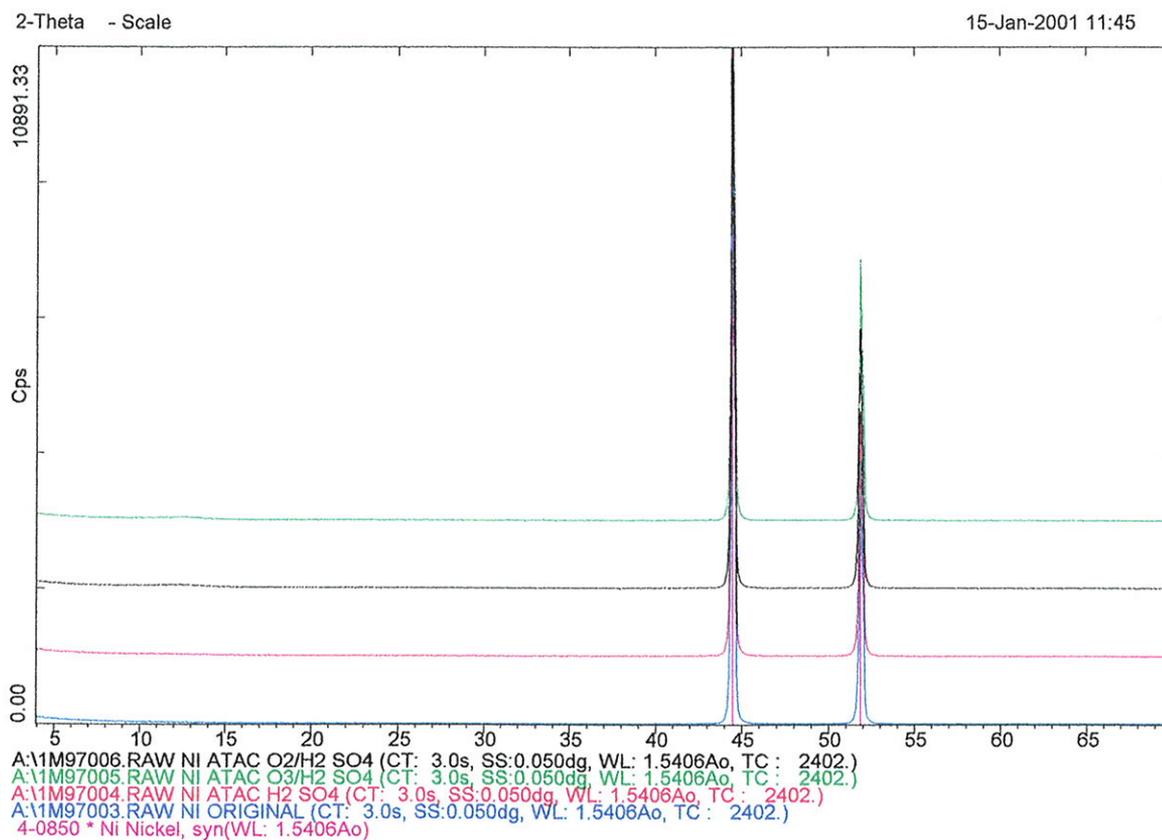
Fig. 40. Espectro EDS de los cristales de níquel atacados con  $O_3/O_2/H_2SO_4$ .

Los residuos de las distintas lixiviaciones, fueron examinados por SEM/EDS y XRD. El ataque con ácido sulfúrico (Fig. 32) es poco acusado, con lo cual no se observan demasiados cambios en las partículas de níquel. No obstante, los agregados que formaban dichas partículas han casi desaparecido, notándose los cristales más sueltos. Ello es indicativo de un ataque preferente en límite de grano. A mayores aumentos (Fig. 33), no se percibe casi diferencia ya que las partículas siguen mostrando la misma rugosidad. En todo caso aparece una forma más redondeada; se van perdiendo las aristas afiladas de los cristales.

El ataque con oxígeno es significativamente más acusado. En la Fig. 35 se observa que la partícula casi ha desdibujado su forma geométrica. Así como las rugosidades que se observan en su superficie se han redondeado considerablemente. No se observa un ataque especialmente localizado y existe una disminución general del tamaño de las partículas como consecuencia del ataque.

En el caso del ozono, el ataque es más acusado, aunque no reviste una gran diferencia con respecto al oxígeno. Aquí, las partículas han perdido su forma geométrica superficial totalmente (Fig. 37). En la Fig. 36, se observa básicamente lo mismo que en la anterior, percibiéndose como el ataque se produce de manera no localizada, es decir, sin aparición de capas pasivantes, ni ataques selectivos.

Tanto el análisis EDS de los residuos (Fig. 38, 39 y 40) como el análisis por XRD (Fig. 41) confirman un ataque sin formación de ninguna nueva fase sólida.



**Fig.41. Espectros de difracción:**

- a) Polvo de níquel
- b) Resíduo de níquel atacado con ácido sulfúrico 0,25M.
- c) Resíduo de níquel atacado con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M.
- d) Resíduo de níquel atacado con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M.

#### 4.2.4. Estequiometría de la lixiviación del níquel con ozono

Para determinar la estequiometría de la reacción con  $O_3$ , se determinaron los moles de ozono absorbidos en función del tiempo por diferencia entre los inyectados y los residuales.

Tabla 15. Determinación del consumo de ozono ( $20^\circ C$ ,  $P_{O_3}=0,048$  atm,  $q=21,5$  l/h)

t(min)	V(cm <sup>3</sup> ) muestra	V(cm <sup>3</sup> ) S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	moles O <sub>3</sub> residuales
15	5	1,23	$3,7 \cdot 10^{-3}$
30	5	2,90	$8,7 \cdot 10^{-3}$
45	5	5,00	$15 \cdot 10^{-3}$

---

$dNo_3 \text{ residual}/dt = 3,3 \cdot 10^{-4}$  mol/ min

---

$dNo_3 \text{ inyectados}/dt = 5,3 \cdot 10^{-4}$  mol/min

---

$dNo_3 \text{ consumidos}/dt = 2,0 \cdot 10^{-5}$  mol/min

---

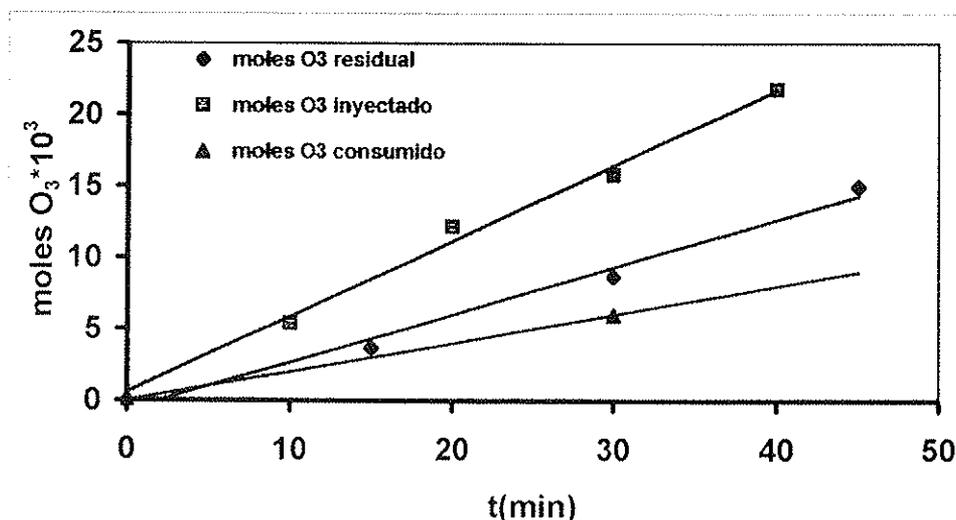


Fig. 42. Determinación del consumo de ozono en la lixiviación del níquel en polvo ( $20^\circ C$ ,  $P_{O_3} = 0,048$  atm,  $q=21,5$  l/h)

Por otra parte, la contribución del ozono en la lixiviación del níquel, a través de la diferencia de pendientes (Fig. 31), es igual a  $5,5 \cdot 10^{-4}$  moles Ni / l min. Como el volumen de la reacción es 0,3l, podemos hallar la velocidad de lixiviación del níquel con ozono resultando,  $1,65 \cdot 10^{-4}$  moles Ni / min.

Si comparamos este dato con el de velocidad de consumo de ozono, obtenido de la diferencia de pendientes (Fig. 42):  $2,0 \cdot 10^{-4}$  moles/min. El coeficiente obtenido es de 1,2 (Fig. 43).

Con lo que, la reacción de lixiviación tiene lugar de la siguiente manera:

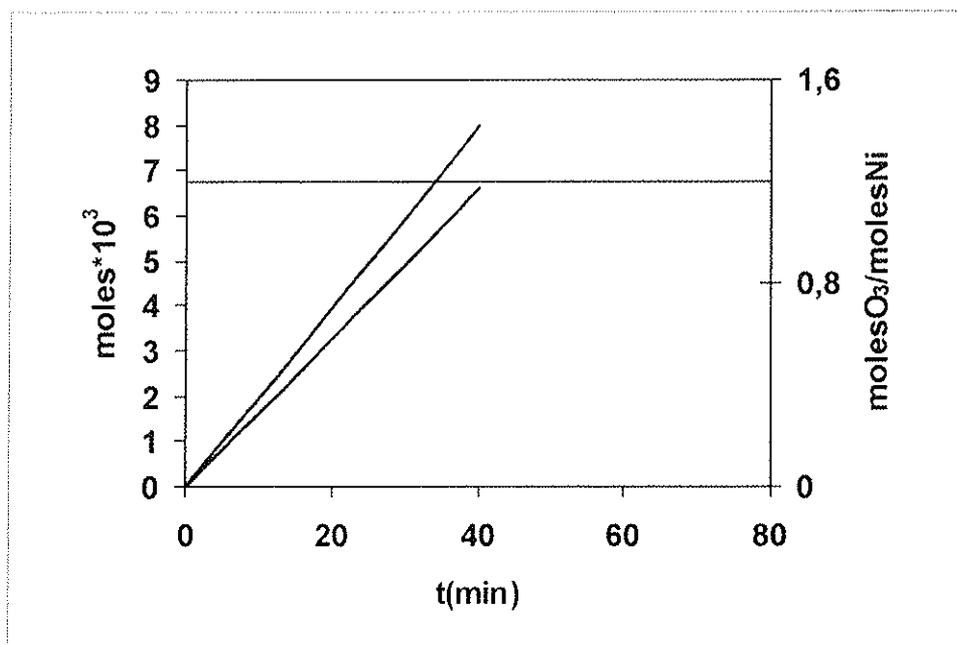
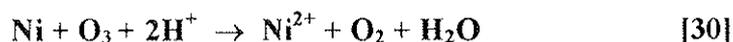


Fig. 43. Comparación entre las velocidades de consumo de  $\text{O}_3$  y lixiviación de Ni.

Se ha descrito la oxidación con ozono de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{NiOOH}$  (esto es a  $\text{Ni}^{3+}$ ) pero ello ocurre solamente a  $\text{pH} > 5,5^{(29)}$ . Por otra parte, en las condiciones utilizadas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M) no se ha observado ninguna formación de óxidos de Ni en los residuos de lixiviación. Los residuos de las distintas lixivaciones, fueron examinados por SEM/EDS y XRD.

#### 4.2.5. Velocidades específicas de lixiviación con O<sub>2</sub>

Como en el caso del cobre, el uso de mezclas O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> no representa, por motivos económicos, una ventaja sustancial respecto al uso del O<sub>2</sub>. Por ello, se han investigado las velocidades específicas en medio O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Las condiciones son:

Placa de níquel de 38,6cm<sup>2</sup> de superficie

Volumen de reacción: 500 cm<sup>3</sup>

Concentración H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,25M

Temperatura: 25°C

Velocidad de agitación: 700min<sup>-1</sup> y 200min<sup>-1</sup>

Caudal: 21,5 l/h

P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 1atm y 0,2atm (aire)

Debido a que el ácido sulfúrico 0,25M ataca significativamente al níquel, se ha efectuado un experimento en el que únicamente se introduce la placa de níquel en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M, sin corriente de oxígeno. Los resultados experimentales se dan en la Tabla 16 y la Figura 44.

Tabla 16. Resultados de la lixiviación de Ni con O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M, 25°C, 500cm<sup>3</sup>, q= 21,5 l/h).

tiempo(min)	Po <sub>2</sub> = 0atm		Po <sub>2</sub> = 0,2atm		Po <sub>2</sub> = 1atm		Po <sub>2</sub> = 1atm	
	700r.p.m.		700r.p.m.		700r.p.m.		200r.p.m.	
	ppm	mol/cm <sup>2</sup>	ppm	mol/cm <sup>2</sup>	ppm	mol/cm <sup>2</sup>	ppm	mol/cm <sup>2</sup>
15	3,9	0,8*10 <sup>-6</sup>	7,7	1,7*10 <sup>-6</sup>	32,7	7,2*10 <sup>-6</sup>	22,4	5,2*10 <sup>-6</sup>
30	5,4	1,2*10 <sup>-6</sup>	13,0	2,8*10 <sup>-6</sup>	48,9	10,8*10 <sup>-6</sup>	41,4	9,1*10 <sup>-6</sup>
45	6,5	1,4*10 <sup>-6</sup>	18,1	4,0*10 <sup>-6</sup>	70,8	15,7*10 <sup>-6</sup>	59,2	13,0*10 <sup>-6</sup>
60	9,4	2,1*10 <sup>-6</sup>	21,5	4,8*10 <sup>-6</sup>	88,9	19,6*10 <sup>-6</sup>	67,3	14,8*10 <sup>-6</sup>
90	9,9	2,2*10 <sup>-6</sup>	34,3	7,5*10 <sup>-6</sup>	129	28,4*10 <sup>-6</sup>	87,0	19,1*10 <sup>-6</sup>
120	12,5	2,7*10 <sup>-6</sup>	45,7	10,1*10 <sup>-6</sup>	177	39,1*10 <sup>-6</sup>	109	24,0*10 <sup>-6</sup>
150	14,3	3,1*10 <sup>-6</sup>	54,8	12,0*10 <sup>-6</sup>	214	47,2*10 <sup>-6</sup>	134	29,4*10 <sup>-6</sup>
180	16,3	3,6*10 <sup>-6</sup>	64,3	14,0*10 <sup>-6</sup>	262	58,0*10 <sup>-6</sup>	154	34,0*10 <sup>-6</sup>
210	18,9	4,1*10 <sup>-6</sup>	83,6	18,4*10 <sup>-6</sup>	288	63,5*10 <sup>-6</sup>	177	39,0*10 <sup>-6</sup>
240	20,7	4,5*10 <sup>-6</sup>	86,6	19,2*10 <sup>-6</sup>	362	79,8*10 <sup>-6</sup>	203	44,0*10 <sup>-6</sup>
velocidades (mol/cm <sup>2</sup> min)	1,5*10 <sup>-8</sup>		8*10 <sup>-8</sup>		3,1*10 <sup>-7</sup>		1,7*10 <sup>-7</sup>	

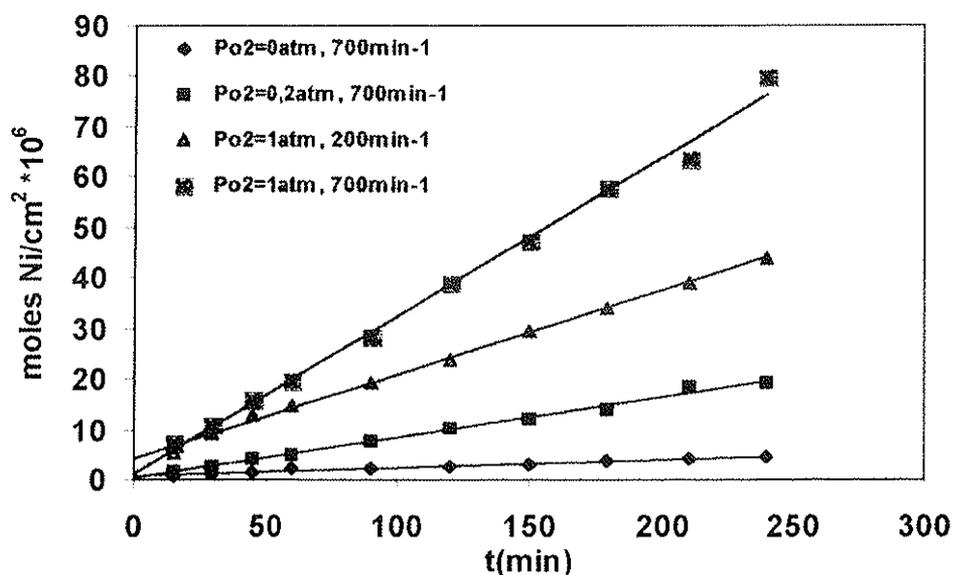


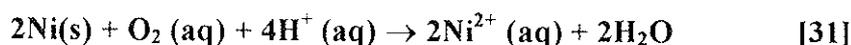
Fig. 44. Resultados de la lixiviación de Ni con O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M, 25°C, 500cm<sup>3</sup>, q= 21,5 l/h).

Tabla 17. Constantes de transporte en la cinética de níquel con oxígeno (aq.)

	P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,2atm	P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 1atm	
	700min <sup>-1</sup>	700min <sup>-1</sup>	200min <sup>-1</sup>
v(molesNi/cm <sup>2</sup> min)	6,5*10 <sup>-8</sup>	3,0*10 <sup>-7</sup>	1,5*10 <sup>-7</sup>
K <sub>t</sub> (cm/s)	2,2*10 <sup>-3</sup>	2,0*10 <sup>-3</sup>	1,0*10 <sup>-3</sup>
Siendo a 25°C [O <sub>2</sub> ] <sub>sat</sub> = 1,25*10 <sup>-3</sup> mol/l a P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 1atm y [O <sub>2</sub> ] <sub>sat</sub> = 0,25*10 <sup>-3</sup> mol/l a P <sub>O<sub>2</sub></sub> =0,2atm			

Como puede observarse, la velocidad de agitación y la p<sub>O<sub>2</sub></sub> afectan la velocidad de reacción lo que es consistente –como en el caso del cobre- con un control por transporte.

En este caso, el modelo de lixiviación sería:



La velocidad de transporte de O<sub>2</sub> en fase líquida puede expresarse por:

$$-1/A \, dN_{\text{O}_2}/dt = D_{\text{O}_2}/\delta \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [32]$$

Como:

$$N_{\text{Ni}} = 2 N_{\text{O}_2} \quad [33]$$

La velocidad de lixiviación de Ni vendrá dada por:

$$-1/A \, dN_{\text{Ni}}/dt = 2 D_{\text{O}_2}/\delta \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [34]$$

A temperatura y condiciones hidrodinámicas constantes, la constante de transporte K<sub>t</sub> es:

$$K_t = D_{\text{O}_2}/\delta \quad [35]$$

Con lo cual:

$$K_t = v/2[\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [36]$$

La tabla 17 da los resultados obtenidos en diferentes condiciones. Puede observarse que los resultados son muy parecidos con los obtenidos en el caso del cobre (tabla 11), y por tanto con este tipo de control, las constantes sólo dependen del tipo de reactor utilizado, en este caso, lámina estacionaria y líquido agitado. Puede observarse, además que la velocidad de lixiviación es proporcional a la  $p_{O_2}$  (Fig. 45), tal como requiere el modelo.

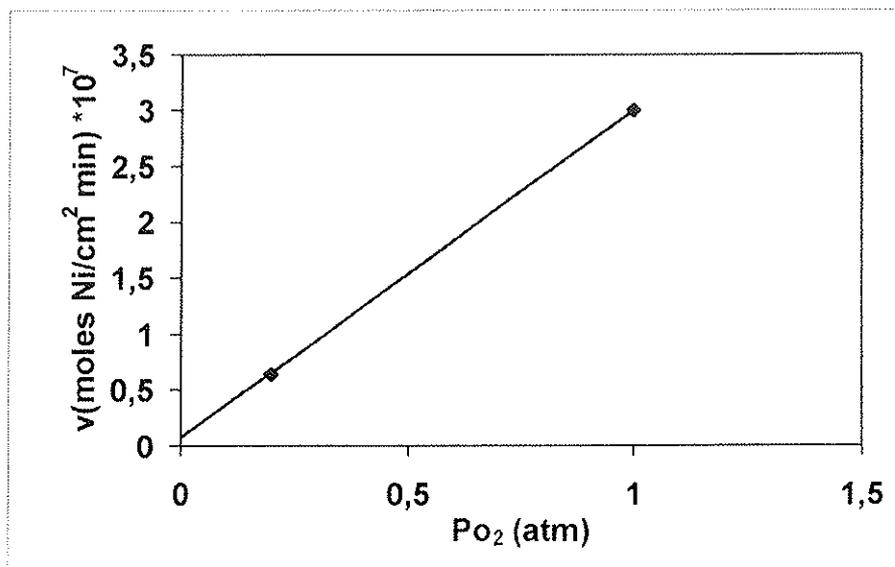


Fig. 45. Velocidades específicas de lixiviación del níquel en función de la  $P_{O_2}$  ( $700\text{min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M,  $q=21,5$  l/h)

### 4.3. LIXIVIACIÓN DE ALEACIONES COBRE/NÍQUEL

#### 4.3.1. Consideraciones generales

Como es bien conocido, el cobre y el níquel forman una serie continua de soluciones sólidas monofásicas de estructura FCC. Por este motivo, se ha estudiado una aleación, el constantan, que presenta una composición intermedia dentro de la serie.

Se ha estudiado la lixiviación en medios  $O_2/H_2SO_4$ , por las mismas razones que determinaron la selección de este medio en el caso del cobre y del níquel puro.

#### 4.3.2. Materias Primas

Se ha utilizado el alambre de constantan comercial de 1,55mm de diámetro (Figs. 46 y 47) y de composición 55%Cu - 45%Ni (Fig. 48).

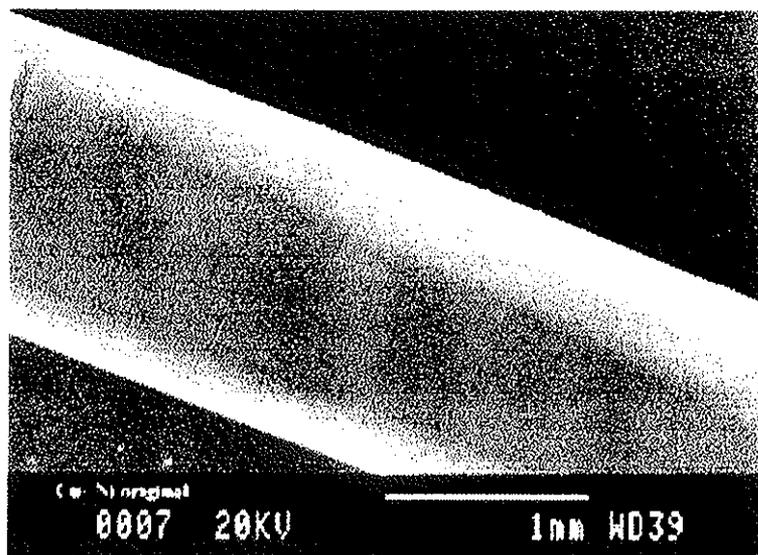


Fig. 46. Alambre de constantan utilizado (SEM)

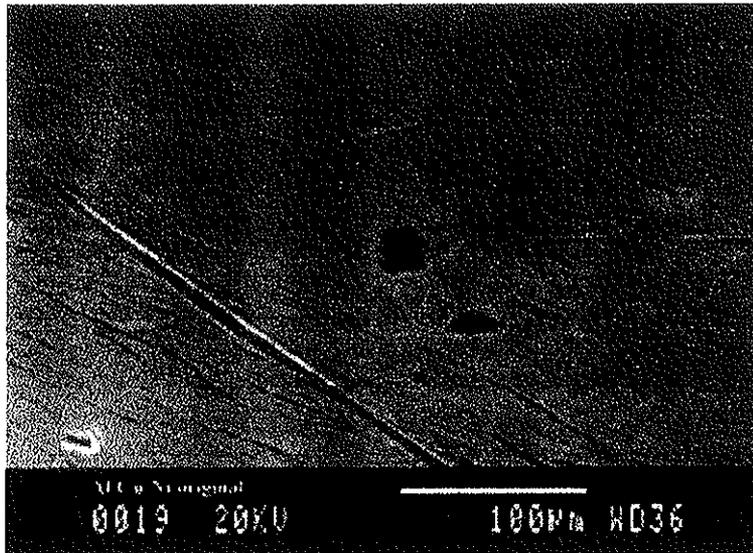


Fig. 47. Detalle de la superficie del alambre de constantan (SEM)

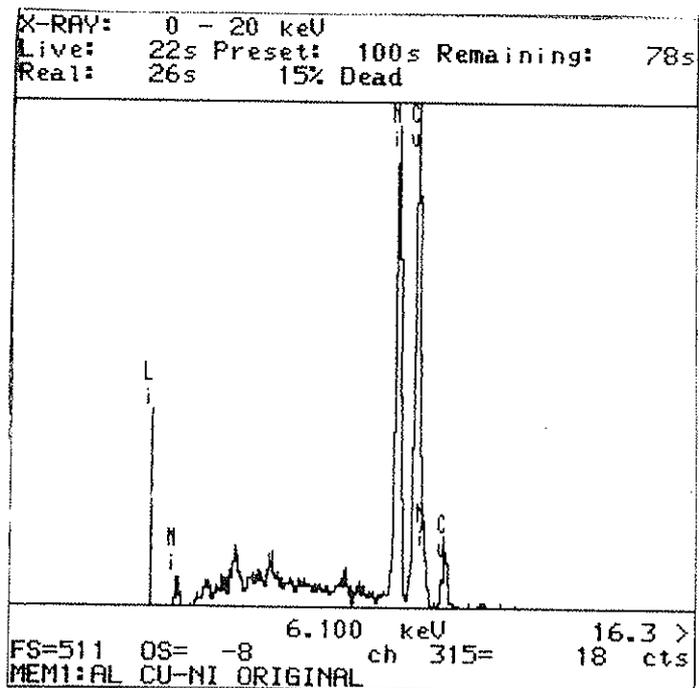


Fig. 48. EDS del constantan utilizado

### 4.3.3. Velocidades específicas de lixiviación con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se han estudiado la velocidad de lixiviación de constantan en las siguientes condiciones:

Alambre de constantan, de 19,4 cm<sup>2</sup> (fijo en el fondo del reactor)

Volumen de reacción: 500cm<sup>3</sup>

Concentración H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,25M

Temperatura: 25°C

Velocidad de agitación: 200 min<sup>-1</sup>

Caudal: 21,5 l/h

P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 1atm

Los resultados experimentales, se dan en la tabla 18:

Tabla 18. Resultados de lixiviación de la aleación Cu-Ni.

t(min)	Ni(moles/cm <sup>2</sup> )	Cu(moles/cm <sup>2</sup> )
15	0,5*10 <sup>-6</sup>	0,6*10 <sup>-6</sup>
30	0,9*10 <sup>-6</sup>	1,0*10 <sup>-6</sup>
45	1,2*10 <sup>-6</sup>	1,3*10 <sup>-6</sup>
60	1,4*10 <sup>-6</sup>	1,6*10 <sup>-6</sup>
90	2,0*10 <sup>-6</sup>	
120	2,7*10 <sup>-6</sup>	3,2*10 <sup>-6</sup>
150	3,4*10 <sup>-6</sup>	3,9*10 <sup>-6</sup>
180	4,2*10 <sup>-6</sup>	4,7*10 <sup>-6</sup>
210	4,7*10 <sup>-6</sup>	5,4*10 <sup>-6</sup>
240	5,4*10 <sup>-6</sup>	6,2*10 <sup>-6</sup>
v(moles/cm <sup>2</sup> min):	Ni= 2,1*10 <sup>-8</sup>	Cu= 2,4*10 <sup>-8</sup>

Se observa que la relación de las velocidades específicas del níquel y del cobre, expresadas en moles/cm<sup>2</sup>min, Cu/Ni:  $2,4 \cdot 10^{-8} / 2,1 \cdot 10^{-8} = 1,14$ .

Esta relación coincide con la relación molar teórica entre el cobre y el níquel del constantan utilizado:

$$(0,55 \cdot 1 / 63,55) / (0,45 \cdot 1 / 58,7) = 1,13$$

Se puede concluir entonces que no existe un ataque preferente del cobre ó del níquel, sino que ambos se atacan por igual. Esto es debido, a que se comportan como una solución sólida sin formación de zonas pasivas creadas por diferencias de potencial. En la siguiente figura (Fig. 49), se observa el comportamiento del níquel y del cobre en medio O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se demuestra que éste es lineal y similar para ambos elementos.

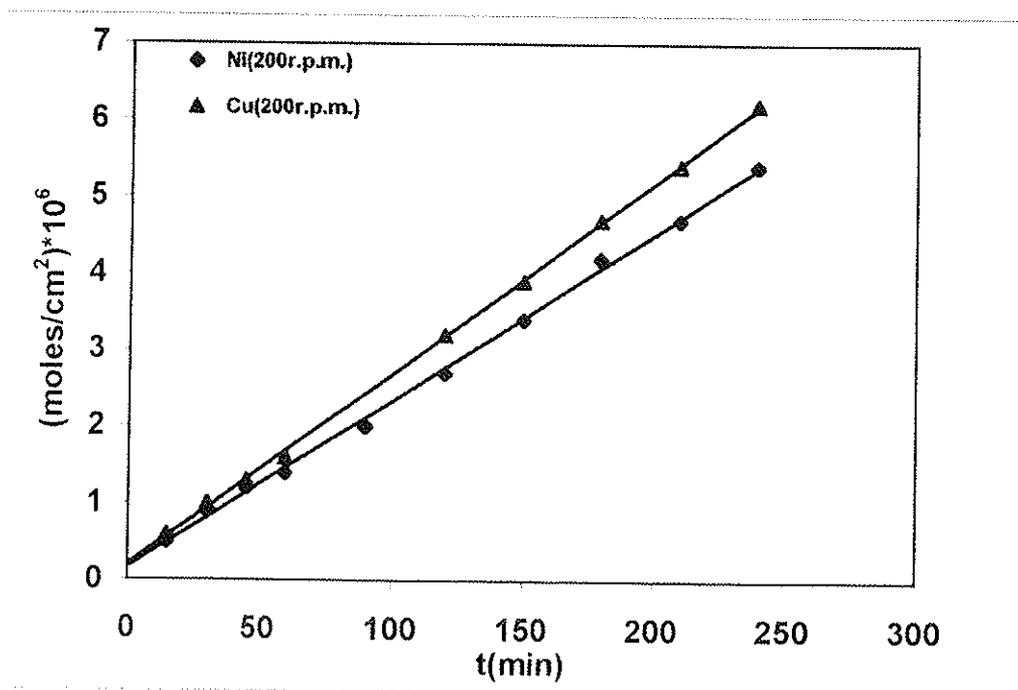


Fig. 49. Velocidad de reacción del níquel y cobre en el constantan en O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se han investigado los resultados de lixiviación por SEM/EDS (Fig. 50 y 51) sin detectarse ataques preferentes ni cambios en la composición de la superficie del sólido durante la lixiviación.

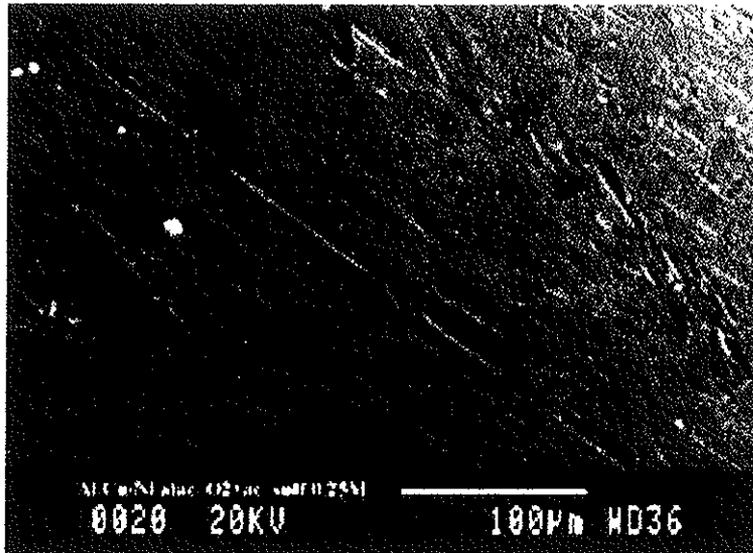


Fig. 50. Detalle de aleación Cu/Ni atacado con  $O_2/H_2SO_4$  (SEM)

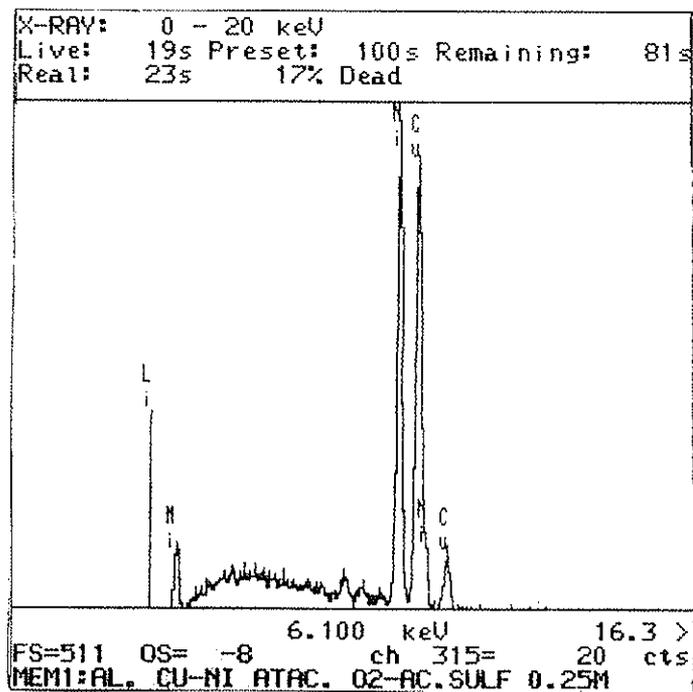
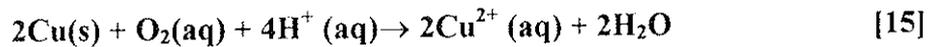
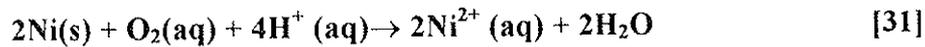


Fig. 51. EDS de la superficie de la aleación de Cu/Ni atacado con  $O_2/H_2SO_4$

#### 4.3.4. Modelo de lixiviación

Se asume análogamente al cobre y níquel puros, un control por transporte:



La velocidad de transporte de  $\text{O}_2$  en fase líquida puede expresarse por:

$$-1/A \, dN_{\text{O}_2}/dt = D_{\text{O}_2}/\delta \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [32]$$

Como:

$$N_{\text{Ni}} = 2N_{\text{O}_2} \quad [33]$$

$$N_{\text{Cu}} = 2N_{\text{O}_2} \quad [20]$$

La velocidad de lixiviación del Ni y del Cu será:

$$-1/A_{\text{Ni}} \, dN_{\text{Ni}}/dt = 2 \, D_{\text{O}_2}/\delta \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [34]$$

$$-1/A_{\text{Cu}} \, dN_{\text{Cu}}/dt = 2 \, D_{\text{O}_2}/\delta \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [22]$$

A temperatura y condiciones hidrodinámicas constantes, la  $K_t$  (constante de transporte) es:

$$K_t = D_{\text{O}_2}/\delta \quad [35]$$

Como para esta aleación  $A_{\text{Ni}} \sim A_{\text{Cu}} \sim 0,5 A$

Se tiene:

$$-1/A_{\text{Ni}} \, dN_{\text{Ni}}/dt = K_t \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [37]$$

$$-1/A_{\text{Cu}} \, dN_{\text{Cu}}/dt = K_t \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [38]$$

y por tanto:

$$V_{\text{constantan}} = V_{\text{Ni}} + V_{\text{Cu}} = 2 \, K_t \, [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [39]$$

$$K_t = V_{\text{constantan}} / (2 \, [\text{O}_2]_{\text{sat}}) \quad [40]$$

Tabla 19. Velocidades específicas y constantes de transporte de lixiviación de constantan con oxígeno. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M,  $25^\circ\text{C}$ ,  $q=21,5\text{l/h}$ )

	$200 \text{ min}^{-1}$
$v$ (moles $\text{Ni} + \text{Cu}/\text{cm}^2\text{min}$ )	$4,5 * 10^{-8}$
$K_t$ (cm/s)	$3,0 * 10^{-4}$
Tomando a $25^\circ\text{C}$ $[\text{O}_2]_{\text{sat}} = 1,25 * 10^{-3} \text{ mol/l}$	

La tabla 19 da la velocidad específica y la constante de transporte observadas en el constantan en las condiciones experimentales utilizadas. El valor de la constante de transporte ( $3 * 10^{-4} \text{ cm/s}$ ) es algo inferior al observado para el cobre y el níquel ( $1 * 10^{-3} \text{ cm/s}$ ) en similares condiciones de agitación del líquido ( $200\text{-}300 \text{ min}^{-1}$ ). Ello se atribuye a que en lámina suspendida (caso del cobre y níquel puros) se obtiene mejor transferencia de materia que con fragmentos depositados en el fondo del reactor (caso del constantan).

## 4.4. LIXIVIACIÓN DE PLATA METÁLICA

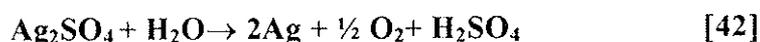
### 4.4.1. Consideraciones generales

Uno de los problemas que pueden plantearse en la lixiviación de la plata, es el reducido número de medios en que es soluble en sistemas acuosos que sean a su vez compatibles con altos potenciales de oxidación. En este trabajo se ha pensado también en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. Ello evita el uso de reactivos más tóxicos y corrosivos como el  $\text{HNO}_3$  y permite una moderada solubilidad. A  $25^\circ\text{C}$  la solubilidad de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  es del orden de  $8 \text{ g/l}^{(30)}$ . Por otra parte, el potencial de la plata,



es suficiente pequeño para que la lixiviación con  $\text{O}_3$  sea termodinámicamente factible incluso en ausencia de complejantes.

La recuperación de la plata de los líquidos podría verificarse de forma electrolítica:



regenerándose el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y liberando como subproducto  $\text{O}_2$ .

### 4.4.2. Materias Primas

Se han utilizado dos tipos de muestras:

- a) Plata en polvo de alta pureza (99,9), constituida por agregados de cristales isométricos de tamaños comprendidos entre  $1\text{-}10 \mu\text{m}$  (Figs. 52 y 53). Se ha utilizado en experimentos como la determinación de consumos y estequiometría, en las que se requiere alta velocidad de reacción.
- b) Lámina de plata de alta pureza (99,9) de  $1 \text{ mm}$  de espesor y  $21,10 \text{ cm}^2$  de Superficie. Se ha utilizado en la determinación de constantes cinéticas donde es necesario conocer la superficie con exactitud.

Ambas muestras han sido suministradas por la Sociedad Española de Metales Preciosos (SEMP SA).

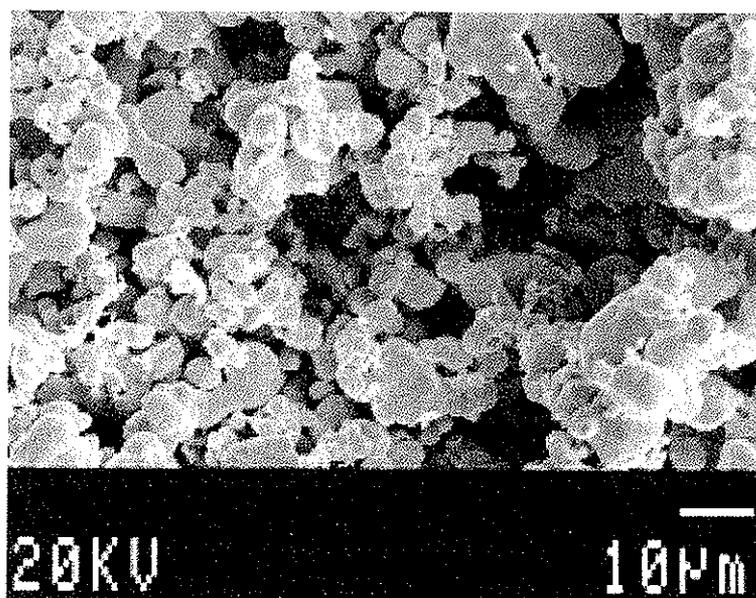


Fig. 52. Imagen del polvo de Ag original

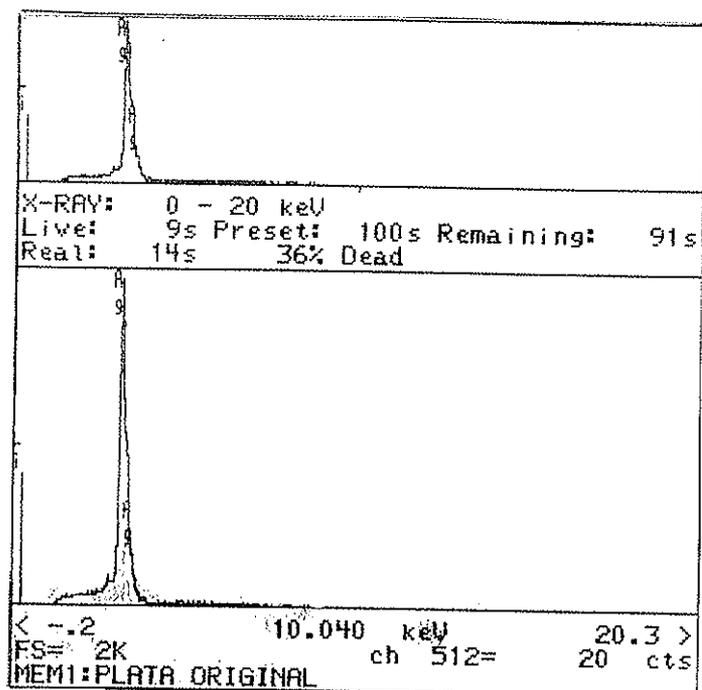


Fig. 53. Espectro EDS del polvo de plata original

#### 4.4.3. Lixiviación de plata en polvo con $O_2/H_2SO_4$ y $O_3/O_2/H_2SO_4$

Se han utilizado las siguientes condiciones:

Masa de plata: 20g

Volumen de reacción: 300 cm<sup>3</sup>

Concentración inicial de  $H_2SO_4$ : 0,25 M

Temperatura: 20°C

Caudal del gas: 21,5l/h

Experimento con  $O_2/H_2SO_4$

$P_{O_2} = 1 \text{ atm}$

Experimento con  $O_3/O_2/H_2SO_4$

$P_{O_3} = 0,048 \text{ atm}$

$P_{O_2} = 0,95 \text{ atm}$

La evolución de la concentración de plata con el tiempo así como la fracción reaccionada obtenida se dan en las tablas 20 y 21. En la Fig. 54 se ha representado la fracción reaccionada de plata en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$ .

La lixiviación de la plata con  $O_2/H_2SO_4$  tiene lugar de forma extremadamente lenta y a efectos prácticos de forma casi inapreciable. En contraste con lo anterior la lixiviación con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  ocurre a velocidades de  $\sim 10^5$  veces superiores. En estos experimentos se ha logrado disolver un 10% de los 20 gramos de plata en 90 minutos. Por tanto, y a diferencia del cobre, la plata requiere el uso del ozono en estos medios y la lixiviación con mezclas  $O_2/O_3$  corresponde únicamente al proceso de lixiviación del  $O_3$ .

Tabla 20. Resultados de la lixiviación de la plata en polvo con  $O_2/H_2SO_4$  0,25M (20°C, 700 min<sup>-1</sup>, 20g Ag, 300 cm<sup>3</sup>,  $P_{O_2}=1 \text{ atm}$ ,  $q=21,5 \text{ l/h}$ )

t (min)	Ag (g/l)	$X_{Ag}$
30	$0,12 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
45	$0,13 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
60	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
75	$0,23 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
90	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$

$X_{Ag}$  = Fracción reaccionada ( $dX_{Ag}/dt \sim 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$ )

Tabla 21. Resultados de la lixiviación de la plata en polvo con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0,25M(20°C, 700  $min^{-1}$ , 20g Ag, 300  $cm^3$   $P_{O_2}=0,95atm$ ,  $P_{O_3}=0,048atm$ ,  $q=21,5$  l/h)

t (min)	Ag (g/l)	$X_{Ag}$
16	1,2	0,018
30	2,2	0,033
45	2,9	0,044
60	3,8	0,057
75	4,7	0,071
90	5,5	0,083

$X_{Ag}$ = Fracción reaccionada     $(dX_{Ag}/dt)= 1*10^{-3} min^{-1}$

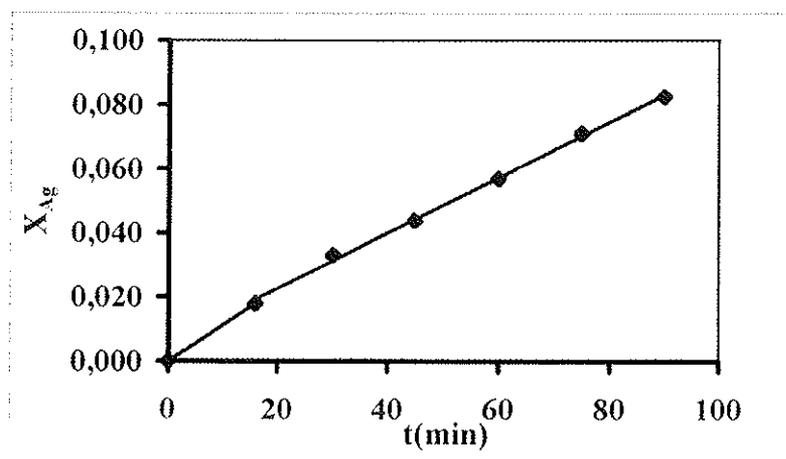


Fig. 54. Fracción reaccionada de plata en función del tiempo ( $H_2SO_4$  0,25M, 20°C, 700  $min^{-1}$ , 20g Ag, 300  $cm^3$ ,  $P_{O_3}= 0,048$  atm,  $q=21,5$  l/h)

Se han estudiado por SEM/EDS los residuos de las lixiviaciones sin detectarse cambios sustanciales de morfología y composición (Figs. 55, 56, 57 y 58), esto es, no se detectan intermedios sólidos o posibles capas pasivantes.

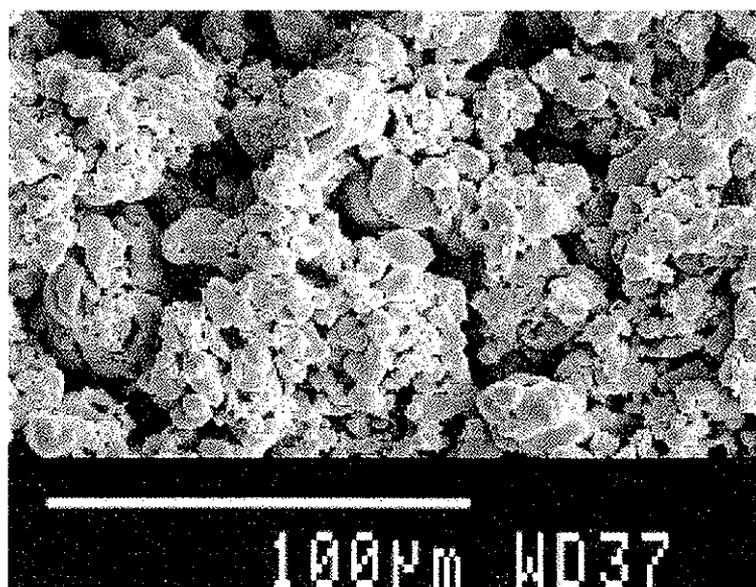


Fig. 55. Residuo de ataque de Ag en medio  $O_2/H_2SO_4$  0,25M (SE)

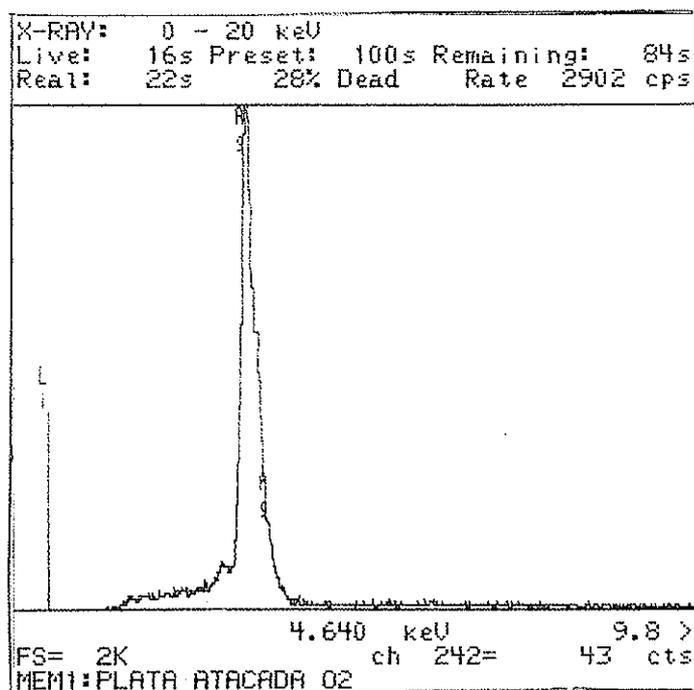


Fig. 56. EDS del residuo de ataque de Ag en medio  $O_2/H_2SO_4$  0,25M

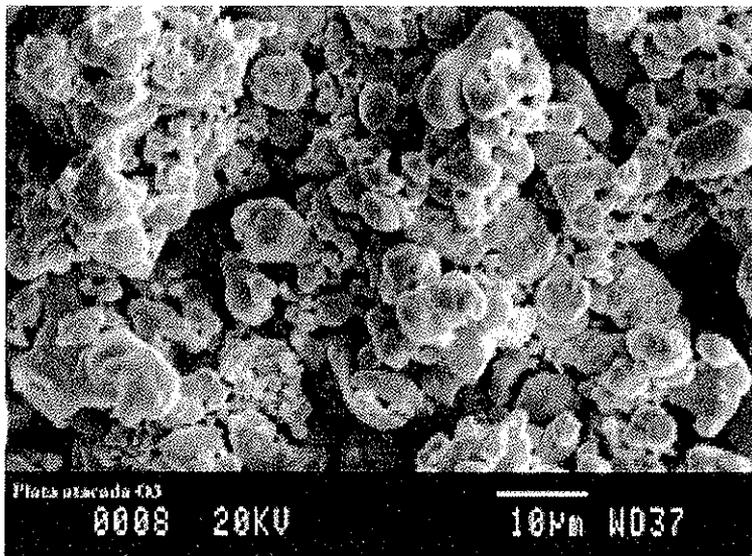


Fig. 57. Residuo de ataque de Ag en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0,25M (SE)

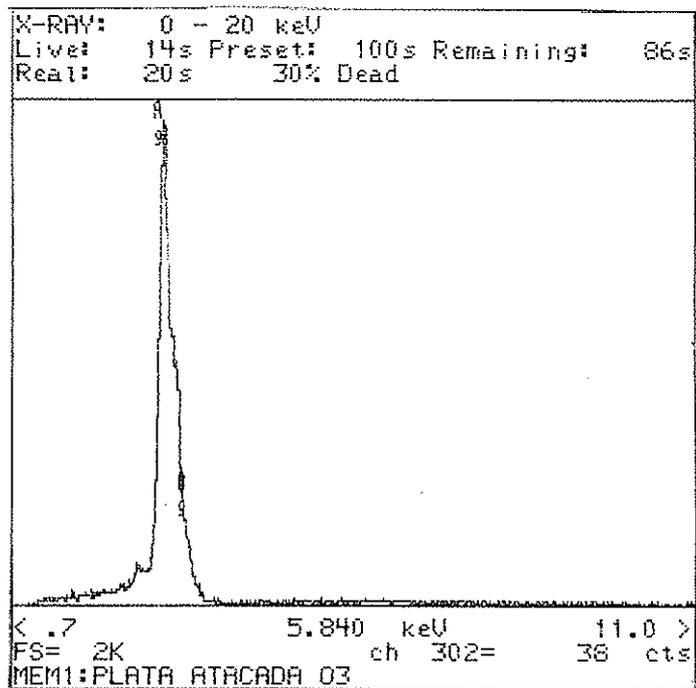


Fig. 58. EDS del residuo de ataque de Ag en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0,25M

#### 4.4.4. Estequiometría

Para determinar la estequiometría del proceso de lixiviación con  $O_3$ , se saturaron previamente a  $P_{O_3} = 0,048$  atm,  $550$  cm<sup>3</sup> de solución de  $H_2SO_4$   $0,25$ M durante  $15$  minutos a  $20^\circ C$ . En estas condiciones (Tabla 4), la solubilidad del ozono es  $6,3 \cdot 10^{-4}$  M ( $30,1$  ppm). Saturada la solución, se cortó la corriente de gas y se añadieron  $2$ g de plata en polvo, cerrándose herméticamente el reactor. Este se mantuvo agitado magnéticamente durante  $48$  horas, tomándose muestras de solución a  $24$ ,  $31,5$  y  $48$  horas para el análisis de la plata solubilizada. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 22 y la Fig. 59.

Tabla 22. Resultados de la estequiometría de la plata

Moles de $O_3$ iniciales en el reactor: $3,47 \cdot 10^{-4}$			
t (h)	Ag (ppm)	moles de Ag	moles $O_3$ /moles Ag
24	65,1	$3,32 \cdot 10^{-4}$	1,05
31,5	68,0	$3,47 \cdot 10^{-4}$	1,00
48	65,3	$3,33 \cdot 10^{-4}$	1,04

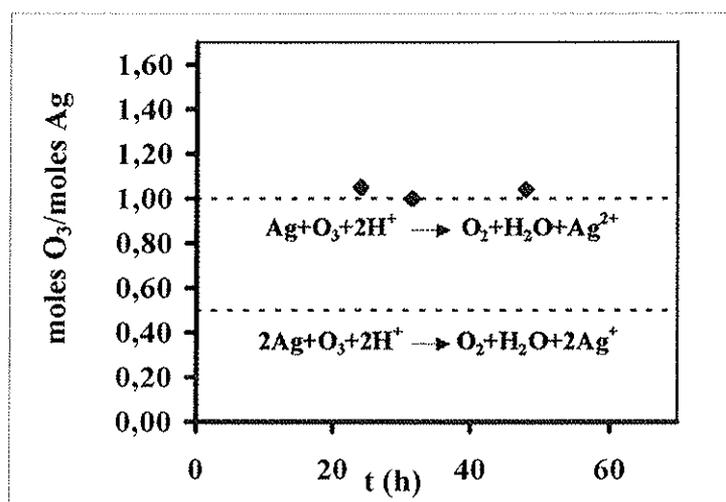
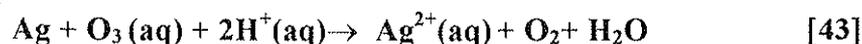
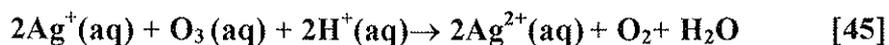
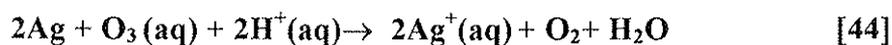


Fig. 59. Estequiometría observada en el ataque de la plata con  $O_3/H_2SO_4$   $0,25$  M

Puede observarse que la estequiometría es consistente con el proceso global:

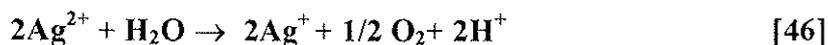


De hecho, el proceso podría funcionar directamente según la reacción [43] o bien a través de dos etapas:



Esta última reacción es bien conocida<sup>(31)</sup>. El potencial del par  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$  es de 2,00 V, próximo precisamente al del ozono.

El catión  $\text{Ag}^{2+}$  es inestable en soluciones acuosas tendiendo a descomponer globalmente como<sup>(31)</sup>:

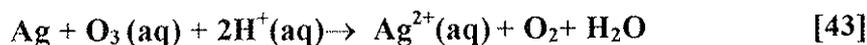


En el medio y condiciones utilizados en el presente trabajo, la reacción [46] sería lenta y en todo caso ocurriría a una velocidad inferior a la velocidad de lixiviación de la plata metálica. Si ello no fuera así, esto es, si la velocidad de descomposición de  $\text{Ag}^{2+}(\text{aq})$  fuera mayor que la velocidad de lixiviación, ésta no tendría lugar, ya que el ozono se consumiría constantemente según la reacción [45] al generarse rápidamente otra vez  $\text{Ag}^+$  según la reacción [46]. Otro aspecto que es consistente con lo anterior, es que la lixiviación ocurre linealmente, esto es, no se ralentiza al irse acumulando plata en solución.

#### 4.4.5. Modelo de lixiviación

En principio parecen posible dos situaciones:

a) Reacción directa a plata (II) en la interfase sólido-líquido, según:



La velocidad de transporte de ozono a la interfase líquido-sólido en condiciones estacionarias será

$$-\frac{1}{A} \frac{dN_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{D_{\text{O}_3}}{\delta} [ [\text{O}_3]_{\text{sat}} - [\text{O}_3]_i ] \quad [16]$$

Si se asume también que el proceso está controlado por transporte (donde  $N_{\text{Ag}}$  es el número de moles de plata):

$$[\text{O}_3]_i = 0 \quad [18]$$

$$N_{\text{Ag}} = N_{\text{O}_3} \quad [47]$$

Con lo cual la velocidad de reacción sería:

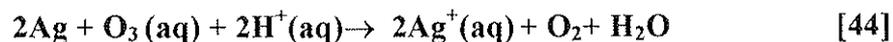
$$v = -\frac{1}{A} \frac{dN_{\text{Ag}}}{dt} = \frac{D_{\text{O}_3}}{\delta} [\text{O}_3]_{\text{sat}} \quad [48]$$

En condiciones de régimen hidrodinámico estacionario, el término  $D_{\text{O}_3} / \delta$  es la constante de transporte  $K_t$ , que dependerá esencialmente de la velocidad de agitación.

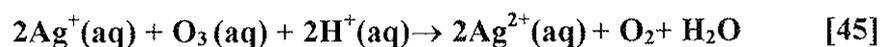
Para la reacción directa a plata (II) en la interfase sólido-líquido, la relación entre la constante de transporte y la velocidad específica, sería:

$$K_t = \frac{v}{[\text{O}_3]_{\text{sat}}} \quad [49]$$

b) Reacción a plata (I) en la interfase sólido-líquido, según:



seguida de la oxidación de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^{2+}$  en la solución



En este caso, si también se asume que el proceso está controlado por transporte:

$$[\text{O}_3]_i = 0 \quad [18]$$

pero

$$N_{\text{Ag}} = 2N_{\text{O}_3} \quad [50]$$

Con lo cual la velocidad de reacción sería:

$$v = -\frac{1}{A} \frac{dN_{\text{Ag}}}{dt} = 2 \frac{D_{\text{O}_3}}{\delta} [\text{O}_3]_{\text{sat}} \quad [51]$$

En estas condiciones la constante de transporte podría evaluarse como:

$$K_t = \frac{v}{2[\text{O}_3]_{\text{sat}}} \quad [52]$$

#### 4.4.6. Velocidades específicas de lixiviación con O<sub>3</sub>

Se han estudiado las velocidades específicas de lixiviación de plata con ozono en las siguientes condiciones:

Placa de plata de: 21,10 cm<sup>2</sup>

Volumen de reacción: 500cm<sup>3</sup>

Concentración inicial H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,25M

Temperatura: 25°C

P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 0,95 atm

P<sub>O<sub>3</sub></sub>= 0,048 atm

Caudal= 21,5 l/h

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup> y 300 min<sup>-1</sup>

Los resultados experimentales se dan en la tabla 23 y la Fig. 60. Se confirma el control por transporte ya que la velocidad depende fuertemente de la velocidad de agitación. Las velocidades específicas y las constantes de transporte calculadas según sea la reacción directa a Ag<sup>2+</sup> en la interfase o a Ag<sup>+</sup>, se dan en la tabla 24. Para el cálculo se ha tomado a 25°C una [O<sub>3</sub>]= 5,0\* 10<sup>-4</sup> moles/l a P<sub>O<sub>3</sub></sub>=0,048 atm<sup>(2)</sup>.

Tabla 23. Resultados de la lixiviación de plata con  $O_3$  ( $H_2SO_4$  0,25M,  $25^\circ C$ ,  $500cm^3$ ,  $P_{O_3}= 0,048 atm$ ,  $q=21,5 l/h$ )

t(min)	$300 min^{-1}$		$700 min^{-1}$	
	mg/l	moles Ag/cm <sup>2</sup>	mg/l	moles Ag/cm <sup>2</sup>
10	.....	.....	4,9	$1,1 \cdot 10^{-6}$
15	4,3	$0,94 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
25	.....	.....	25,6	$5,6 \cdot 10^{-6}$
30	5,6	$1,24 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
40	.....	.....	52,8	$11,6 \cdot 10^{-6}$
45	9,3	$2,04 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
55	.....	.....	71,2	$15,7 \cdot 10^{-6}$
60	21,6	$4,75 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
85	.....	.....	123,4	$27,1 \cdot 10^{-6}$
90	45,9	$10,1 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
115	.....	.....	185	$40,7 \cdot 10^{-6}$
120	72	$15,8 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
145	.....	.....	229,4	$50,4 \cdot 10^{-6}$
150	97,4	$21,4 \cdot 10^{-6}$	.....	.....
175	.....	.....	294,8	$64,8 \cdot 10^{-6}$
180	122,2	$26,9 \cdot 10^{-6}$	.....	.....

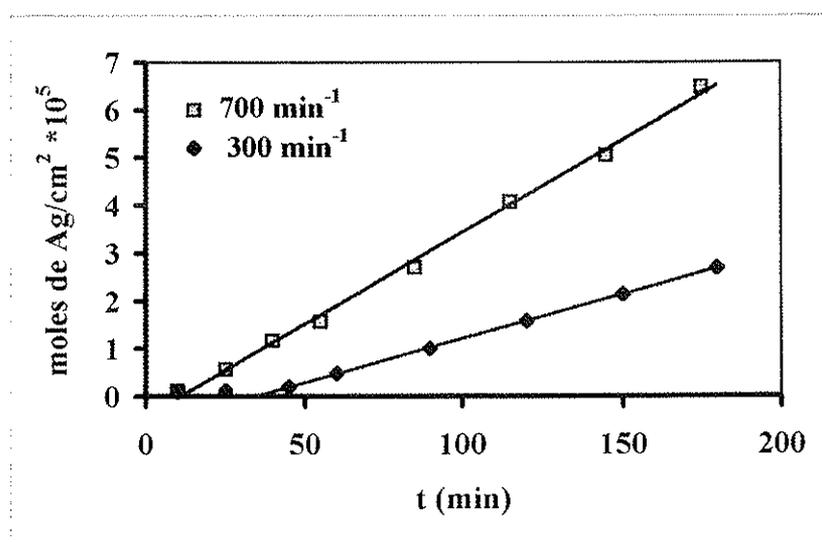


Fig. 60. Resultados de la lixiviación de plata con  $O_3$  ( $H_2SO_4$  0,25M,  $25^\circ C$ ,  $500 cm^3$ ,  $P_{O_3}= 0,048 atm$ ,  $q=21,5 l/h$ )

Tabla 24. Velocidades específicas y constantes de transporte de la lixiviación de plata con ozono ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M,  $25^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ cm}^3$ ,  $P_{\text{O}_3} = 0,048\text{ atm}$ ,  $q=21,5\text{ l/h}$ )

	$300\text{ min}^{-1}$	$700\text{ min}^{-1}$
$v\text{ moles Ag} / (\text{cm}^2\text{ min})$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
$K_t (\text{cm} / \text{s})^*$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$K_t (\text{cm} / \text{s})^{**}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
*Asumiendo reacción directa a $\text{Ag}^{2+}$ en la interfase		
**Asumiendo reacción a $\text{Ag}^+$ en la interfase		

Los valores de  $K_t$  más razonables para el sistema de reacción empleado (ver secciones 4.1.6 y 4.5.5) se sitúan entre  $2\text{-}5 \cdot 10^{-3}\text{ cm/s}$ . Por tanto se considera más razonable para la plata que el proceso en la interfase sólido-líquido sea a  $\text{Ag}^+$ , seguido de oxidación a  $\text{Ag}^{2+}$  en la solución.

## 4.5. RESULTADOS DE LA LIXIVIACIÓN DEL ORO

### 4.5.1. Materias Primas

En experimentos previos se utilizaron plaquitas de oro de 3x3 mm. y 16  $\mu\text{m}$  de espesor (Fig. 61), comprobándose por EDS la ausencia de impurezas (Fig. 62).

Para la determinación de estequiometría y con objeto de conseguir altas velocidades de reacción, se utilizó oro en polvo fino (0,4-3 $\mu\text{m}$ ) de morfología esferoidal (Fig. 63 y 64).

Para la determinación de velocidades específicas y del efecto de la concentración de HCl se utilizó una placa de oro del 99,99% de pureza de 50,8x1,975x1 mm. Estas muestras fueron suministradas por la Sociedad Española de Metales preciosos (SEMP SA)

### 4.5.2. Selección del medio

De acuerdo con antecedentes bibliográficos, se ha descrito que el ozono puede oxidar el oro dando óxidos tipo  $\text{Au}_2\text{O}_3$  <sup>(32, 33)</sup> en superficie. Sin embargo, tanto  $\text{Au}^{\text{I}}$  como  $\text{Au}^{\text{III}}$  son inestables en medio acuoso y por tanto, para mantener altas concentraciones de oro en solución parece necesario el uso de agentes complejantes. Naturalmente, estos deben ser compatibles con el ozono. En este trabajo se han seleccionado iones halogenuro y particularmente por ser de menor precio, el ion  $\text{Cl}^-$ .

Los potenciales de oxidación del oro en medio  $\text{Cl}^-$  son:



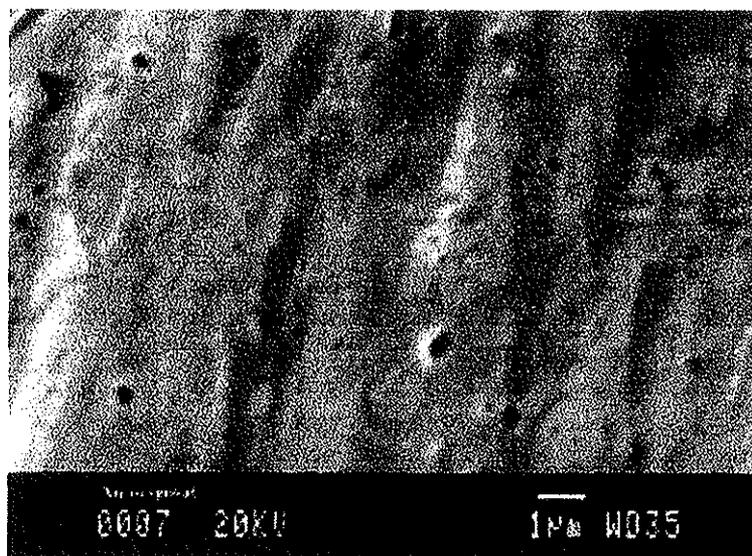


Fig. 61. Superficie de las plaquitas de oro utilizadas en experimentos previos (SE)

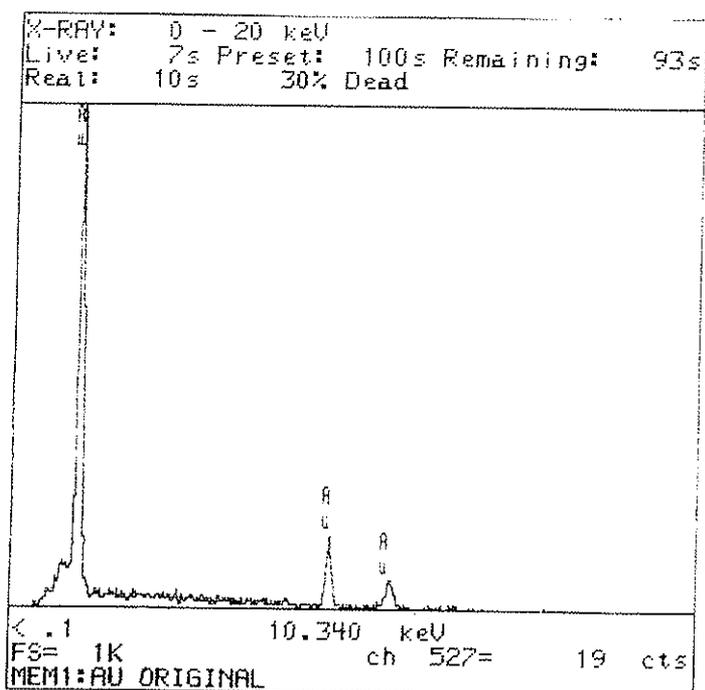


Fig. 62. Espectro EDS de las plaquitas de oro utilizadas en experimentos previos

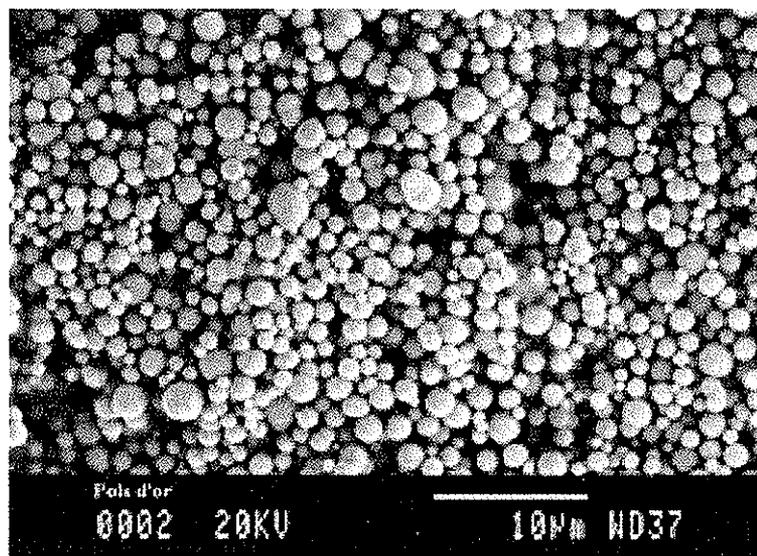


Fig. 63. Oro en polvo esferoidal utilizado en experimentos de estequiometría (SE)

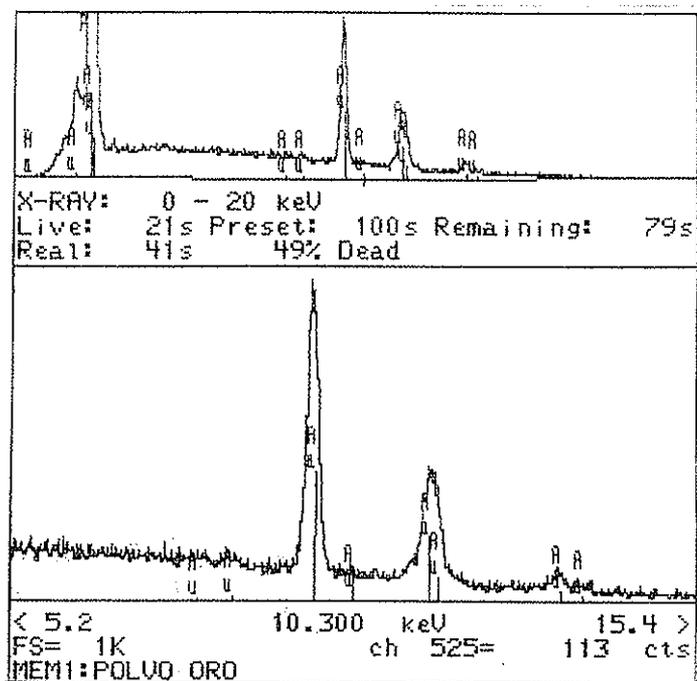
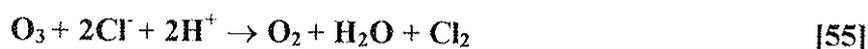


Fig. 64. Espectro EDS del oro en polvo

Por tanto, es termodinámicamente posible la oxidación del oro con ozono en medio cloruro ya que el potencial del ozono es marcadamente superior. Sin embargo; debe tenerse en cuenta que el  $O_3$  también puede oxidar el  $Cl^-$  a  $Cl_2$  y ser ésta la especie activa en solución, al menos en ciertas condiciones.

En medio neutro, la reacción no ocurre, o bien, sólo a través de una cinética muy lenta. Así, Briner y Perrotet<sup>(34)</sup> determinaron la solubilidad del ozono en soluciones de NaCl resultando una ligera pero significativa reducción de la solubilidad respecto al agua pura, sin detectar formación de cloro.

En medio ácido, se ha descrito<sup>(35)</sup> la cinética de la reacción:



Resultando una ecuación de velocidad del tipo:

$$d[Cl_2]/dt = k_1 [O_3] [Cl^-] + k_2 [O_3] [Cl^-] [H^+] \quad [56]$$

A 20°C, las constantes serían  $k_1 = 0,104$  (l/mol min) y  $k_2 = 1,003$  (l<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup> min.) Estos valores se han obtenido por la extrapolación a partir de los datos bibliográficos<sup>(35)</sup> a 0°C y 9,5°C, calculando previamente las energías de activación para  $k_1$  (69,7 kJ/mol) y  $k_2$  (69,5 kJ/mol).

Si se evalúan las velocidades de reacción con  $O_3$  saturado a 0,048 atm ( $\sim 6,3 \cdot 10^{-4}$  M), en medios HCl 0,1M y 1M, resulta:

MEDIO	(d[Cl <sub>2</sub> ]/dt) 20°C (P <sub>O<sub>3</sub></sub> = 0,48 atm)
HCl 0,1M	10 <sup>-5</sup> molCl <sub>2</sub> /l min
HCl 1M	10 <sup>-3</sup> molCl <sub>2</sub> /l min

De estos datos se deduce que a HCl 1M, el cambio en la concentración de cloro en un minuto es de orden de magnitud superior a la propia concentración de ozono en la interfase gas/ líquido. Es razonable, por tanto, suponer que la reacción es suficientemente rápida como para que no pueda coexistir  $O_3$  y  $Cl_2$  (en exceso de  $Cl^-$ ) en la solución. En HCl 0,1M sin embargo, es posible la coexistencia de  $Cl_2$  y  $O_3$

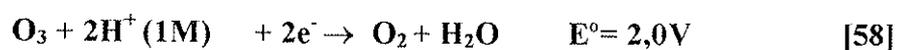
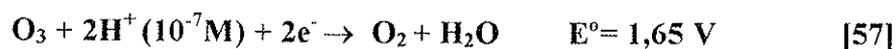
en la interfase, siempre y cuando se inyecte constantemente este último gas. Si la inyección cesa, también al cabo de pocos minutos el ozono debe también prácticamente desaparecer.

Con objeto de confirmar la presencia de cloro, se han determinado los potenciales de solución en diferentes medios (tabla 25).

Tabla 25. Potenciales después de 15 minutos de paso continuo de O<sub>3</sub> (0,048 atm) en diferentes soluciones a 20°C.

	E(Ag/AgCl, KCl 3M)	Ecalc. (SHE)
H <sub>2</sub> O	1220	1440
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25M	1400	1600
HCL 0,1M	1180	1390
HCl 1M	1085	1300

De la tabla se deduce que existe un incremento del potencial de solución a pasar de medio acuoso a medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lo cual es razonable teniendo en cuenta que el potencial del ozono debe aumentar al acidularse el medio<sup>(36)</sup>.



Sin embargo, en presencia de HCl, el potencial disminuye a unos valores que indican que la especie en solución no es el ozono sino, esencialmente el cloro.

El potencial del cloro es:



Por otra parte y de acuerdo con [59] el potencial debe disminuir al aumentar la concentración de Cl<sup>-</sup> tal como también se observa experimentalmente.

Asimismo, se han determinado las concentraciones de agente oxidante observadas durante el paso continuo de ozono en medio HCl, resultando los valores de la tabla 26.

En la Fig. 65 se han representado estos valores junto con los obtenidos en medio acuoso y en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M. Puede observarse que el nivel de oxidantes en solución se incrementa en medio HCl, mucho más allá de la propia solubilidad del ozono, especialmente en HCl 1M, lo cual es consistente con la formación de Cl<sub>2</sub>.

Tabla 26. Concentraciones de oxidante -esencialmente Cl<sub>2</sub>- observadas durante el proceso continuo de ozono en medio HCl (P<sub>O<sub>3</sub></sub>= 0,048 atm, 20°C)

tiempo (min)	HCl 0,1M	HCl 1M
	[Cl <sub>2</sub> ] (mol/l)	[Cl <sub>2</sub> ] (mol/l)
10	8,5* 10 <sup>-4</sup>	.....
12	.....	13,6*10 <sup>-4</sup>
20	.....	13,0*10 <sup>-4</sup>
30	8,0*10 <sup>-4</sup>	12,0*10 <sup>-4</sup>
40	8,3*10 <sup>-4</sup>	11,5*10 <sup>-4</sup>
50	8,3*10 <sup>-4</sup>	12,0*10 <sup>-4</sup>
60	.....	12,0*10 <sup>-4</sup>

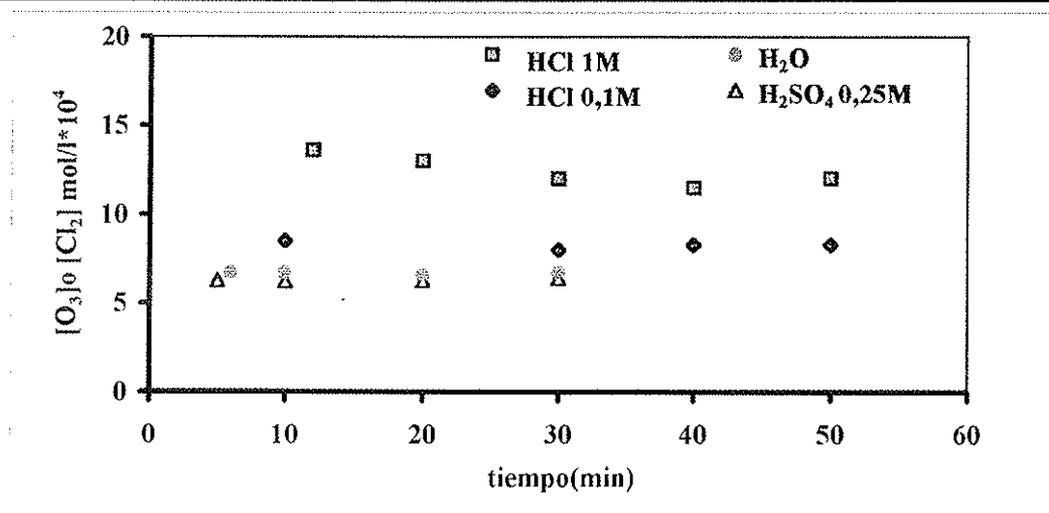


Fig. 65. Concentraciones de oxidante obtenidas por inyección de O<sub>3</sub> en diferentes medios (20°C, P<sub>O<sub>3</sub></sub>=0,048 atm)

### 4.5.3. Experimentos preliminares

Se han efectuado experimentos preliminares en las condiciones de la tabla 27. Los resultados se dan en la misma tabla así como en las Figs. 66, 67 y 69.

Tabla 27. Resultados preliminares de la lixiviación de oro con inyección de  $O_3$  ( $P_{O_3} = 0,048$  atm) ( $20^\circ C$ , 1h.)

Medio	Nivel de ataque
$O_3/H_2O$	No observado
$O_3/HCl$ 0,1M	Observado
$O_3/HCl$ 1M	Observado

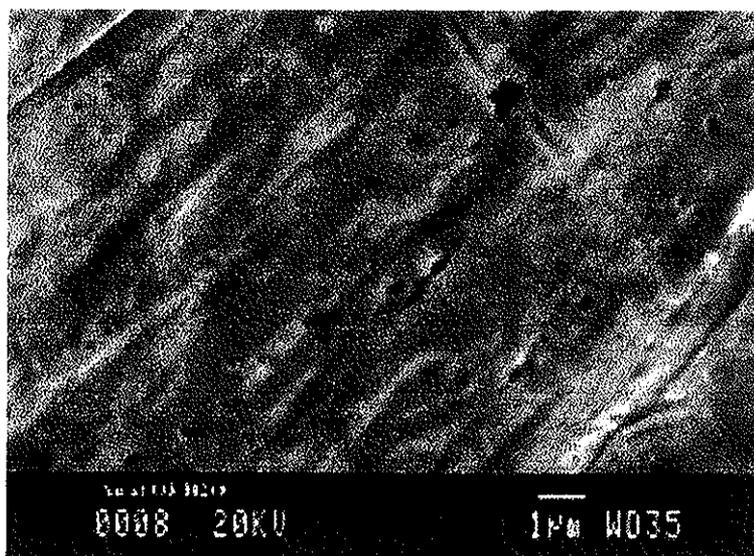


Fig. 66. Superficie de oro tratada con  $O_3/H_2O$  ( $P_{O_3} = 0,048$  atm, 60 min) (SE)

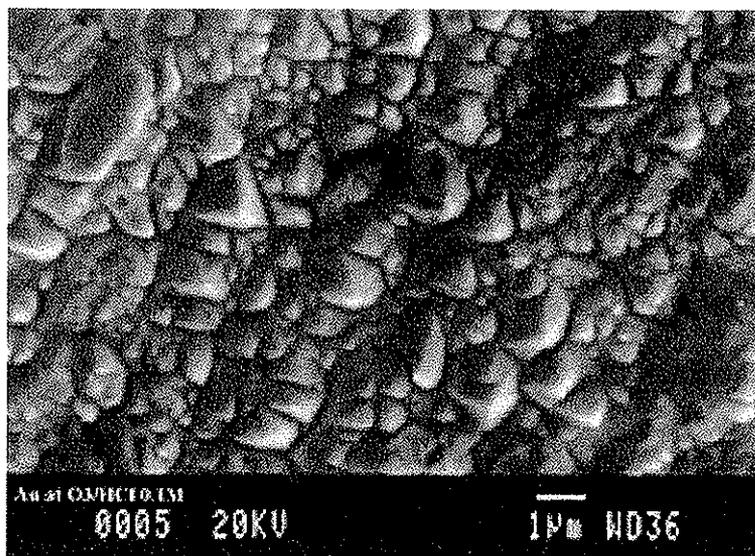


Fig. 67. Superficie de oro tratada con  $O_3/HCl$  0,1M ( $P_{O_3}=0,048$  atm, 60 min) (SE)

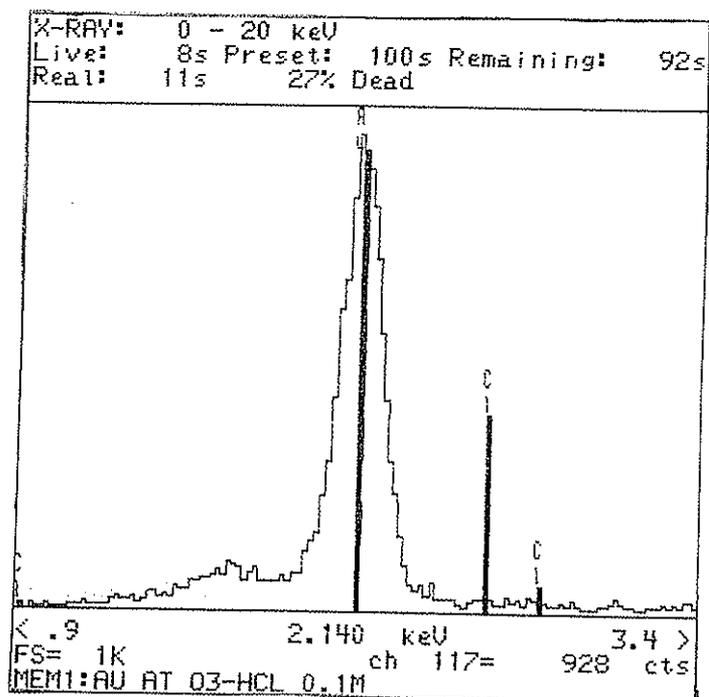


Fig. 68. EDS de la superficie de oro tratada con  $O_3/HCl$  0,1M

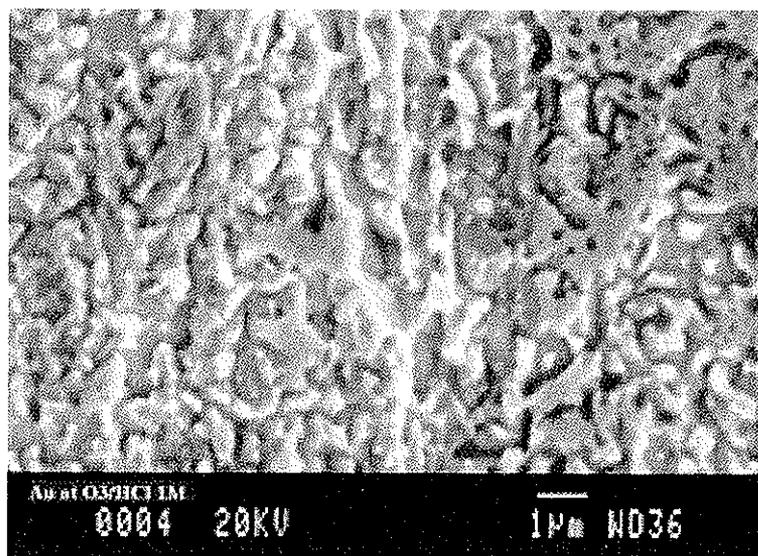


Fig. 69. Superficie de oro tratada con  $O_3/HCl$  1M ( $P_{O_3} = 0,048$  atm, 60 min) (SE)

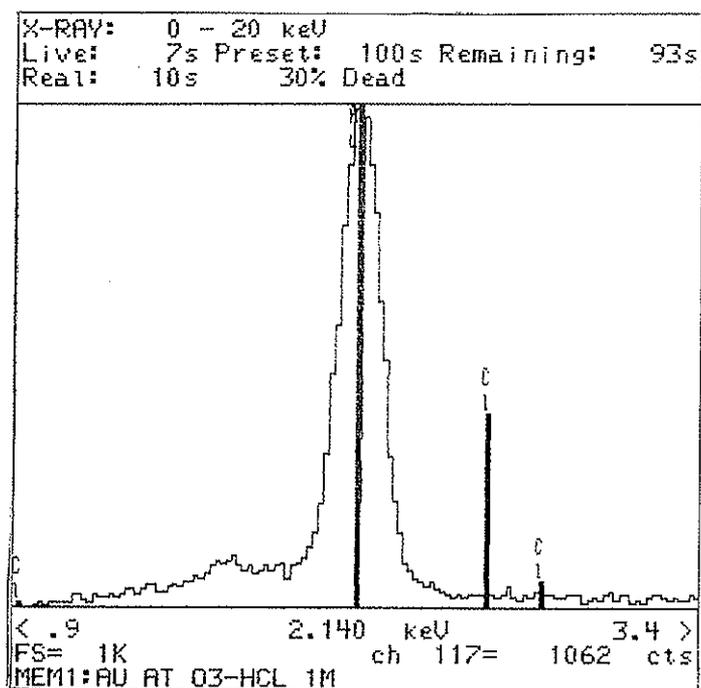
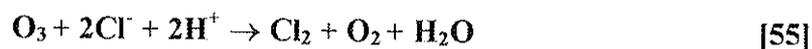


Fig. 70. Espectro EDS de la superficie de oro tratado con  $O_3/HCl$  1M.

De los resultados obtenidos puede concluirse que la presencia de HCl es imprescindible para el ataque del oro. Por otra parte, el efecto de la concentración de HCl podría ser una variable cinética importante, ya que se aprecian diferencias en la estructura de corrosión (Figs. 67 y 69).

En medio HCl, el mecanismo de lixiviación que se propone sería del tipo:



Globalmente:



Por otra parte, el examen por EDS de las superficies lixiviadas indica ausencia de productos de reacción adheridos, del tipo cloruros de oro.

#### 4.5.4. Estequiometría

Con objeto de confirmar las reacciones [60] y [61] se ha estudiado la estequiometría. Para ello se saturaron previamente 500 cm<sup>3</sup> de agua con ozono durante 15 minutos. Se añadieron 50 cm<sup>3</sup> de HCl conc. de tal manera que la concentración final en la solución fuese 1M. Se cerró el reactor, manteniendo el sistema en agitación magnética. Al cabo de 5 minutos se tomaba una muestra de solución y se valoraba la concentración de cloro. Los resultados se dan en la tabla 28.

Tabla 28. Concentración de Cl<sub>2</sub> utilizada en la determinación de la estequiometría

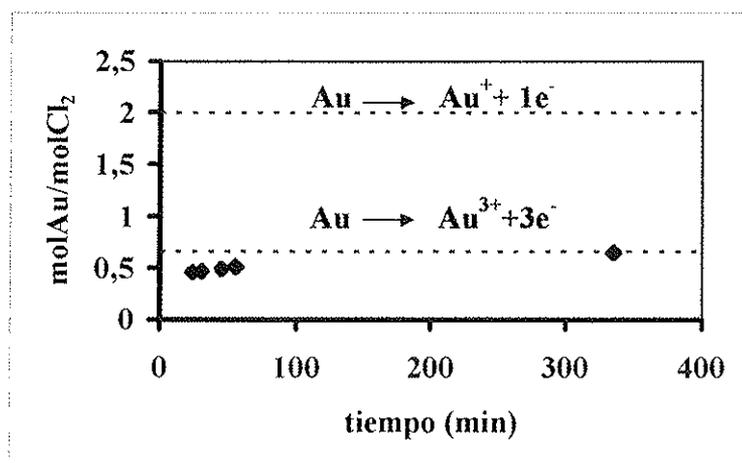
Experimento	Volumen muestra (ml)	Volumen S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,01M (ml)	[Cl <sub>2</sub> ] (mol/l)
1	10	1,0	5,0*10 <sup>-4</sup>
2	50	5,2	5,2*10 <sup>-4</sup>
3	50	5,1	5,1*10 <sup>-4</sup>
[Cl <sub>2</sub> ]= 5,1*10 <sup>-4</sup> mol/l      moles Cl <sub>2</sub> en el reactor = 2,8*10 <sup>-4</sup>			

Para determinar la estequiometría se procede de forma análoga pero añadiendo 0,2g de Au finamente dividido (Fig. 63) antes de cerrar el reactor. Se tomaban muestras de líquido a tiempos largos para comparar los moles de Cl<sub>2</sub> iniciales (2,8\*10<sup>-4</sup>) con los moles de Au solubilizados. Los resultados se dan en la tabla 29 y en la Fig. 71.

Puede observarse que la reacción es a Au<sup>+3</sup> y por tanto el proceso global es el de la reacción [61]. Ello implica un consumo estequiométrico de 0,365 Kg de O<sub>3</sub> por Kg de oro solubilizado, lo que puede considerarse muy favorable.

Tabla 29. moles de Au solubilizados

tiempo (min)	Au (ppm)	moles Au	moles Au/moles Cl <sub>2</sub>
24	47	$1,31 \cdot 10^{-4}$	0,46
30	48	$1,34 \cdot 10^{-4}$	0,47
45	50	$1,40 \cdot 10^{-4}$	0,50
55	52	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,52
335	67	$1,87 \cdot 10^{-4}$	0,67

Fig. 71. Estequiometría de la reacción del Au con O<sub>3</sub> en medio HCl

#### 4.5.5. VELOCIDADES DE REACCIÓN

Se han investigado las velocidades específicas de lixiviación del oro en las siguientes condiciones:

Placa de oro suspendida de  $21,1\text{cm}^2$ .

Volumen de reacción:  $500\text{cm}^3$ .

Temperatura:  $25\pm 1^\circ\text{C}$

$q = 21,5\text{ l/h}$

$P_{\text{O}_3} = 0,048\text{ atm}$

Concentración de HCl: 0,1M, 1M, 2M.

Agitación:  $700\text{ min}^{-1}$

Como puede observarse en la Fig. 72, los potenciales de solución permanecen prácticamente estacionarios a cada concentración de HCl, disminuyendo al aumentar dicha concentración, lo cual es consistente con el comportamiento del potencial del cloro.

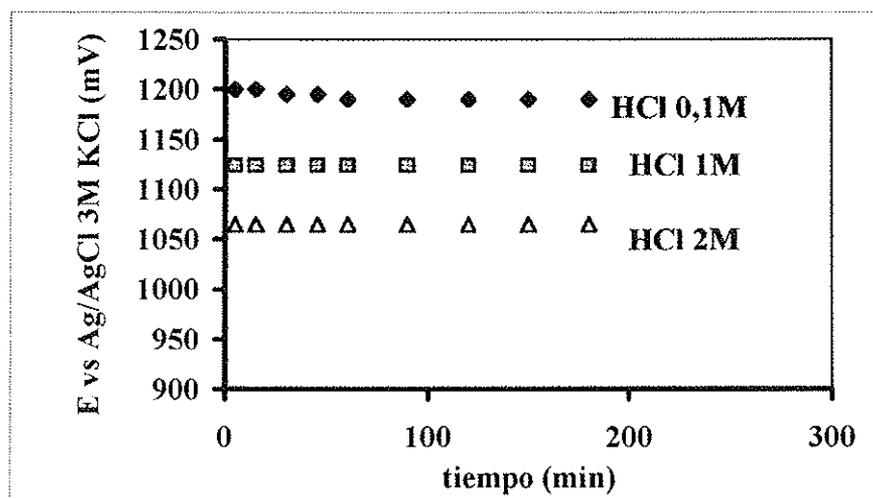


Fig. 72. Potenciales de solución durante la inyección de ozono en medio HCl ( $25^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_3} = 0,048\text{ atm}$ )

Los resultados de lixiviación (tabla 30, Fig. 73) indican que esta se verifica de forma lineal. Ello, juntamente con la constancia del potencial, permite asumir una concentración estacionaria de cloro.

El aspecto más importante, es que la velocidad es muy poco sensible a la concentración de HCl en el intervalo investigado. Ello sería consistente con un proceso controlado por el transporte de cloro desde la solución a la interfase

líquido/sólido. Dado que la solubilidad del ozono en la interfase gas/líquido es pequeña, sería ésta la que controlaría la concentración del cloro en solución. Esta se sitúa, de acuerdo con experimentos previos (tabla 26) del orden de  $10^{-3}$  M.

Técnicamente, este efecto es muy positivo ya que permite la lixiviación de oro con valores muy bajos de cloruros y por tanto en medios poco corrosivos, una vez eliminada la débil concentración de  $\text{Cl}_2$  por el propio ataque del oro.

Tabla 30. Resultados de la lixiviación de oro ( $25^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_3} = 0,048$  atm)

tiempo (min)	HCl 0,1 M		HCl 1M		HCl 2M	
	[Au] ppm	Au (mol/cm <sup>2</sup> )	[Au] ppm	Au (mol/cm <sup>2</sup> )	[Au] ppm	Au (mol/cm <sup>2</sup> )
15	22,0	$0,27 \cdot 10^{-5}$	24,0	$0,29 \cdot 10^{-5}$	30,9	$0,37 \cdot 10^{-5}$
30	42,6	$0,51 \cdot 10^{-5}$	44,4	$0,53 \cdot 10^{-5}$	57,0	$0,69 \cdot 10^{-5}$
45	67,4	$0,81 \cdot 10^{-5}$	64,9	$0,78 \cdot 10^{-5}$	79,7	$0,96 \cdot 10^{-5}$
60	97,8	$1,18 \cdot 10^{-5}$	81,8	$0,99 \cdot 10^{-5}$	101,6	$1,22 \cdot 10^{-5}$
90	139,8	$1,68 \cdot 10^{-5}$	127,7	$1,54 \cdot 10^{-5}$	127,7	$1,95 \cdot 10^{-5}$
120	197,0	$2,37 \cdot 10^{-5}$	156,5	$1,88 \cdot 10^{-5}$	156,5	$2,70 \cdot 10^{-5}$
Vel. (molAu/ cm <sup>2</sup> min)	$1,93 \cdot 10^{-7}$		$1,65 \cdot 10^{-7}$		$2,07 \cdot 10^{-7}$	

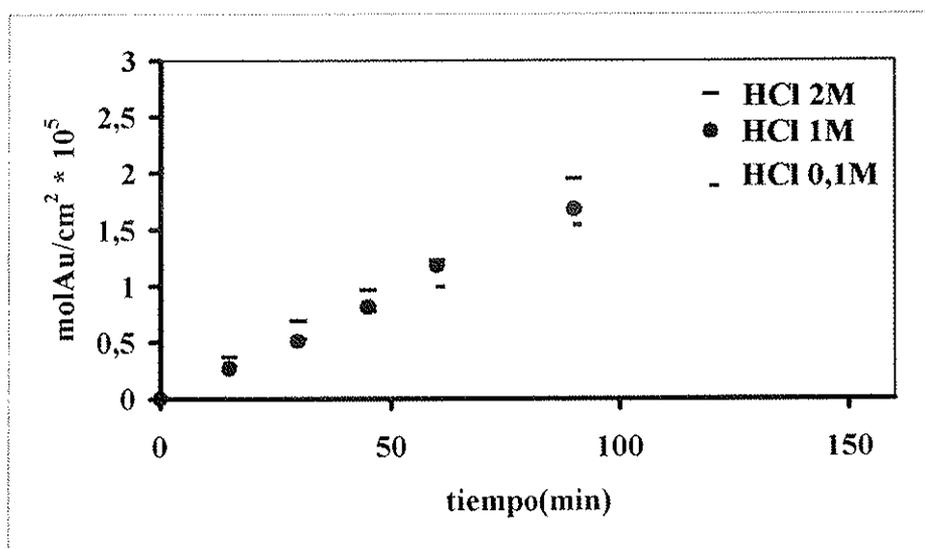


Fig. 73. Resultados de la lixiviación del oro ( $25^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_3} = 0,48$  atm,  $700 \text{ min}^{-1}$ )

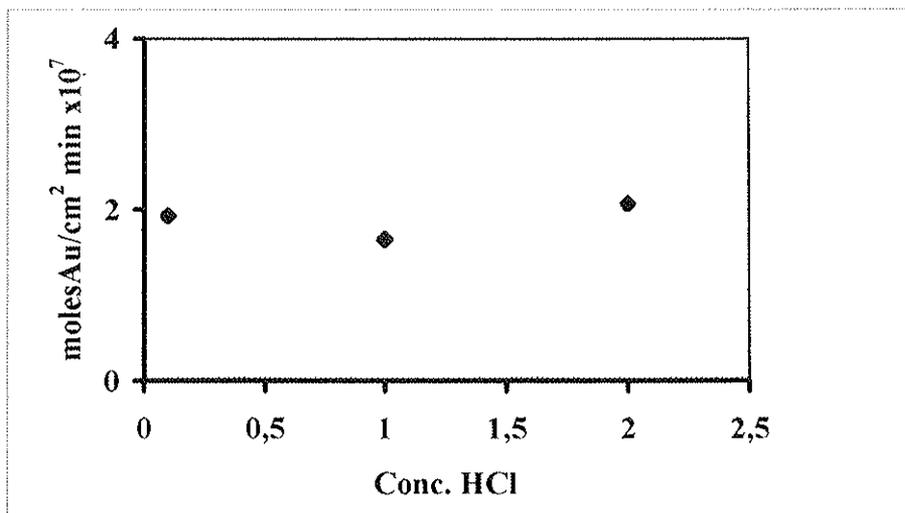


Fig. 74. Efecto de la concentración de HCl en la lixiviación del oro con  $O_3/HCl$  ( $25^\circ C$ ,  $P_{O_3} = 0,48 \text{ atm}$ )

Pueden evaluarse las constantes de transporte a partir de las velocidades específicas de lixiviación, según:

$$K_t = \frac{3}{2} (1/A \, dN_{Au}/dt) / [Cl_2] \quad [62]$$

Tomando para  $1/A \, dN_{Au}/dt$  un valor de  $\sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol Au/cm}^2 \text{ min}$ , y para  $[Cl_2] \sim 10^{-3} \text{ M}$  resultan valores de  $K_t$  del orden de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ , valores típicos de coeficientes de transferencia de materia en sistemas acuosos de cloro <sup>(28)</sup>.

## 4.6. LIXIVIACIÓN DEL PALADIO METÁLICO

### 4.6.1. Consideraciones generales

La lixiviación del paladio metálico se ha investigado en medios  $O_3/O_2/H_2SO_4$  y  $O_3/O_2/HCl$ . En ambos medios es termodinámicamente posible la lixiviación dado que los potenciales involucrados,



son inferiores a los de los medios de lixiviación.

### 4.6.2. Materias Primas

En todos los experimentos, se ha utilizado esponja de paladio de alta pureza (Jonhson & Matthey), constituida por agregados esferoidales de tamaños comprendidos entre 1-2  $\mu m$  (Fig. 75). El espectro EDS (Fig. 76) confirma la ausencia de impurezas.

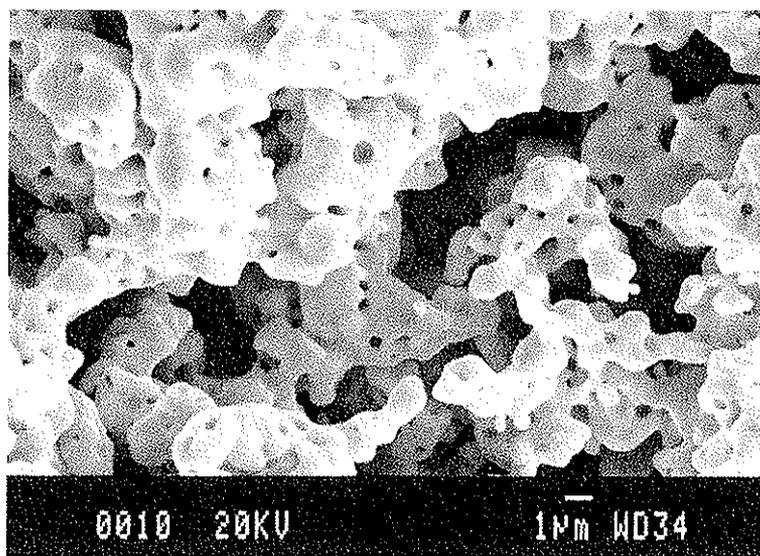


Fig. 75. Imagen del polvo de Paladio original (SEM)

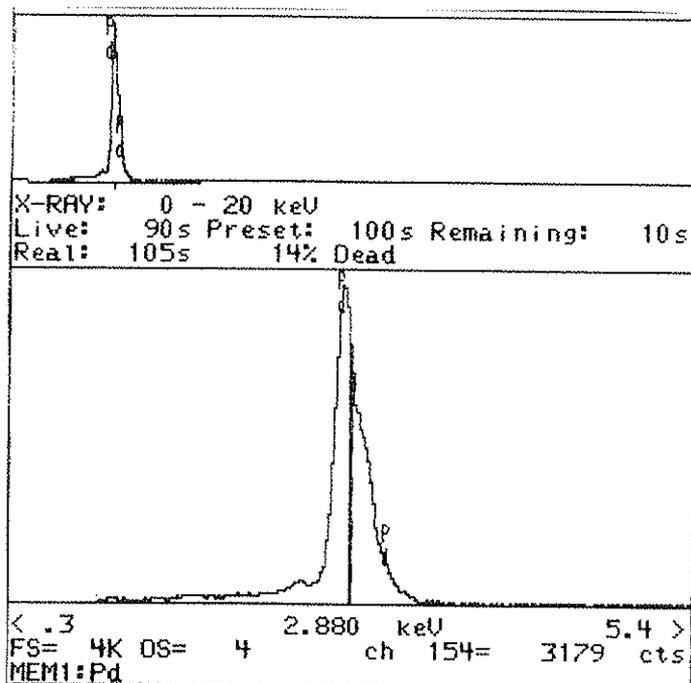


Fig. 76. Espectro EDS del polvo del paladio original

#### 4.6.3. Lixiviación del paladio con $O_3/O_2/H_2SO_4$

Se han utilizado las siguientes condiciones:

Masa de paladio: 11,8mg

Volumen de reacción: 300 cm<sup>3</sup>

Concentración inicial de  $H_2SO_4$ : 0,25 M

Temperatura: 20°C

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup>

Caudal de gas: 21,5 l/h

$P_{O_3}$ =0,048 atm

$P_{O_2}$ =0,95 atm

La evolución de la concentración del paladio con el tiempo así como la fracción reaccionada se dan en la tabla 31 y en la Fig. 77. Dado que la concentración obtenida es sumamente baja, estos datos se han obtenido mediante análisis de las soluciones por Espectroscopia de Masas por Plasma de Inducción Acoplado (ICP-MS) lo que permite analizar el rango ppb-ppt. El equipo utilizado ha sido un Perkin Elmer (ELAN- 6000) de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

La lixiviación del paladio con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  tiene lugar de forma casi inapreciable de modo que la fracción reaccionada en 60 minutos es sólo del 0,05%. No obstante, el tipo de curva de lixiviación (Fig. 77) indica que este proceso conduce a un estado superficial pasivo, probablemente por formación de películas de óxidos.

Tabla 31. Resultados de la lixiviación del paladio con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0,25M (20°C, 700  $min^{-1}$ , 11,8 mg, 300  $cm^3$ ,  $P_{O_2}=0,95atm$ ,  $P_{O_3}=0,048atm$ ,  $q=21,5 l/h$ ).

t (min)	Pd(g/l)	Pd(mol/l)	$X_{Pd}$
10	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
20	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
30	$16,4 \cdot 10^{-6}$	$17,4 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
45	$18,2 \cdot 10^{-6}$	$19,4 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
60	$19,8 \cdot 10^{-6}$	$21,0 \cdot 10^{-8}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$
$d[Pd]/dt=6,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l min}$		$(dX_{1Pd}/dt)=1,5 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$	
$d[Pd]/dt=1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l min}$		$(dX_{2Pd}/dt)=2,8 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$	

Se han estudiado por SEM/EDS los residuos de la lixiviación y no se han observado cambios substanciales de morfología y composición (Figs. 78 y 79), lo que sugiere que la capa pasivante tiene espesores moleculares.

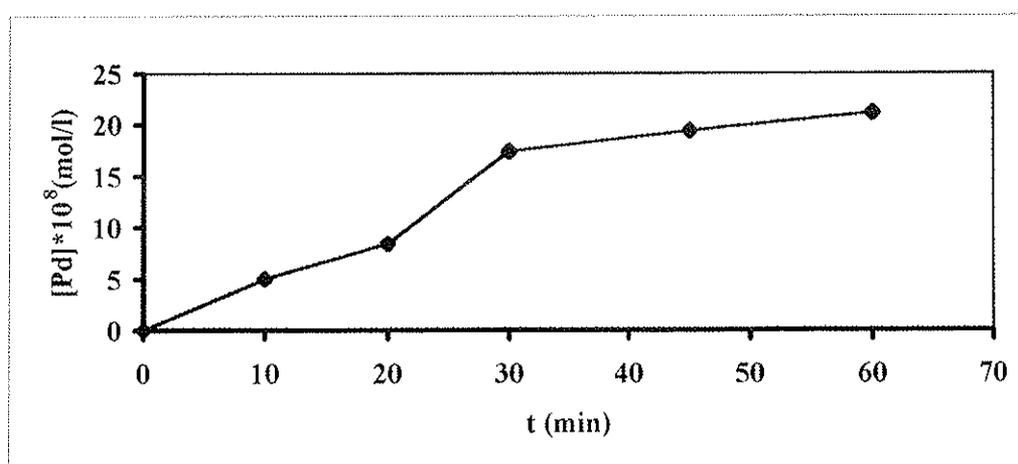


Fig. 77. Representación de la concentración de paladio en función del tiempo ( $H_2SO_4$  0,25 M, 20°C, 700  $min^{-1}$ , 11,8g Pd, 300 $cm^3$ ,  $P_{O_3}=0,048 atm$ ,  $q=21,5 l/h$ ).

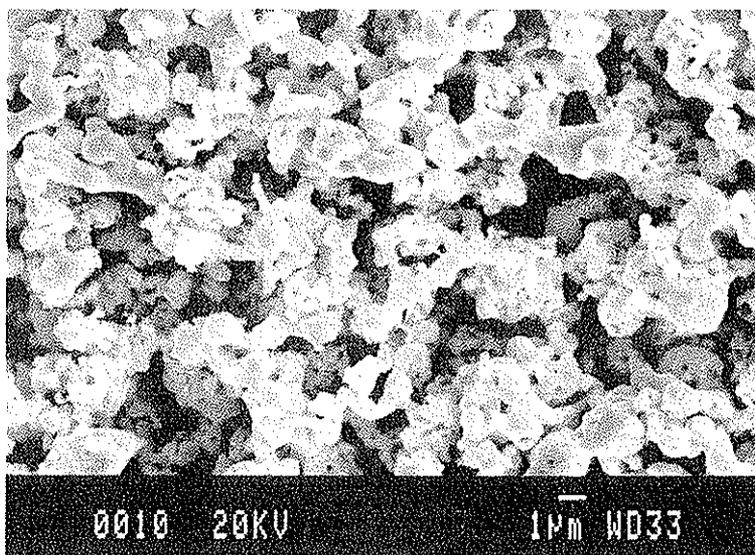


Fig. 78. Residuo de ataque de Pd en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$

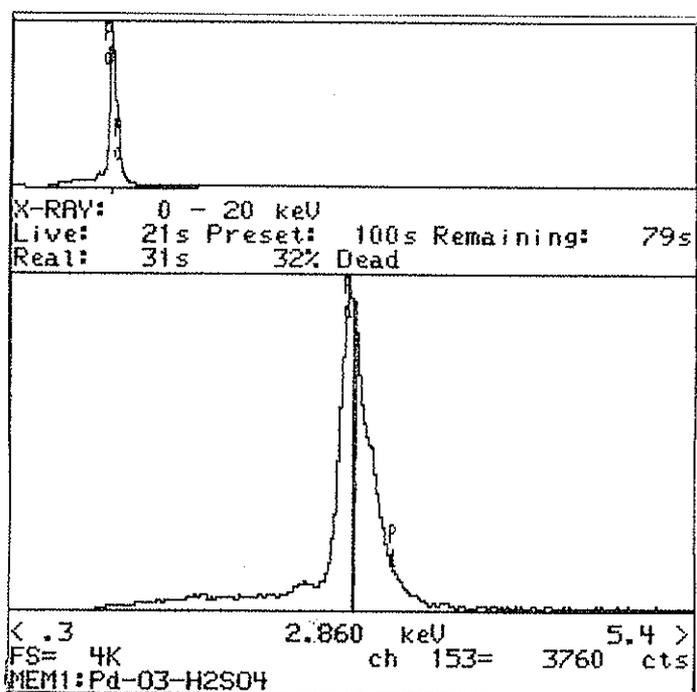


Fig. 79. EDS del residuo del ataque de Pd en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$

#### 4.6.4. Lixiviación del paladio con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl

Se ha estudiado la lixiviación del paladio en las siguientes condiciones experimentales:

Masa del paladio: 10,8 mg

Volumen de reacción: 300 cm<sup>3</sup>

Concentración inicial HCl: 0,25 M y 1M

Temperatura: 20°C

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup> y sin agitación

Caudal de gas: 21,5 l/h

P<sub>O<sub>3</sub></sub>=0,041-0,048 atm

P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,95-0,96 atm

La evolución de la concentración de paladio con el tiempo y la fracción reaccionada obtenidas se dan en las tablas 32, 33 y 34 en las Figs. 80 y 81.

Tabla 32. Resultados de la lixiviación del paladio en polvo, con HCl 0,25M/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (20°C, 700min<sup>-1</sup>, 10,8mg Pd, 300cm<sup>3</sup>, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,95-0,96atm, P<sub>O<sub>3</sub></sub>=0,041-0,048 atm, q=21,5 l/h).

t(min)	Pd(g/l)	Pd(mol/l)	X <sub>Pd</sub>
1	7,38*10 <sup>-4</sup>	6,93*10 <sup>-6</sup>	2,04*10 <sup>-2</sup>
5	2,02*10 <sup>-3</sup>	1,90*10 <sup>-5</sup>	5,61*10 <sup>-2</sup>
10	3,92*10 <sup>-3</sup>	3,68*10 <sup>-5</sup>	8,94*10 <sup>-2</sup>
15	4,83*10 <sup>-3</sup>	4,53*10 <sup>-5</sup>	13,37*10 <sup>-2</sup>
20	6,83*10 <sup>-3</sup>	6,42*10 <sup>-5</sup>	18,97*10 <sup>-2</sup>
d[Pd]/dt=2,99*10 <sup>-6</sup> mol/l min		dX <sub>Pd</sub> /dt=8,68*10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	

La lixiviación con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl 0,25M se inicia instantáneamente y con velocidades del orden de 1000 veces la velocidad del medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El ataque se verifica de forma lineal con velocidades de 2,99\*10<sup>-6</sup> mol/l min, con lo que se han alcanzado extracciones del orden del 19% en sólo 20 minutos. El

carácter lineal es consecuencia de que el medio  $\text{Cl}^-$  despasiva la superficie por formación de complejos clorurados solubles.

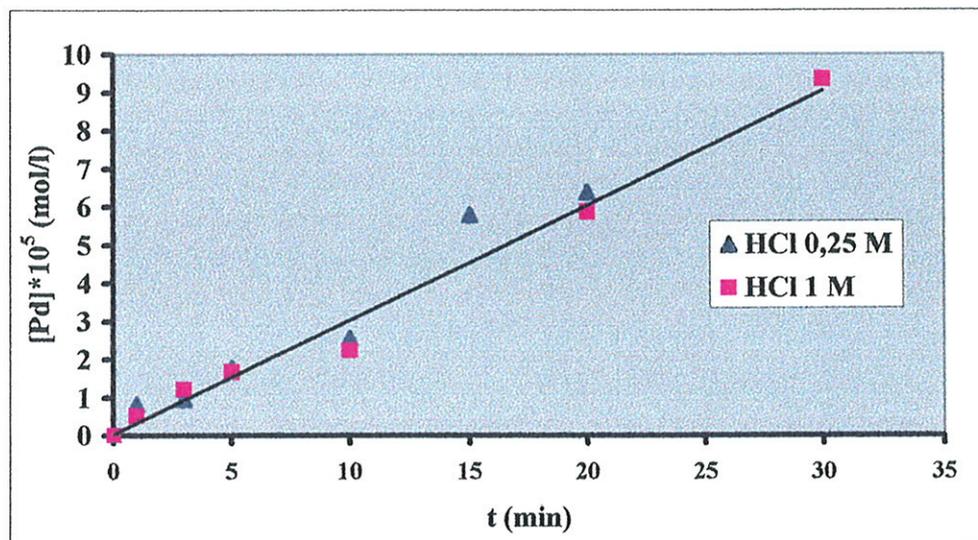


Fig. 80. Representación de la concentración del paladio con el tiempo para distintas concentraciones de HCl ( $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{HCl}$ ,  $700 \text{ min}^{-1}$ ,  $10,8 \text{ mg Pd}$ ,  $300 \text{ cm}^3$ ).

Se ha realizado estudios por SEM/EDS de los residuos de las lixiviaciones en medio  $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{HCl}$  y no se ha observado cambios ni morfológicos ni de composición, lo que demuestra que existe un ataque no preferencial y la ausencia de sólidos insolubles intermedios (Figs. 81 y 82).

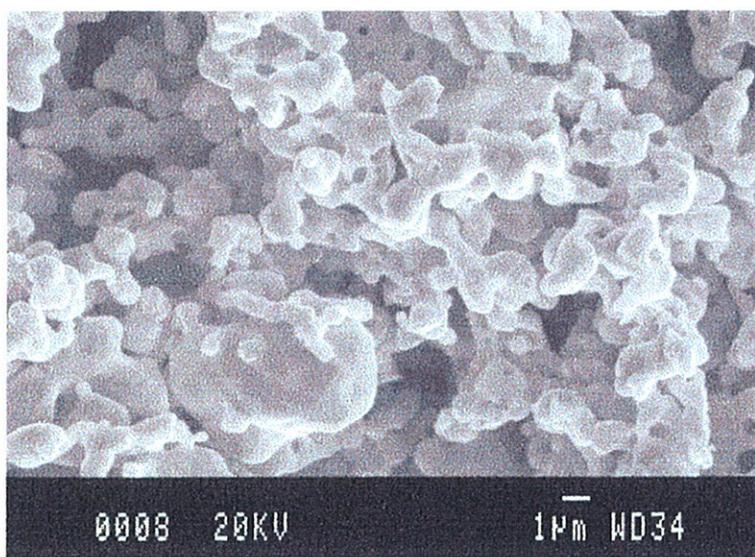


Fig. 81. Residuo de ataque de Pd en medio  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$  0,25M (SEM).

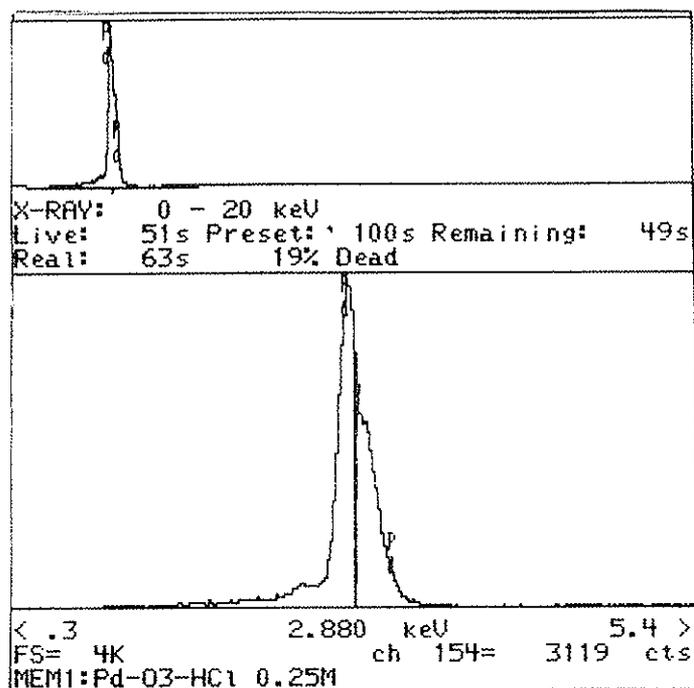


Fig. 82. EDS del residuo de paladio en medio  $O_3/O_2/HCl$ .

Tabla 33. Resultados de la lixiviación del Paladio en  $O_2/O_3/HCl$  1M ( $20^\circ C, 700 \text{ min}^{-1}$ ).

t (min)	Pd(g/l)	Pd(mol/l)	$X_{Pd}$
1	$0,56 \cdot 10^{-3}$	$0,53 \cdot 10^{-5}$	0,02
3	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,04
5	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,05
10	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	0,07
15	$4,26 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,12
20	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$5,88 \cdot 10^{-5}$	0,17
30	$9,95 \cdot 10^{-3}$	$9,35 \cdot 10^{-5}$	0,28
$d[Pd]/dt = 2,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol/lmin}$		$dX/dt = 8,73 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	

Tabla 34. Resultados de la lixiviación del paladio en HCl 1M (mismas condiciones que tabla 33, pero sin agitación).

t(min)	Pd(g/l)	Pd(mol/l)	X <sub>Pd</sub>
1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$
3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$
5	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-6}$	0,010
10	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-6}$	0,017
20	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$8,36 \cdot 10^{-6}$	0,026
30	$11,5 \cdot 10^{-4}$	$10,81 \cdot 10^{-6}$	0,034
45	$16,6 \cdot 10^{-4}$	$15,50 \cdot 10^{-6}$	0,049
$d[\text{Pd}]/dt=3,20 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l min}$		$dX/dt=1,02 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	

Los resultados obtenidos indican que a velocidad de agitación constante, no existe ningún efecto de la concentración de HCl. Es decir, la despasivación ocurre a muy bajas concentraciones de Cl<sub>2</sub>, en todo caso inferiores a 0,25M. Por otra parte, tal como se ha observado en la lixiviación del oro en el mismo medio, un incremento en la concentración de HCl no implica un incremento en la concentración de la especie activa – Cl<sub>2</sub>(aq) – ya que esta queda determinada por su baja solubilidad ( $10^{-3}$  M). Esta observación es muy interesante de cara a la aplicabilidad del proceso ya que se obtienen altas velocidades de reacción en medios clorurados muy poco agresivos.

En contraste con lo anterior, el efecto de la agitación del líquido es muy acusado lo que es concluyente de un control cinético por transporte, análogamente al observado en el caso del oro.

Por no haber podido disponer de una placa de paladio de gran superficie, no ha sido posible determinar con exactitud las velocidades específicas. Sin embargo, por comparación de las velocidades  $dX/dt$  del polvo de paladio, con las velocidades  $dX/dt$  obtenidas en este trabajo con polvo de otros metales de

granulometría similar como la plata, puede observarse que son del mismo orden ( $10^{-2} - 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) lo que también es consistente con el tipo general de control cinético encontrado, esto es por transporte.

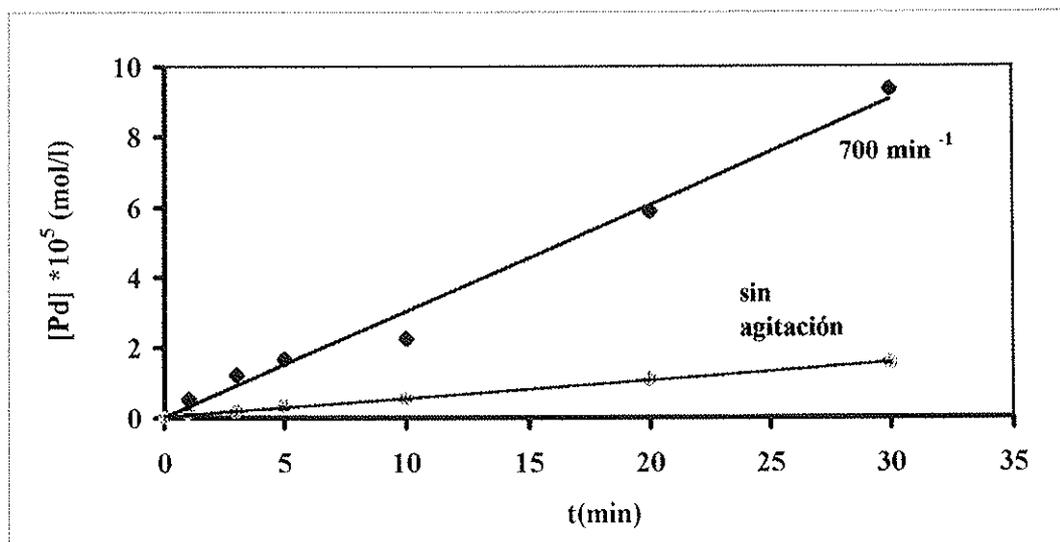


Fig. 83. Representaciones de la concentración de paladio con el tiempo en función de la velocidad de agitación (HCl 1M, 20°C,  $p_{O_3} = 0,045 \text{ atm}$ )

#### 4.6.5. Estequiometría de la reacción de lixiviación del paladio

Las condiciones utilizadas son las siguientes:

Masa del Paladio: 0,20 g (en gran exceso respecto a los moles de oxidante iniciales en el reactor)

Volumen de reacción: 550 cm<sup>3</sup>

Concentración inicial HCl: 1 M

Temperatura: 20°C

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup>

Inicialmente: O<sub>3</sub> sat en medio HCl: [Cl<sub>2</sub>] = 5,1 \* 10<sup>-4</sup> mol/l

Para determinar la estequiometría del paladio se realiza el mismo proceso que el utilizado en el caso del oro. Esto es, se relacionan los moles iniciales de cloro del reactor con los moles de paladio solubilizado a diferentes tiempos hasta agotar el oxidante. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 35 y Fig. 84.

Tabla 35. Resultados de la determinación de la estequiometría del paladio con HCl 1M/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (20°C, 700min<sup>-1</sup>, 0,2 g Pd, 550cm<sup>3</sup>, [Cl<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub>= 5,1\*10<sup>-4</sup> mol/l).

t (horas)	Pd (g/l)	Pd(mol/l)	Pd (mol)	mol Pd/mol Cl <sub>2</sub>
1	45,11*10 <sup>-3</sup>	4,24*10 <sup>-4</sup>	2,33*10 <sup>-4</sup>	0,83
2	47,09*10 <sup>-3</sup>	4,42*10 <sup>-4</sup>	2,43*10 <sup>-4</sup>	0,87
4	50,42*10 <sup>-3</sup>	4,74*10 <sup>-4</sup>	2,61*10 <sup>-4</sup>	0,93
6	53,41*10 <sup>-3</sup>	5,02*10 <sup>-4</sup>	2,76*10 <sup>-4</sup>	0,98
24	80,27*10 <sup>-3</sup>	7,54*10 <sup>-4</sup>	4,15*10 <sup>-4</sup>	1,48
47	98,78*10 <sup>-3</sup>	9,28*10 <sup>-4</sup>	5,10*10 <sup>-4</sup>	1,82

[Cl<sub>2</sub>]=5,1\*10<sup>-4</sup> mol/l      moles Cl<sub>2</sub> reactor = 2,8 \* 10<sup>-4</sup>

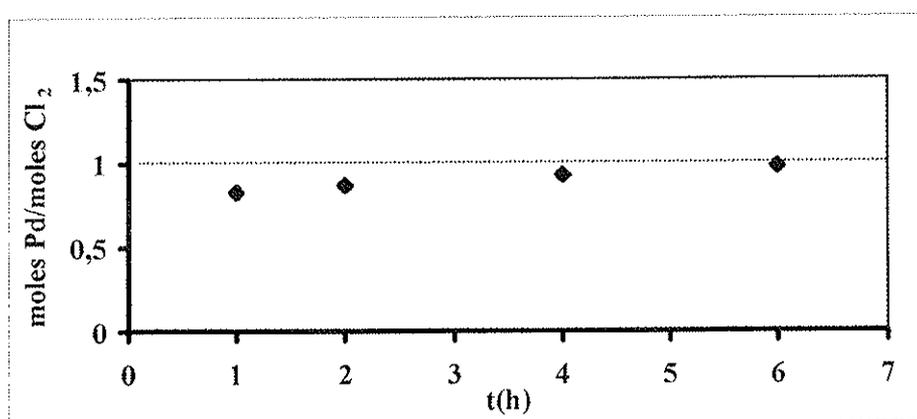
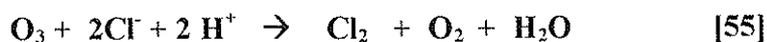


Fig. 84. Representación de la relación mol Pd/mol Cl<sub>2</sub> inicial con el tiempo (HCl 1M/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, 20°C, 700 min<sup>-1</sup>, 0,2 g Pd, 550cm<sup>3</sup>, [Cl<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub>=5,1\*10<sup>-4</sup> M).

Como puede observarse en la Fig. 84, la relación mol Pd/mol Cl<sub>2</sub> tiende rápidamente a 1, lo que es consistente con la siguiente estequiometría:



Globalmente:



Lo que puede considerarse muy favorable ya que se lixivian 2,2 g de paladio por gramo de ozono consumido.

No obstante, creemos importante comentar, que a tiempos largos la relación mol Pd/mol Cl<sub>2</sub> tiende a valores superiores a 1. Esto es debido a una reacción lenta en paralelo entre O<sub>2(aq)</sub> del medio y el paladio que hay en exceso:

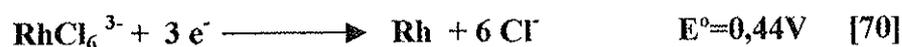


La contribución de esta reacción sería poco importante durante la lixiviación con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl, pero, en todo caso, todavía disminuiría el consumo de ozono.

## 4.7. LIXIVIACIÓN DEL RODIO METÁLICO

### 4.7.1. Consideraciones generales

Como en el caso del paladio, la lixiviación del rodio se ha investigado en medios  $O_3/O_2/H_2SO_4$  y  $O_3/O_2/HCl$ . También como en el caso del paladio, los dos medios son termodinámicamente posibles debido a los relativamente bajos potenciales normales del rodio:



### 4.7.2 Materias Primas

Se ha utilizado también esponja de rodio de alta pureza (Jonhson & Matthey) constituida por agregados de granos isométricos de tamaño entre 1-2  $\mu m$  (Fig. 85). Su espectro EDS (Fig. 86), confirma la ausencia de impurezas

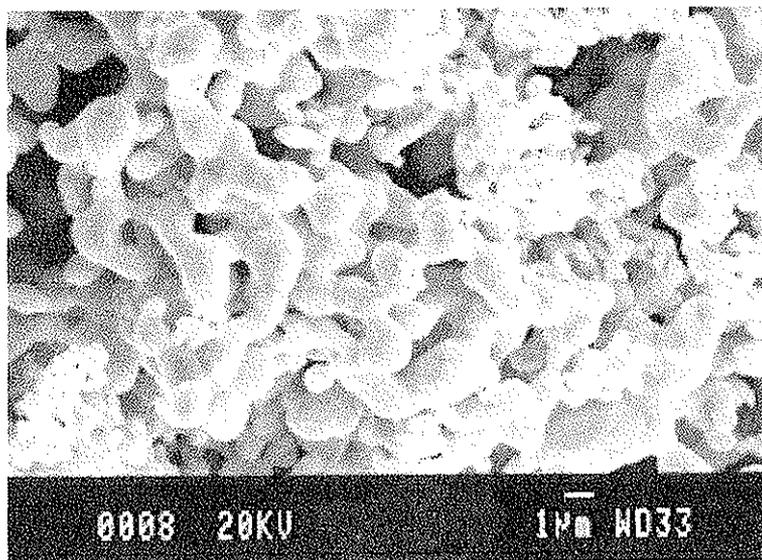


Fig. 85. Imagen de del polvo de rodio original( SEM)

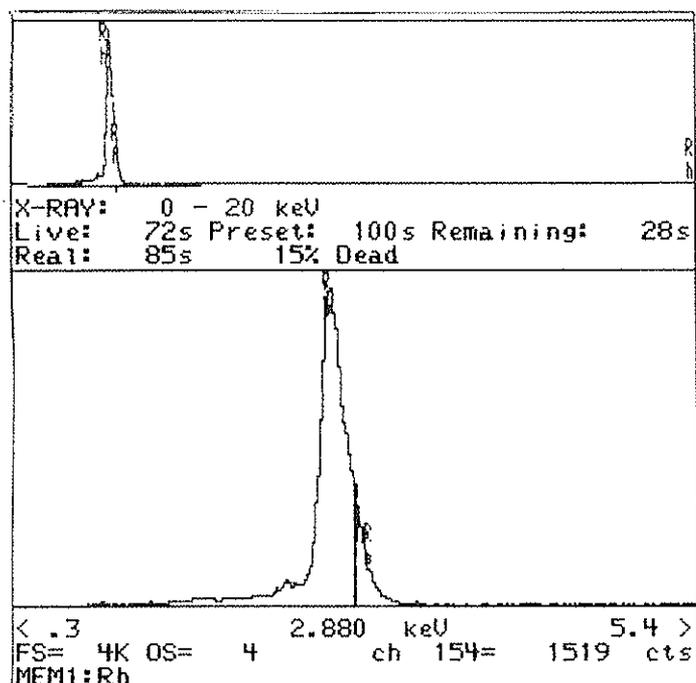


Fig. 86. Espectro EDS del polvo de rodio original.

#### 4.7.3. Lixiviación del rodio en polvo con $O_2/O_3/H_2SO_4$

Las condiciones experimentales han sido:

Masa del rodio: 12mg

Volumen de reacción:  $300\text{ cm}^3$

Concentración inicial  $H_2SO_4$ : 0,25 M

Temperatura:  $20^\circ\text{C}$

Velocidad de agitación:  $700\text{ min}^{-1}$

Caudal de gas: 21,5 l/h

$P_{O_3}=0,041-0,048\text{ atm}$   $P_{O_2}=0,95-0,96\text{ atm}$

La evolución de la concentración de rodio con el tiempo así como la fracción reaccionada obtenidas se dan en la tabla 36 y en la Fig. 87. Como puede observarse, la lixiviación ocurre a velocidades muy lentas de tal manera que la extracción alcanzada a 60 minutos es sólo del 0,05%. Sin embargo, existe una característica diferencial respecto al paladio en el mismo medio. Mientras en el caso del paladio la curva de lixiviación mostraba un carácter pasivo, la lixiviación del rodio presenta, al menos en los intervalos investigados, un carácter lineal lo que sugiere que la baja velocidad no es debida a pasivación sino a motivos de índole cinético.

Tabla 36. Resultados de la lixiviación del rodio en polvo, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M/ $\text{O}_2/\text{O}_3$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ min}^{-1}$ , 12 mg,  $300\text{cm}^3$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,95\text{-}0,96\text{atm}$ ,  $P_{\text{O}_3}=0,041\text{-}0,048 \text{ atm}$ ,  $q=21,5 \text{ l/h}$ ).

t(min)	Rh(g/l)	Rh(mol/l)	X(Pd)
1	$0,75 \cdot 10^{-6}$	$0,68 \cdot 10^{-8}$	$0,19 \cdot 10^{-4}$
5	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$0,28 \cdot 10^{-4}$
10	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-8}$	$0,60 \cdot 10^{-4}$
20	$6,37 \cdot 10^{-6}$	$6,19 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$
30	$7,28 \cdot 10^{-6}$	$7,07 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
45	$14,43 \cdot 10^{-6}$	$14,02 \cdot 10^{-8}$	$3,61 \cdot 10^{-4}$
60	$19,90 \cdot 10^{-6}$	$19,39 \cdot 10^{-8}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$

$d[\text{Rh}]/dt= 3,20 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l min}$      $dX/dt=8,20 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$

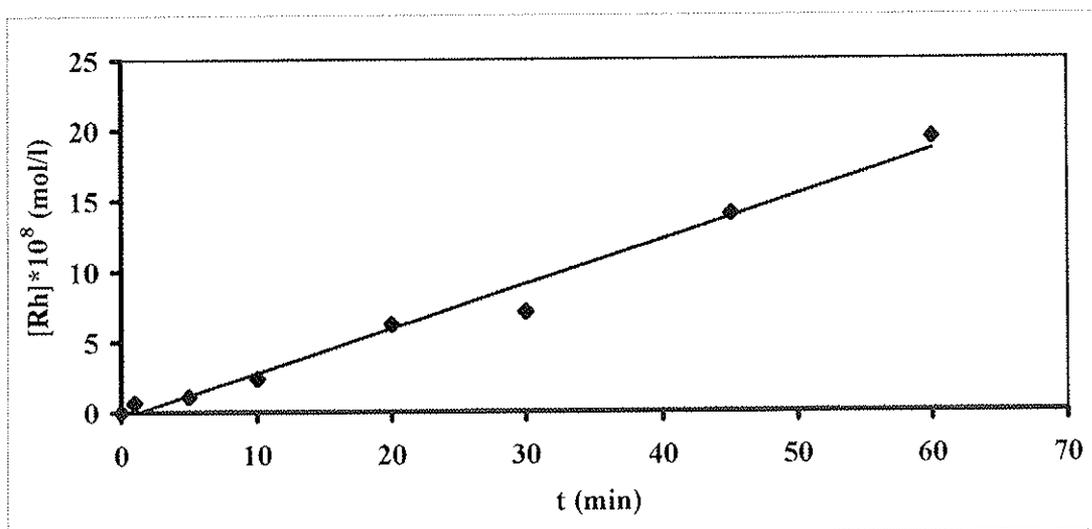


Fig. 87. Representación de la concentración de Rodio en función del tiempo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 M,  $20^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ min}^{-1}$ , 12 mg de Rh,  $300 \text{ cm}^3$ ).

Se han hecho estudios con EDS/SEM sobre los residuos de rodio en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$  y no se han visto cambios morfológicos ni de composición lo cual no sorprendente dada la baja extracción alcanzada. (Figs. 88 y 89).

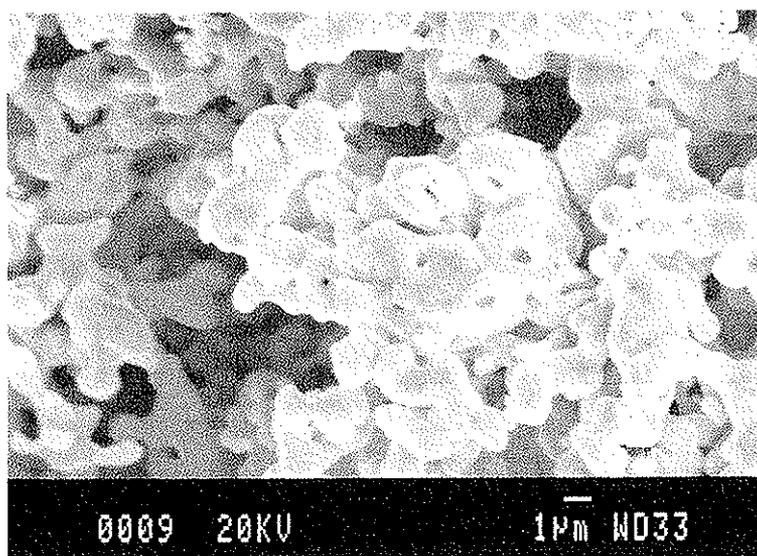


Fig. 88. Residuo de ataque del rodio en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$  (SEM)

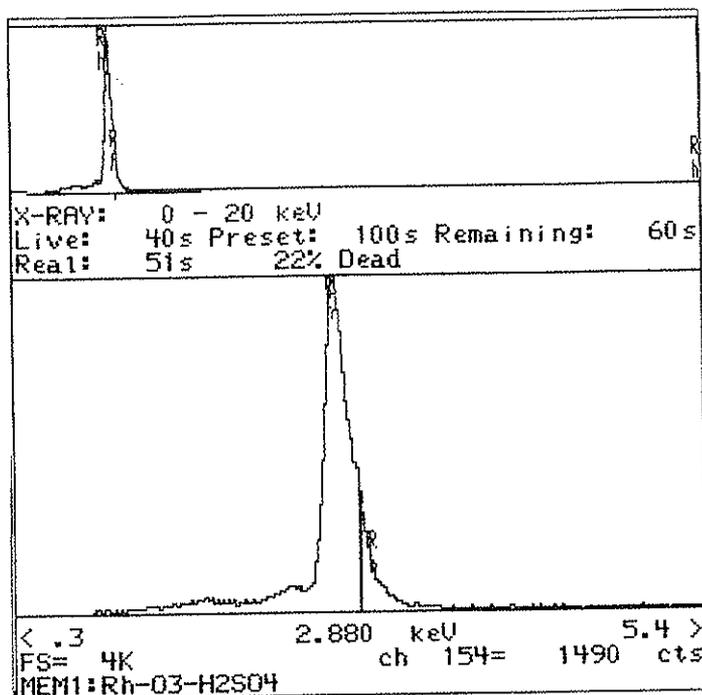


Fig. 89. EDS del residuo de ataque del rodio en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$ .

#### 4.7.4. Lixiviación del rodio en polvo con O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/HCl

Este proceso se ha realizado en las siguientes condiciones:

Masa del rodio: 10,2 mg

Volumen de reacción: 300 cm<sup>3</sup>

Concentración inicial HCl: 0,25 M

Temperatura: 20°C

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup>

Caudal de gas: 21,5 l/h

P<sub>O<sub>3</sub></sub>=0,041-0,048 atm

P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,95-0,96 atm

La evolución de la concentración de rodio con el tiempo y la fracción reaccionada obtenidas se dan en la tabla 37 y en la Fig. 90.

Tabla 37. Resultados de la lixiviación del Rodio en polvo, con HCl 0,25M/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (20°C, 700 min<sup>-1</sup>, 10,2 mg, 300cm<sup>3</sup>, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,95-0,96atm, P<sub>O<sub>3</sub></sub>=0,041-0,048 atm, q=21,5 l/h).

t (min)	Rh(g/l)	Rh(mol/l)	X <sub>Rh</sub>
1	0,86*10 <sup>-6</sup>	0,83*10 <sup>-8</sup>	0,25*10 <sup>-4</sup>
3	0,99*10 <sup>-6</sup>	0,96*10 <sup>-8</sup>	0,29*10 <sup>-4</sup>
5	1,81*10 <sup>-6</sup>	1,77*10 <sup>-8</sup>	0,53*10 <sup>-4</sup>
10	2,64*10 <sup>-6</sup>	2,56*10 <sup>-8</sup>	0,78*10 <sup>-4</sup>
15	5,96*10 <sup>-6</sup>	5,79*10 <sup>-8</sup>	1,75*10 <sup>-4</sup>
20	6,58*10 <sup>-6</sup>	6,39*10 <sup>-8</sup>	1,93*10 <sup>-4</sup>
d(Rh)/dt=3,21*10 <sup>-9</sup> mol/ l min		dX/dt=9,71*10 <sup>-6</sup> min <sup>-1</sup>	

La lixiviación en medios HCl no mejora la cinética del proceso. Ello confirmaría que el problema no es una pasivación ya que los complejos clorurados de rodio son muy estables. Si se compara con la lixiviación en sulfúrico (Fig. 91) se puede observar que la reacción ocurre prácticamente a la misma velocidad. Ello indicaría que en la etapa lenta -probablemente electroquímica- del proceso, no interviene el ion Cl<sup>-</sup>.

Los residuos de lixiviación presentan la misma morfología del metal original (Figs. 92 y 93).

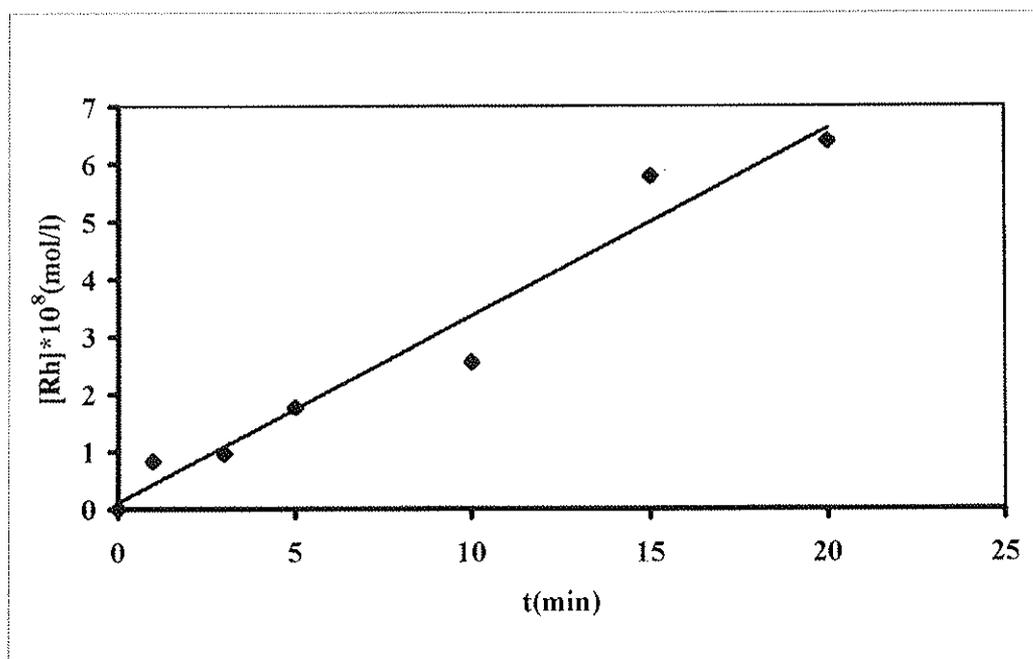


Fig. 90. Representación de la concentración de rodio con el tiempo. (HCl 0,25 M, 20°C, 700 min<sup>-1</sup>, 10,2 mg Rd, 300 cm<sup>3</sup>).

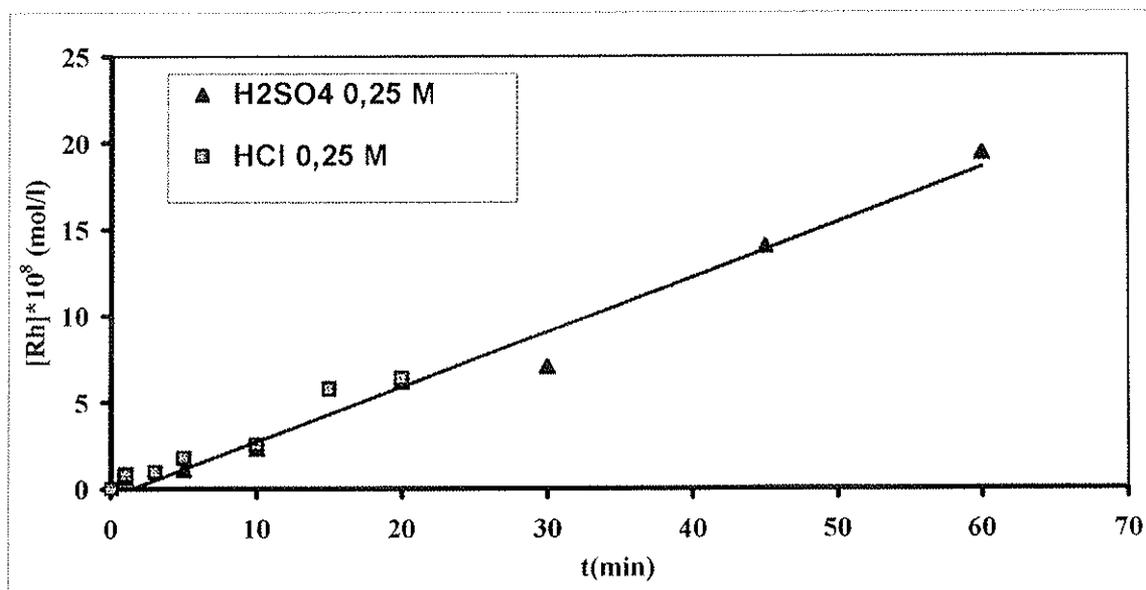


Fig. 91. Representación de la concentración de Rodio con el tiempo en medios H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl.

Sin embargo, el hecho de que no se conozcan disolventes del rodio metálico en medio acuoso <sup>(37)</sup> ya que ni siquiera el agua regia a ebullición ataca el metal y debe recurrirse a fusión oxidante, hace atractivo plantear una alternativa de lixiviación con  $O_3/H_2SO_4$ . Naturalmente, debería investigarse si un proceso LTL (long term leaching), que involucrara tiempos del orden de meses sería efectivo. Esta posibilidad, por motivos relacionados con la disponibilidad de equipos continuos de lixiviación a largo plazo, no ha podido ser tratada en esta investigación

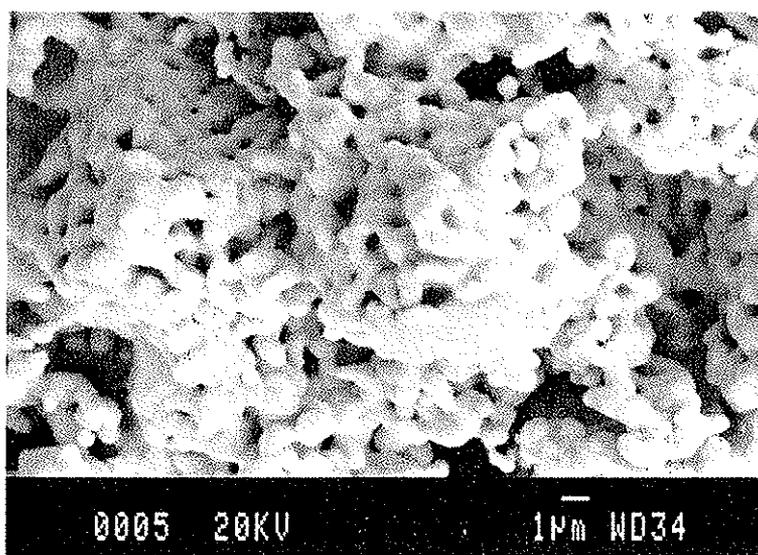


Fig. 92. Residuos del ataque del Rodio en medio  $O_3/O_2/HCl$ .

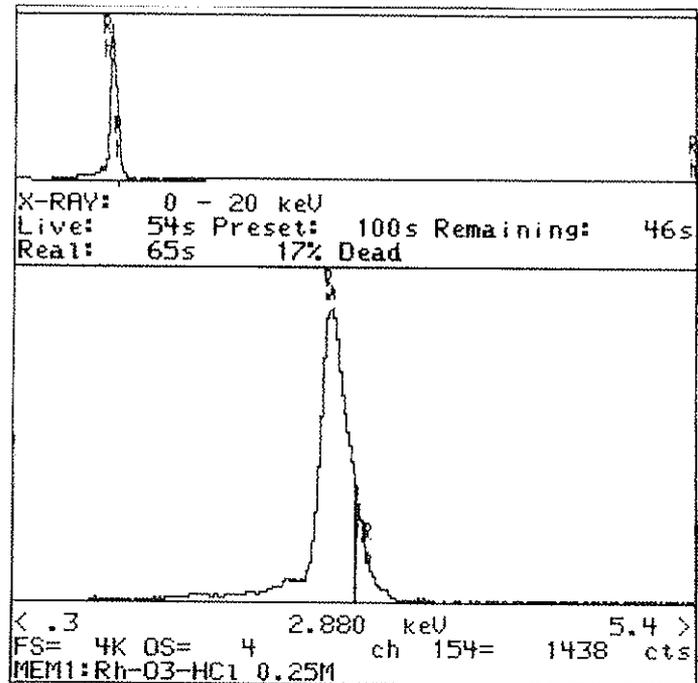


Fig. 93. EDS del residuo de ataque del Rodio en medio  $O_3/O_2/HCl$ .

#### 4.8. LIXIVIACIÓN DEL PLATINO

Se han efectuado experimentos previos con plaquitas de hilo de platino laminado de alta pureza (Fig. 94). Como medio de reacción se seleccionó el medio clorurado (ácido) ya que en estas condiciones los posibles productos de reacción serían clorocomplejos termodinámicamente muy estables en los potenciales de trabajo <sup>(38)</sup>.



Los experimentos se realizarán en las siguientes condiciones:

Masa de platino: ~ 0,05g.

Volumen de reacción: 500 cm<sup>3</sup>.

P<sub>O<sub>3</sub></sub> = 0,048 atm

q = 21,5 l/h

Temperatura: 25°C

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup>

Tiempo: 3 horas.

Concentración de HCl	E <sub>(Ag/AgCl, KCl 3M)</sub> (mV)
0,1 M	1188-1203
1 M	1123-1126
2 M	1062-1065

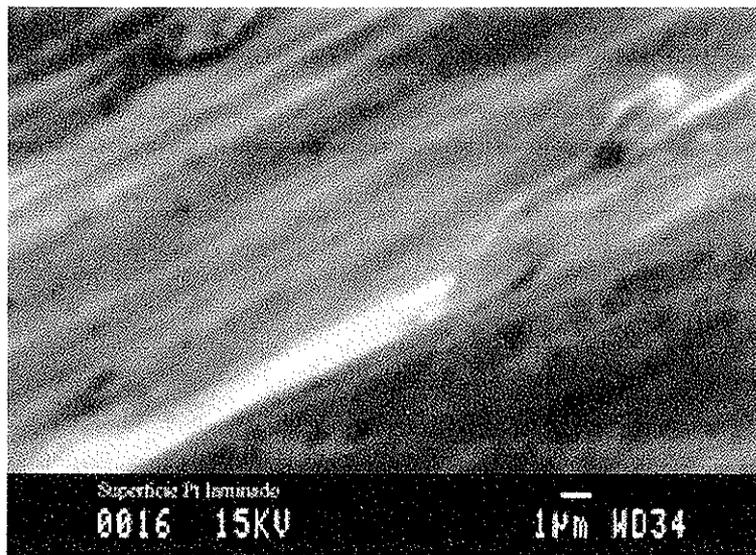


Fig. 94. Superficie del platino original. Nótese las irregularidades superficiales producidas en el laminado (SE)

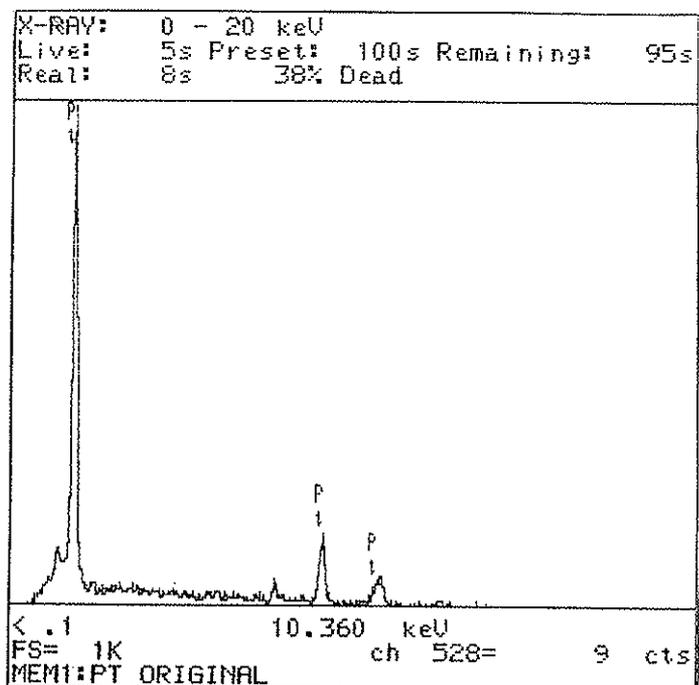


Fig. 95. EDS del platino original.

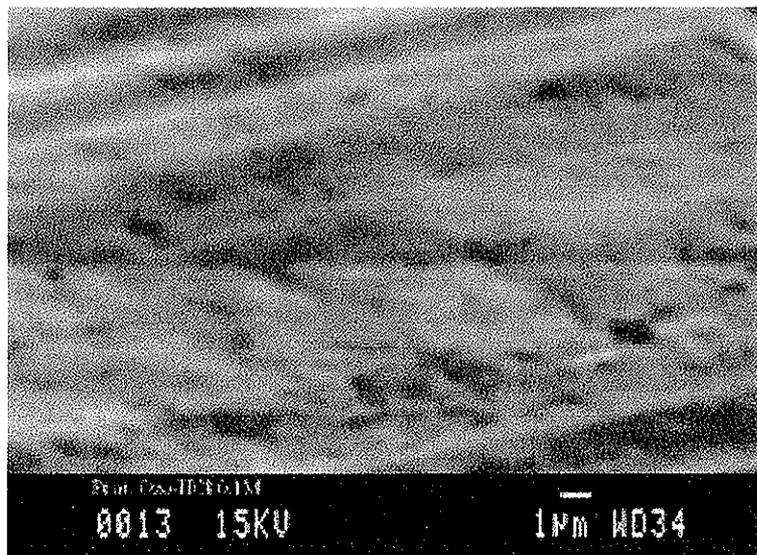


Fig. 96. Superficie del Pt atacada con  $O_3/HCl$  0,1M (25°C, 3h) (SE)

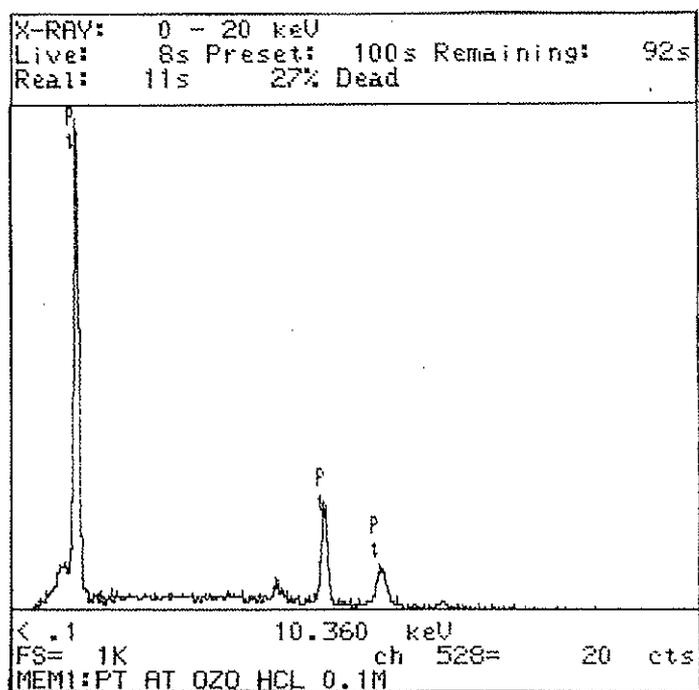


Fig. 97. EDS de la superficie del Pt atacado con  $O_3/HCl$  0,1M (25°C, 3h)

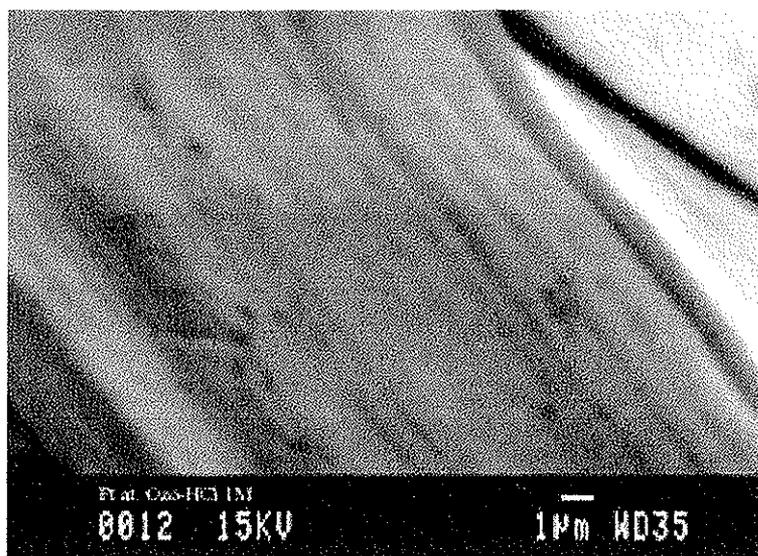


Fig. 98. Superficie del Pt atacada con  $O_3/HCl$  1M (25°C, 3h) (SE)

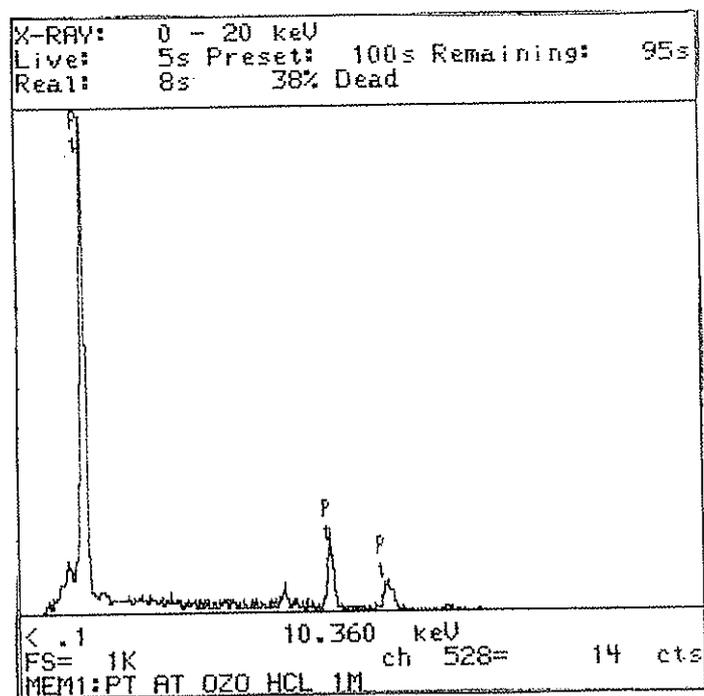


Fig. 99. EDS de la superficie del Pt atacado con  $O_3/HCl$  1M (25°C, 3h)

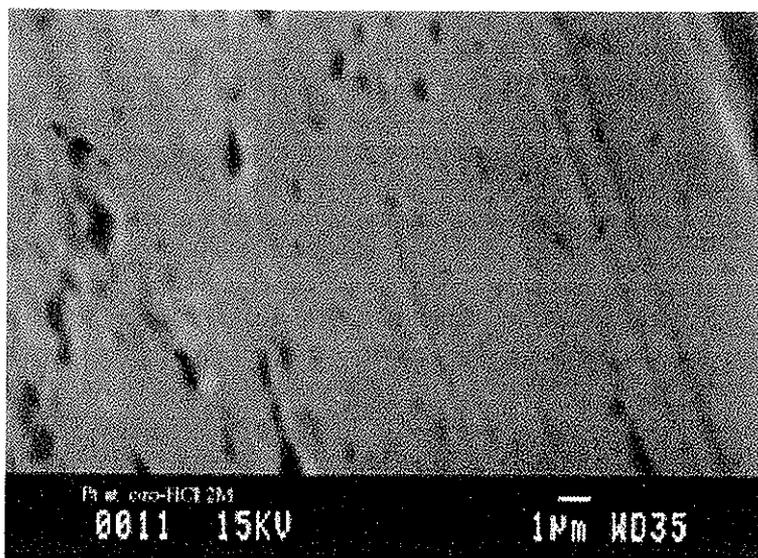


Fig. 100. Superficie del Pt atacada con  $O_3/HCl$  2M (25°C, 3h) (SE)

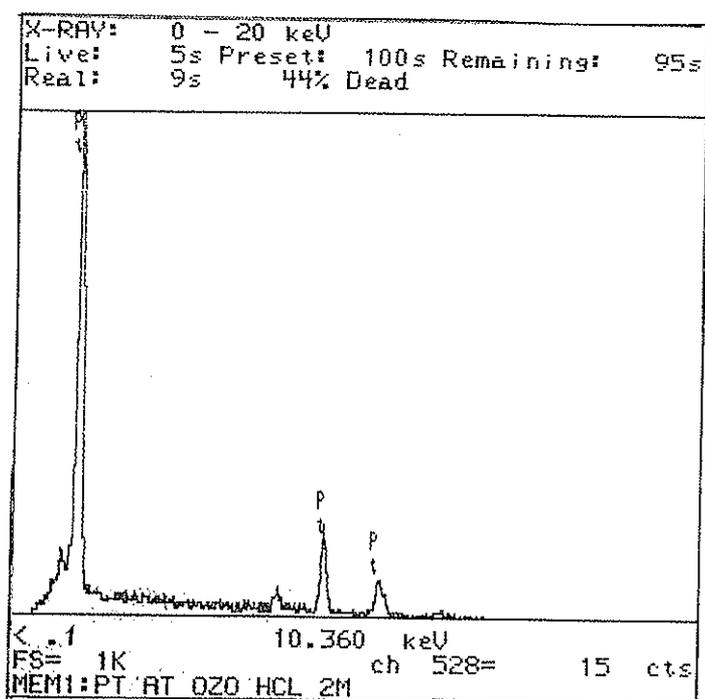


Fig. 101. EDS de la superficie del Pt atacado con  $O_3/HCl$  2M (25°C, 3h)

Terminados los experimentos las muestras de Pt se examinaron por SEM/EDS sin observarse ningún ataque, (Figs. 96, 98 y 100). Tampoco se observó a las más altas resoluciones del SEM (~25000X) la formación de ninguna capa pasivante. Es evidente que en el medio utilizado debería ser termodinámicamente factible la lixiviación. Si ésta no se produce, debe ser debido a un problema asociado a capas pasivantes (¿óxidos?) de espesores moleculares, o bien, que la reacción anódica presenta un muy elevado sobrepotencial. Sin embargo, el estudio de este problema queda fuera de los ámbitos de investigación aplicada en el que se inscribe este trabajo.

Es posible que la combinación  $O_3/HCl_{conc}$  permita una lixiviación del platino a temperatura elevada. Sin embargo creemos que ello no presenta una ventaja sustancial respecto al disolvente clásico del platino que es el agua regia a temperatura elevada. Es más, la no lixiviación del platino en medios  $O_3/HCl$  a temperatura ambiente puede considerarse técnicamente interesante ya que dicho medio – a diferencia del agua regia- es selectivo para el oro y por tanto permite la separación oro/platino.

## 4.9. LIXIVIACIÓN DE SULFOARSENIUROS (SULFOANTIMONIUROS) DE COBRE

### 4.9.1. Materias Primas

Como ejemplo representativo de sulfoarseniuros (sulfoantimoniuros) de cobre se seleccionó la enargita -  $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$  - que es el principal portador de arsénico en concentrados de cobre base calcopirita -  $\text{CuFeS}_2$ - que proviene de Xile, Perú, etc. La presencia de enargita provoca graves problemas de contaminación durante el tratamiento de los concentrados de cobre y por tanto, es de interés establecer procesos de eliminación.

#### Caracterización de la enargita

La enargita utilizada proviene de Huencavélica (Perú). Se determinó su composición, resultando: Cu: 48,10%, S: 32,30%, As: 16,36% y Sb: 1,8%.

#### 1. Distribución granulométrica

La distribución granulométrica se determinó por tamizado por vía húmeda. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 38 y la Fig. 102. El  $d_{50}$  tiene un valor de 50  $\mu\text{m}$ .

Tabla 38. Distribución granulométrica de la muestra de enargita

d ( $\mu\text{m}$ )	Fracción mássica	F(d)	$\bar{f}(d)$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
90-100	0,182	1,00	$1,82 \cdot 10^{-2}$
80-90	0,075	0,82	$7,51 \cdot 10^{-3}$
75-80	0,044	0,74	$8,72 \cdot 10^{-3}$
53-75	0,172	0,70	$8,23 \cdot 10^{-3}$
40-53	0,107	0,53	$7,82 \cdot 10^{-3}$
25-40	0,225	0,42	$1,50 \cdot 10^{-2}$
20-25	0,085	0,20	$1,69 \cdot 10^{-2}$
15-20	0,065	0,11	$1,31 \cdot 10^{-2}$
<15	0,046	0,05	$3,07 \cdot 10^{-3}$

F(d)= Función de distribución

f(d)= Función de densidad  $(\Delta F(d)/\Delta(d))$

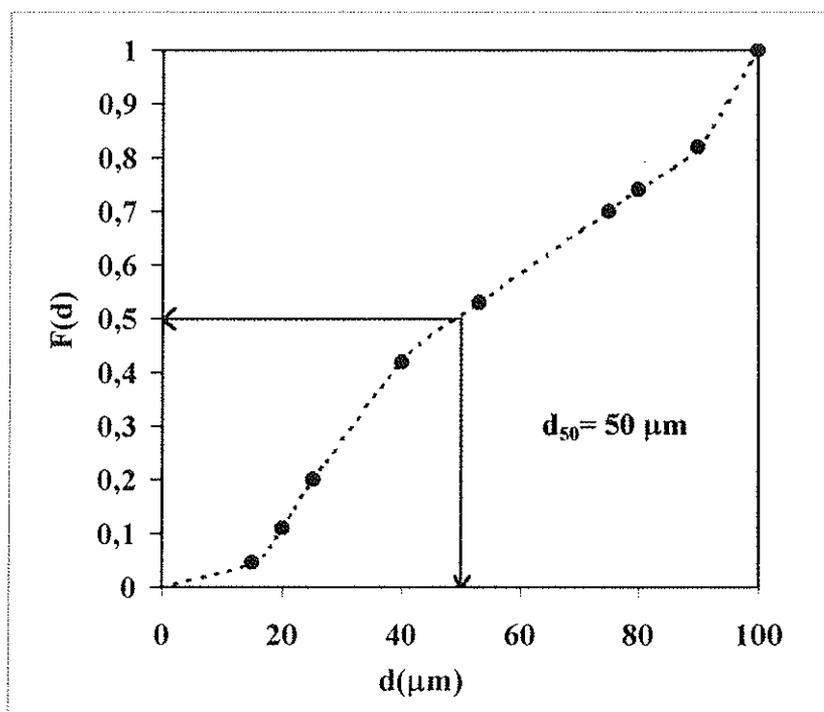


Fig. 102. Distribución granulométrica de enargita

## 2. Examen por SEM/EDS

Se utilizaron cristales de enargita de tamaños comprendidos entre 1-100  $\mu\text{m}$  tal como se puede observar en la Fig. 103. A más aumentos se observa al detalle uno de los muchos cristales que constituyen el concentrado (Fig. 104).

El espectro de EDS (Fig. 105) confirma la presencia de cobre, azufre y arsénico. Se detectan también trazas de antimonio, el cual se haya substituyendo el arsénico en la estructura cristalina.

## 3. Análisis de difracción de Rayos X

La Fig. 106 (espectro a) muestra el espectro obtenido para la enargita original y confirma la calidad de la muestra utilizada para los experimentos.

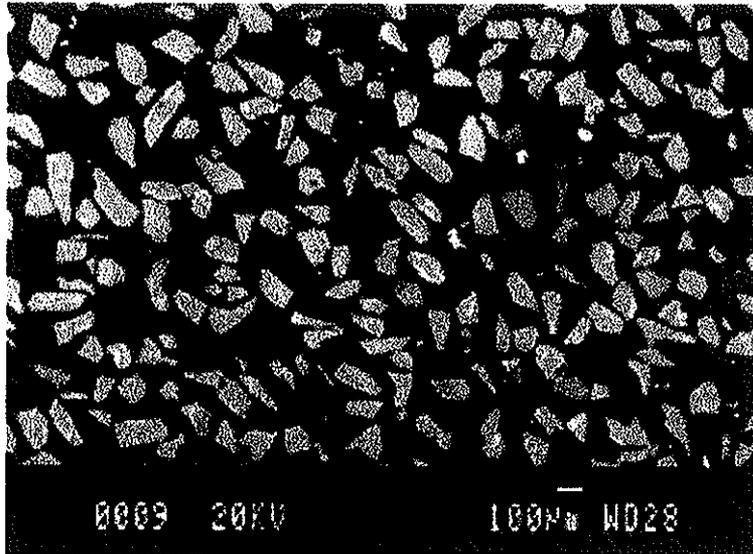


Fig. 103. Cristales de enargita (SE)

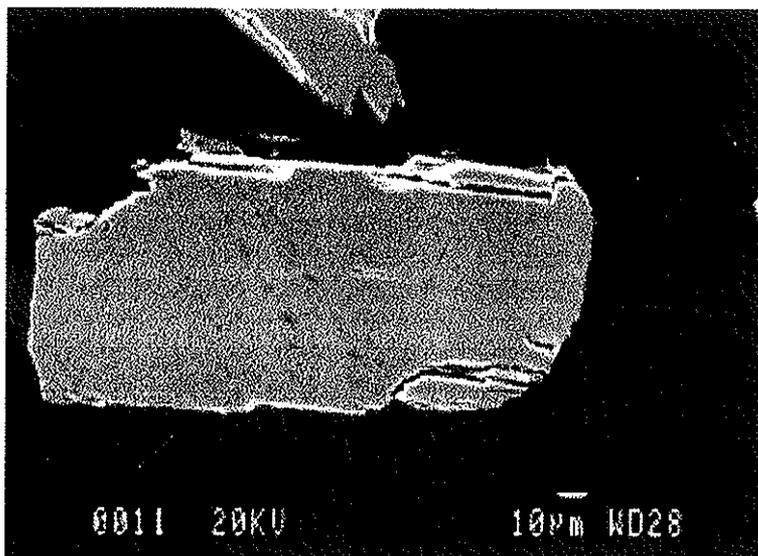


Fig. 104. Detalle de un cristal de enargita

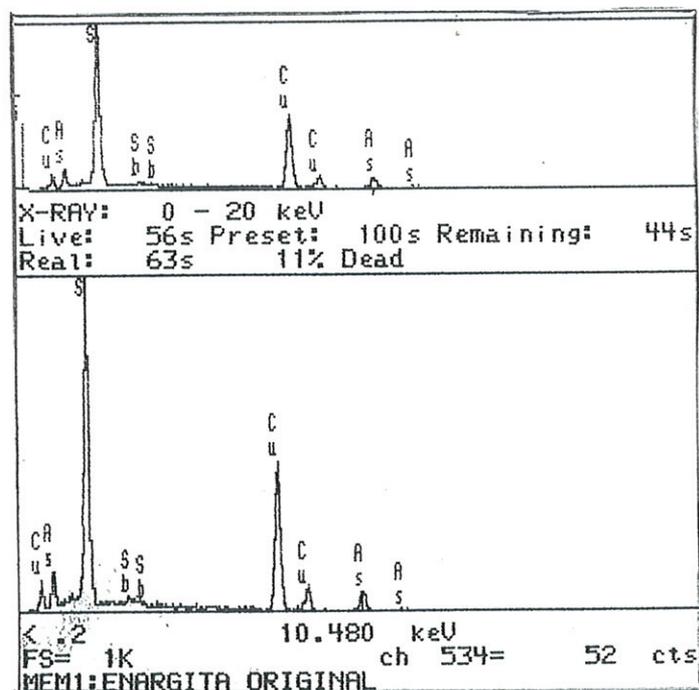


Fig. 105. Espectro EDS de los cristales de enargita

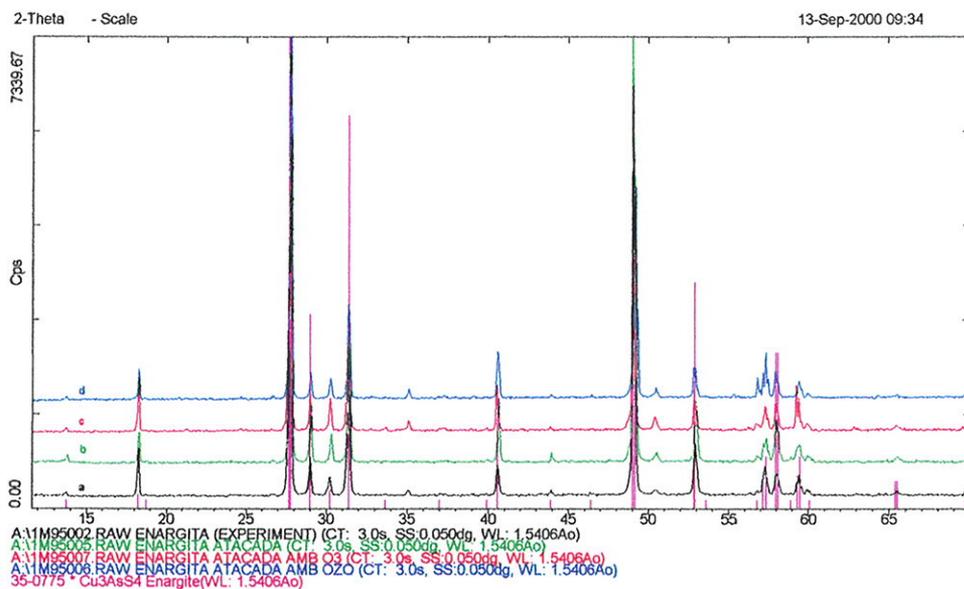


Fig. 106. Espectros de difracción a) Enargita original b) Residuo del ataque en medio  $O_3/O_2/NaOH$  0,1M c) Residuo del ataque en medio  $O_3/O_2/NaOH$  1M d) Residuo del ataque en medio  $O_3/O_2/NaOH$  1M /  $NaCl$  0,5M

### Caracterización de la calcopirita

Con la finalidad de estudiar el posible ataque selectivo de la enargita frente a la calcopirita, se preparó un concentrado de calcopirita de composición:

Cu: 34,6%, Fe: 30,44% y S: 34,95%.

#### 1. Distribución granulométrica

Los resultados de la distribución granulométrica se dan en la tabla 39 y la Fig. 107. En este caso la  $d_{50}$  es de 41  $\mu\text{m}$ , muy similar al correspondiente a la enargita.

Tabla 39. Distribución granulométrica de la muestra de enargita

d ( $\mu\text{m}$ )	Fracción másica	F(d)	f(d) ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
90-100	0,135	1,00	$1,35 \cdot 10^{-2}$
80-90	0,045	0,87	$4,50 \cdot 10^{-3}$
75-80	0,039	0,82	$7,80 \cdot 10^{-3}$
53-75	0,168	0,78	$7,64 \cdot 10^{-3}$
40-53	0,120	0,61	$9,23 \cdot 10^{-3}$
25-40	0,211	0,49	$1,41 \cdot 10^{-2}$
20-25	0,141	0,28	$2,82 \cdot 10^{-2}$
< 20	0,141	0,14	$7,05 \cdot 10^{-3}$

F(d)= Función de distribución

f(d)= Función de densidad  $(\Delta F(d)/\Delta(d))$

#### 2. Análisis de difracción de Rayos X

La Fig. 108 (espectro a) muestra el espectro obtenido.

#### 3. Examen por SEM/EDS

En la Fig. 109 se observa una imagen detallada de un grano de calcopirita. En el correspondiente EDS se detecta - como es previsible- el cobre, el hierro y el azufre (Fig. 110). Se observa también la presencia de trazas de pirita (Fig. 111), el espectro de las cuales únicamente indica la presencia de azufre y hierro (Fig. 112).

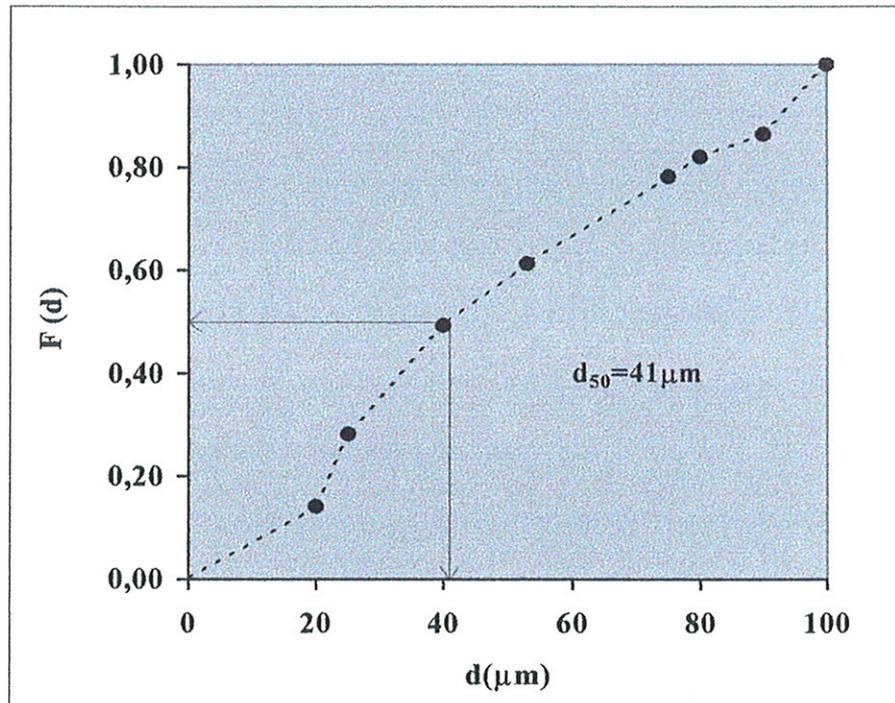


Fig. 107. Distribución granulométrica de la calcopirita

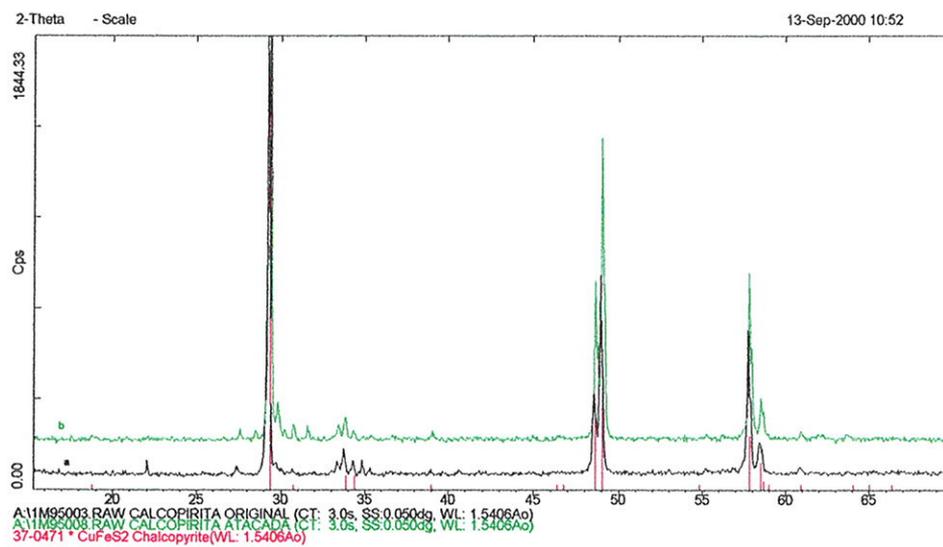


Fig. 108. Espectros de difracción a) Calcopirita original b) Residuo del ataque en medio  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{NaOH}$  0,1M

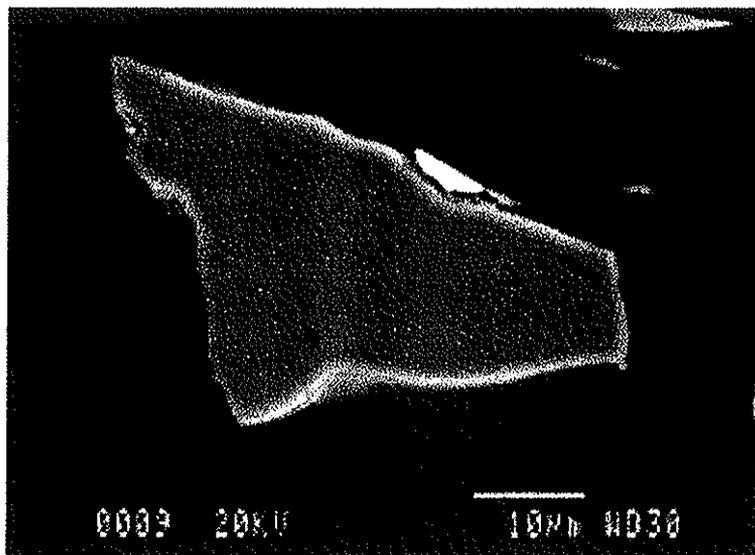


Fig. 109. Detalle de un grano de calcopirita

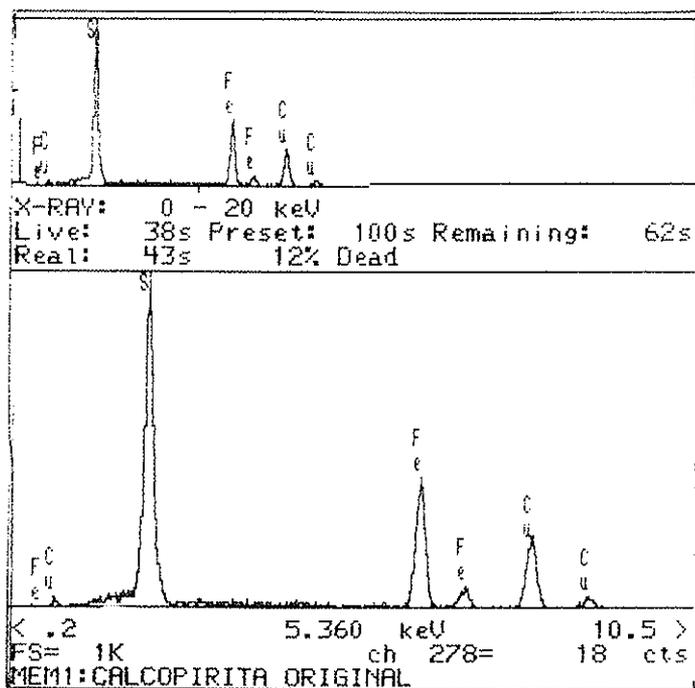


Fig. 110. Espectro EDS de los granos de calcopirita

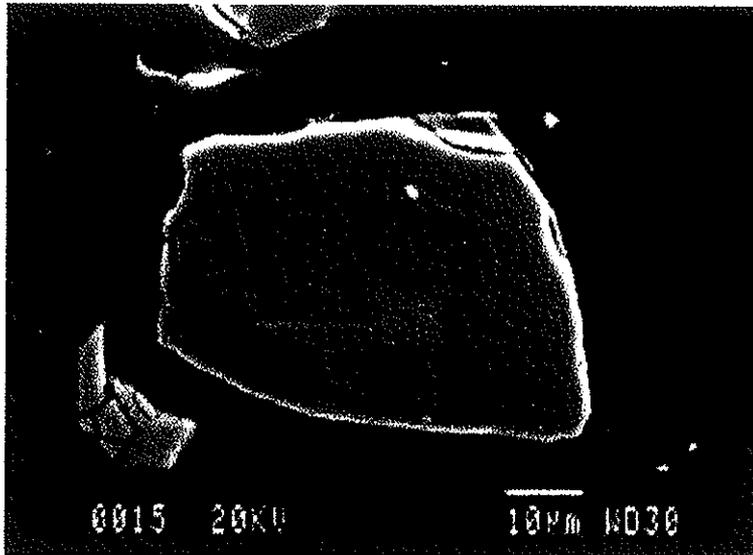


Fig. 111. Detalle de un grano de pirita

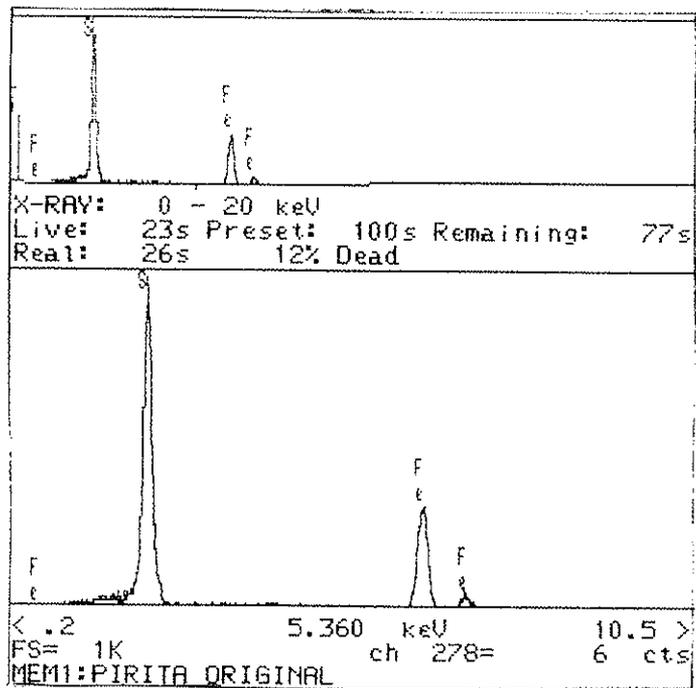


Fig. 112. Espectro EDS del grano de pirita

#### 4.9.2. Selección del medio

Se consideró un medio en el cual la enargita pudiera ser selectiva frente la calcopirita. En medios ácidos esta selectividad no es posible porque se produce la lixiviación de la calcopirita, como recientemente Havlik et al <sup>(17,18,19)</sup> han demostrado. Por tanto, se optó por un medio alcalino (hidróxido sódico). Una de las ventajas de trabajar en medio alcalino sería la pasivación superficial de la calcopirita y la disolución del arsénico presente en la enargita según la reacción:



Donde el arsénico pasaría a la solución en forma de  $\text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})$  y el sólido retendría el cobre; de manera que el concentrado de calcopirita que contiene enargita quedaría desarsenificado. Posteriormente el arsénico de la solución se precipitaría e inertizaría.

#### 4.9.3. Lixiviación de enargita y calcopirita con $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{OH}^-$

Las condiciones experimentales en la lixiviación de la enargita fueron las siguientes:

Masa de enargita: 2g/10g

Volumen de reacción: 300cm<sup>3</sup>

Concentración inicial NaOH: 0,1M, 1M

Concentración inicial NaCl: 0,5M

Temperatura: 20°C

Velocidad de agitación: 700 min<sup>-1</sup>

Caudal del gas: 21,5 l/h

Experimento con  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ :  $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$

Experimento con  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{OH}^-$ :  $P_{\text{O}_3}=0,041-0,048\text{ atm}$

$P_{\text{O}_2}=0,95-0,96\text{ atm}$

Con la finalidad de estudiar la selectividad del ataque del ozono, se realizó primeramente la lixiviación de enargita en medio NaOH 0,1M y posteriormente, en idénticas condiciones, se procedió a la lixiviación de la calcopirita.

La evolución de las concentraciones de arsénico y de azufre - procedentes de la enargita - con el tiempo, juntamente con las fracciones reaccionadas de arsénico y azufre obtenidas, se dan en la tabla 40. En el caso de la calcopirita la evolución de la concentración de azufre, así como la fracción reaccionada con el tiempo se incluyen en la tabla 41.

Tabla 40. Resultados de la lixiviación de la enargita, con NaOH 0,1M (20°C, 700min<sup>-1</sup>, 2g de enargita)

tiempo (min)	As(g/l)	X <sub>As</sub>	S(g/l)	X <sub>S</sub>
15	0,014	0,013	0,028	0,013
30	0,025	0,022	0,044	0,020
45	0,027	0,024	0,047	0,022
60	0,035	0,031	0,061	0,028
75	0,041	0,036	0,072	0,033
90	0,048	0,043	0,084	0,039

X<sub>As</sub> y X<sub>S</sub>= Fracción reaccionada de arsénico y azufre respectivamente

(dX<sub>As</sub>/dt= 4\*10<sup>-4</sup>min<sup>-1</sup>) (dX<sub>S</sub>/dt=3\*10<sup>-4</sup>min<sup>-1</sup>) (dX<sub>Enargita</sub>/dt=3,5\*10<sup>-4</sup>min<sup>-1</sup>)

Tabla 41. Resultados de la lixiviación de la calcopirita, con NaOH 0,1M (20°C, 700min<sup>-1</sup>, 2g de enargita)

tiempo(min)	S(g/l)	X <sub>S</sub>
15	0,013	5,7*10 <sup>-3</sup>
30	0,014	5,9*10 <sup>-3</sup>
45	0,017	7,2*10 <sup>-3</sup>
60	0,020	8,8*10 <sup>-3</sup>
75	0,025	10,6*10 <sup>-3</sup>
90	0,030	13,0*10 <sup>-3</sup>

(dX<sub>S</sub>/dt=10<sup>-4</sup>min<sup>-1</sup>)

La lixiviación de la enargita sigue la estequiometría de la fase sólida, como se deduce de la comparación de los valores de las fracciones reaccionadas de arsénico y azufre (tabla 40), apareciendo  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en solución, de acuerdo con la reacción [73].

La lixiviación de la enargita por parte del ozono tiene lugar de forma muy lenta, disolviéndose únicamente un 4% -de los 2g iniciales introducidos en el reactor- en un tiempo de 90 minutos. En el caso de la calcopirita el ataque es todavía más lento, siendo la extracción del orden del 1,3% en el mismo intervalo de tiempo. Per tanto, se confirma la selectividad en el ataque de enargita frente a calcopirita, la primera se lixivía a velocidades  $\sim 4$  veces más rápidas (Fig. 113).

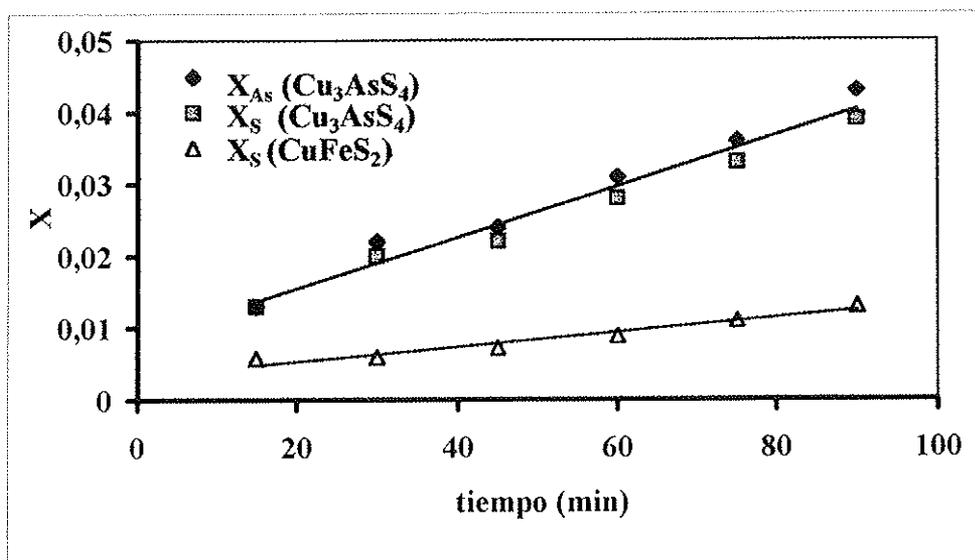


Fig. 113. Resultados de la lixiviación comparada de enargita y calcopirita con  $\text{O}_3$  en medio  $\text{NaOH}$  0,1M ( $20^\circ\text{C}$ ,  $700\text{min}^{-1}$ , 2g de enargita)

Con el fin de estudiar el efecto de los iones  $\text{OH}^-$  y de los iones  $\text{Cl}^-$  en la lixiviación de enargita, se repitió el experimento anterior con  $\text{NaOH}$  1M y con  $\text{NaOH}$  1M /  $\text{NaCl}$  0,5M. En este caso se incrementó a 20 g la cantidad de enargita introducida en el reactor. Las fracciones reaccionadas obtenidas se incluyen en las tablas 42 y 43.

Tabla 42. Resultados de la lixiviación de la enargita, con NaOH 1M (20°C, 700min<sup>-1</sup>, 10g de enargita, 300cm<sup>3</sup>, q=21,5l/h )

tiempo(min)	As(g/l)	X <sub>As</sub>	moles enarg.	S(g/l)	X <sub>S</sub>	moles enarg.
15	0,015	2,6*10 <sup>-3</sup>	0,58*10 <sup>-4</sup>	0,024	2,3*10 <sup>-3</sup>	0,57*10 <sup>-4</sup>
30	0,026	4,6*10 <sup>-3</sup>	1,05*10 <sup>-4</sup>	0,047	4,3*10 <sup>-3</sup>	1,09*10 <sup>-4</sup>
45	0,036	6,4*10 <sup>-3</sup>	1,5*10 <sup>-4</sup>	0,070	6,5*10 <sup>-3</sup>	1,65*10 <sup>-4</sup>
60	0,050	8,8*10 <sup>-3</sup>	2,0*10 <sup>-4</sup>	0,086	7,9*10 <sup>-3</sup>	2,0*10 <sup>-4</sup>
75	0,056	9,9*10 <sup>-3</sup>	2,2*10 <sup>-4</sup>	0,101	9,3*10 <sup>-3</sup>	2,36*10 <sup>-4</sup>
90	0,064	11,3*10 <sup>-3</sup>	2,6*10 <sup>-4</sup>	0,110	10,1*10 <sup>-3</sup>	2,58*10 <sup>-4</sup>

$dX_{As}/dt = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$    
 $dX_S/dt = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$    
 $d(\text{moles enargita})/dt = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ moles min}^{-1}$   
 $dX_{\text{Enargita}}/dt = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

Tabla 43. Resultados de la lixiviación de la enargita, con NaOH 1M / NaCl 0,5M (20°C, 700min<sup>-1</sup>, 10g de enargita, 300cm<sup>3</sup>, q=21,5l/h )

tiempo(min)	As(g/l)	X <sub>As</sub>	moles enargita
15	.....	.....	.....
30	.....	.....	.....
45	0,039	7,0*10 <sup>-3</sup>	1,6*10 <sup>-4</sup>
60	.....	.....	.....
75	.....	.....	.....
90	0,067	11,8*10 <sup>-3</sup>	2,7*10 <sup>-4</sup>

$dX_{\text{Enargita}}/dt = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

La velocidad de lixiviación de enargita disminuye al aumentar la concentración de OH<sup>-</sup>. En medios NaOH 0,1M la velocidad de reacción del concentrado -  $dX_{\text{Enargita}}/dt$  - es de  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  (tabla 40), mientras que para NaOH 1M y NaOH 0,1M / NaCl 0,5M disminuyen a  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  y  $1,07 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  respectivamente. Esta diferencia de velocidades se aprecia de forma muy clara en la Fig. 114.

La velocidad de lixiviación de la enargita en medios  $O_3/O_2/OH^-$  no se ve significativamente afectada por la presencia de altas concentraciones de cloruros (0,5M NaCl), tal y como se puede comprobar en la Fig. 114.

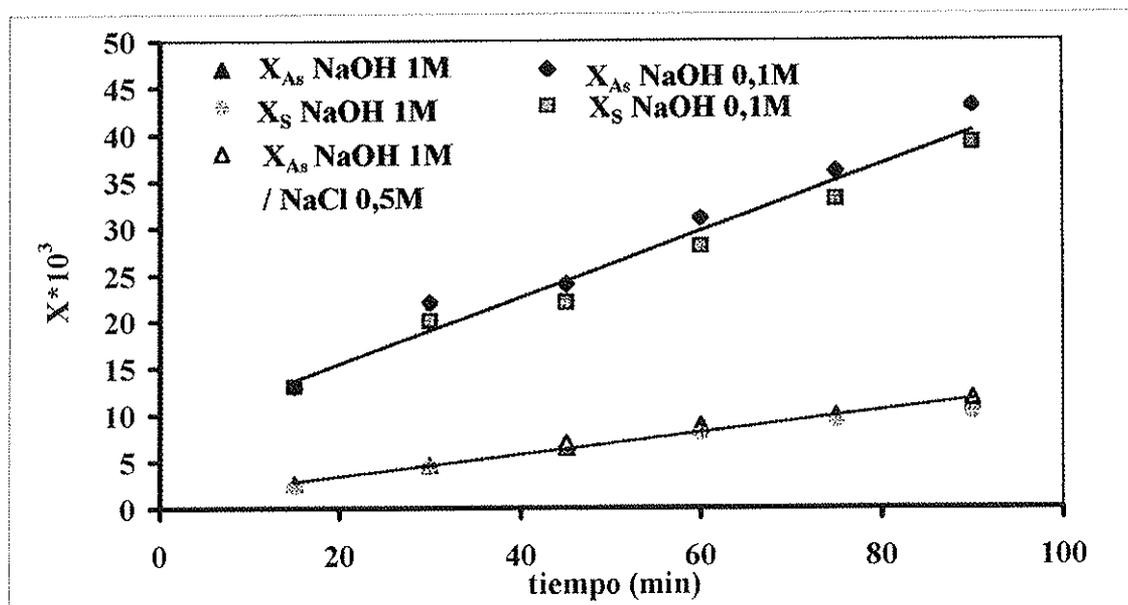


Fig. 114. Resultados de la lixiviación de enargita con  $O_3$  en medio NaOH 0,1M, NaOH 1M y en NaOH 1M / NaCl 0,5M ( $20^\circ C$ ,  $700 \text{ min}^{-1}$ , 10g de enargita)

La lixiviación de la enargita es de tipo lineal. No aparecen en superficie capas de óxido de cobre (Figs. 115, 116 y 117). En consecuencia, en medios tan oxidantes como  $O_3/OH^-$ , los posibles óxidos de  $Cu^{II}$  pasan a la solución en forma de iones cuprato ( $CuO_2^-$ ), donde el cobre se encuentra en estado +3. El color violáceo observado en las soluciones de lixiviación<sup>(39)</sup> es característico. Estas soluciones son inestables, y acaban por oxidar el agua y precipitan el cobre en forma de  $Cu(OH)_2$  amorfo. El espectro de difracción confirma la ausencia de fases cristalinas diferentes de la enargita en los residuos de lixiviación (Figs. 106 b, c y d).

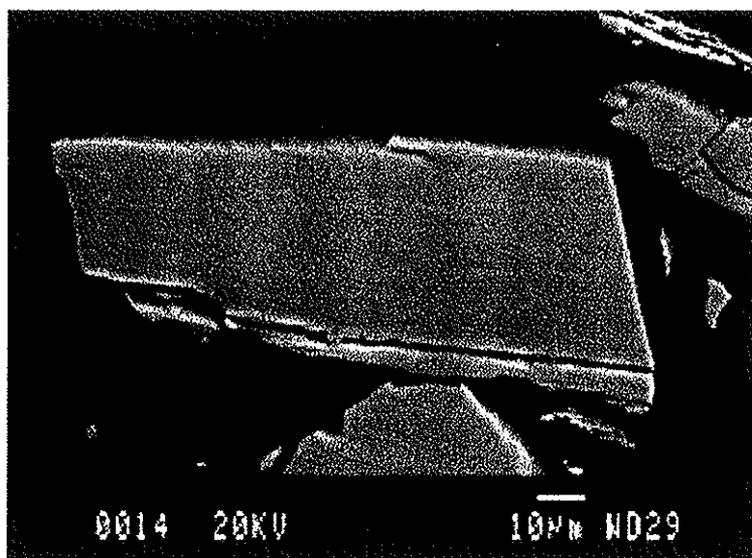


Fig. 115. Residuo del ataque de enargita en medio  $O_3/O_2/NaOH$  0,1M (SE)

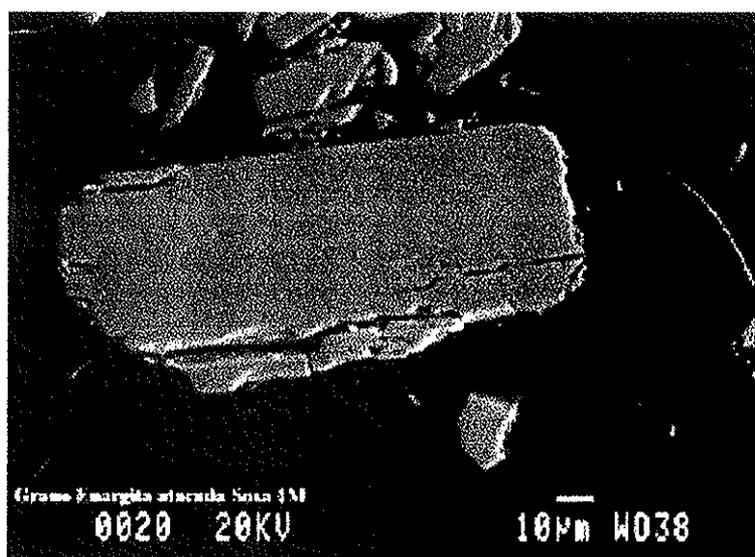
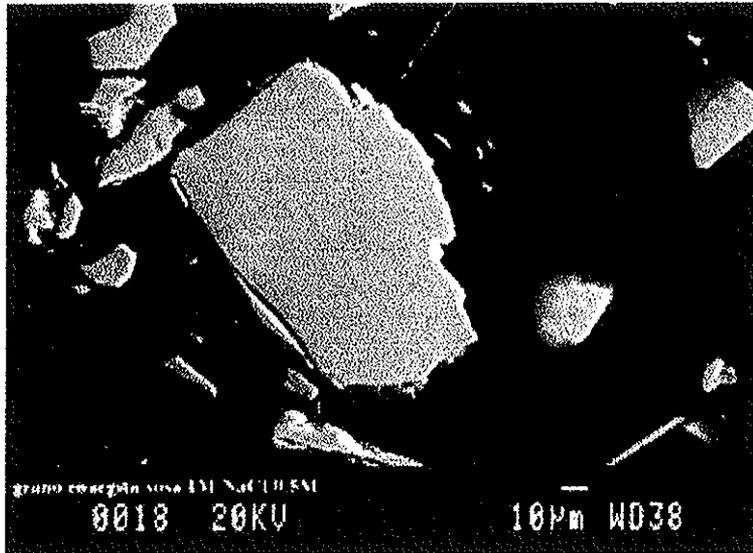


Fig. 116. Residuo del ataque de enargita en medio  $O_3/O_2/NaOH$  1M (SE)



**Fig. 117. Residuo del ataque de enargita en medio O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/ NaOH 0,1M / NaCl 0,5M (SE)**

#### 4.9.4. Consumo de ozono

Con el fin de conocer el consumo de ozono de la reacción de la enargita, se determinaron los moles de ozono absorbidos en función del tiempo, mediante la diferencia entre los moles de ozono inyectados (tabla 2) y los residuales (tabla 44) (Fig. 118).

Tabla 44. Determinación del consumo de ozono (20°C,  $P_{O_3} = 0,048 \text{ atm}$ ,  $q = 21,5 \text{ l/h}$ )

tiempo(min)	cm <sup>3</sup> muestra	cm <sup>3</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,1M	moles O <sub>3</sub> residuales
15	5	2,15 <sup>1</sup>	6,45*10 <sup>-3</sup>
30	5	4,2 <sup>1</sup>	12,6*10 <sup>-3</sup>
30	5	4,4 <sup>2</sup>	13,2*10 <sup>-3</sup>
45	5	6,5 <sup>1</sup>	19,5*10 <sup>-3</sup>
45	5	7,0 <sup>2</sup>	21*10 <sup>-3</sup>
60	5	8,45 <sup>1</sup>	25,4*10 <sup>-3</sup>
60	5	7,8 <sup>2</sup>	26,1*10 <sup>-3</sup>

$dN_{O_3} \text{ residuales}/dt = 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ moles/min}$

$dN_{O_3} \text{ inyectados}/dt = 5,40 \cdot 10^{-4} \text{ moles/min}$  (tabla 2)

$dN_{O_3} \text{ consumidos}/dt = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{ moles/min}$

<sup>1</sup> medio NaOH 1M                      <sup>2</sup> medio NaOH 1M / NaCl 0,5M

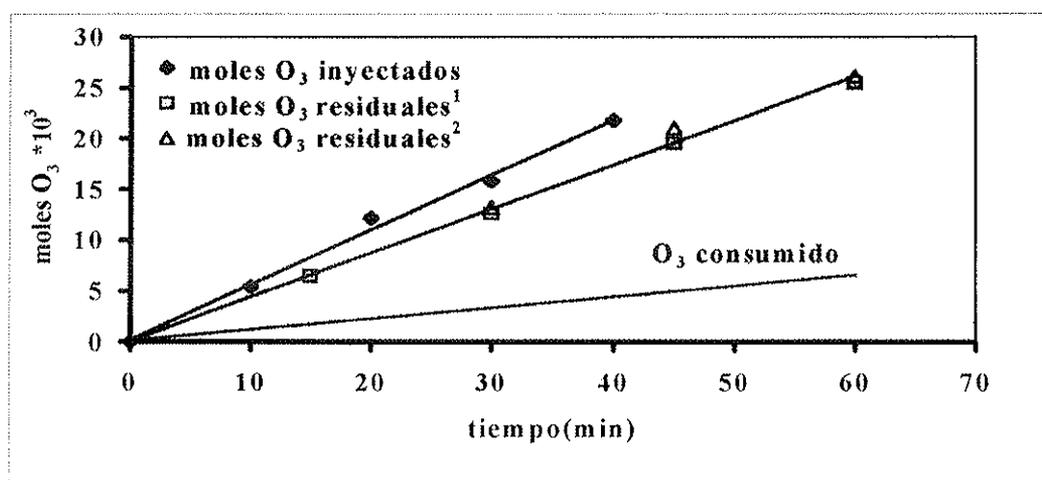
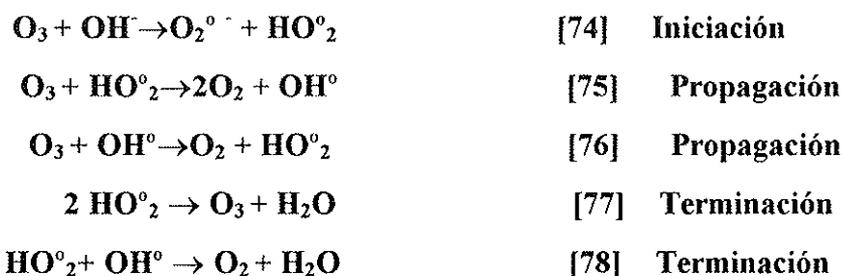


Fig. 118. Determinación del consumo de ozono en la lixiviación de enargita (20°C,  $P_{O_3} = 0,048 \text{ atm}$ ,  $q = 21,5 \text{ l/h}$ )

La relación de la velocidad de consumo de ozono ( $1,07 \cdot 10^{-4}$  moles  $\text{min}^{-1}$ ) y la velocidad de lixiviación de la enargita -  $2,7 \cdot 10^{-6}$  moles enargita  $\text{min}^{-1}$  (tablas 42 y 43) - es de 40 moles  $\text{O}_3$ /moles de enargita atacada. Este valor es más del doble del previsto según la estequiometría de la reacción [73], esto indica que en medio alcalino existen procesos paralelos de consumo de ozono y por tanto este descompone.

La descomposición del ozono en medios alcalinos es un proceso conocido<sup>(40, 41)</sup>. Se trata de un mecanismo en cadena en el que pueden existir múltiples reacciones, especialmente en presencia de impurezas, y donde un intermedio importante es el radical  $\text{OH}^\circ$ . Entre otras reacciones, se producen:



La lixiviación de enargita con  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{OH}^-$  por vía directa o quizás vía  $\text{OH}^\circ$ , se produce, pero desafortunadamente, la velocidad de lixiviación no es de orden de magnitud superior a la velocidad de descomposición del ozono, sino que tiene lugar a velocidades comparables.

Con el propósito de confirmar que la descomposición de  $\text{O}_3$  se produce en los medios utilizados, se probó de medir la concentración de oxidante [ $\text{O}_3 + \text{OH}^\circ$ ] del medio de la misma manera que se utilizó para la medida de  $\text{O}_3$  en medio ácido o en agua. Los resultados indican que la concentración registrada es muy baja (<5ppm) en contraste con la alta solubilidad (~ 30 ppm) y estabilidad de las soluciones de  $\text{O}_3$  en medio ácido.

Por este motivo, se ha renunciado a continuar investigando la lixiviación de enargita en medio alcalino, ya que no se cree que pueda tener aplicabilidad técnica debido al elevado consumo de  $\text{O}_3$ .

## 4.10. LIXIVIACIÓN DE ARSENIUROS DE COBALTO Y NÍQUEL

### 4.10.1. Materias Primas

Se han utilizado muestras de skutterudita,  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_3$ , procedentes de la mina de Bou-Azzer (Atlas, Marruecos). Se trata de uno de los arseniuros de cobalto y níquel más abundantes y representativos.

Se prepararon dos tipos de muestras:

a) Un concentrado multipartícula  $a < 100\mu\text{m}$  que presenta un  $d_{50} = 60\mu\text{m}$ .

Este concentrado se ha utilizado en experimentos previos y para la determinación de velocidades relativas.

b) Un concentrado de tamaño acotado entre  $40\text{-}75\mu\text{m}$ . ( $\bar{x} = 29 \pm 9\mu\text{m}$ ) para experimentos de velocidades específicas.

#### Caracterización de la skutterudita

##### 1. Composición química

Se ha determinado la composición química resultando; As: 79,3%, Co: 13,3%, Ni: 5,4%, Fe: 1,99% lo que corresponde a un fórmula del tipo  $(\text{Co}_{0,64}\text{Ni}_{0,26}\text{Fe}_{0,1})\text{As}_3$ .

##### 2. Distribución granulométrica

La distribución granulométrica se determinó por tamizado por vía seca. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 45 y la fig.119.

Tabla 45. Distribución granulométrica de la muestra de skutterudita

d(μm)	Fracción másica	F(d)	$\bar{f}(d) (\mu\text{m})^{-1}$
90-100	0,203	1	2,03*10 <sup>-2</sup>
80-90	0,121	0,798	1,21*10 <sup>-2</sup>
75-80	0,084	0,677	1,68*10 <sup>-2</sup>
53-75	0,140	0,593	0,64*10 <sup>-2</sup>
40-53	0,150	0,453	1,15*10 <sup>-2</sup>
25-40	0,164	0,303	1,09*10 <sup>-2</sup>
20-25	0,067	0,139	1,34*10 <sup>-2</sup>
<20	0,072	0,072	0,36*10 <sup>-2</sup>

F(d)= Función de distribución  
f(d)= función de densidad ( $\Delta F(d) / \Delta(d)$ )

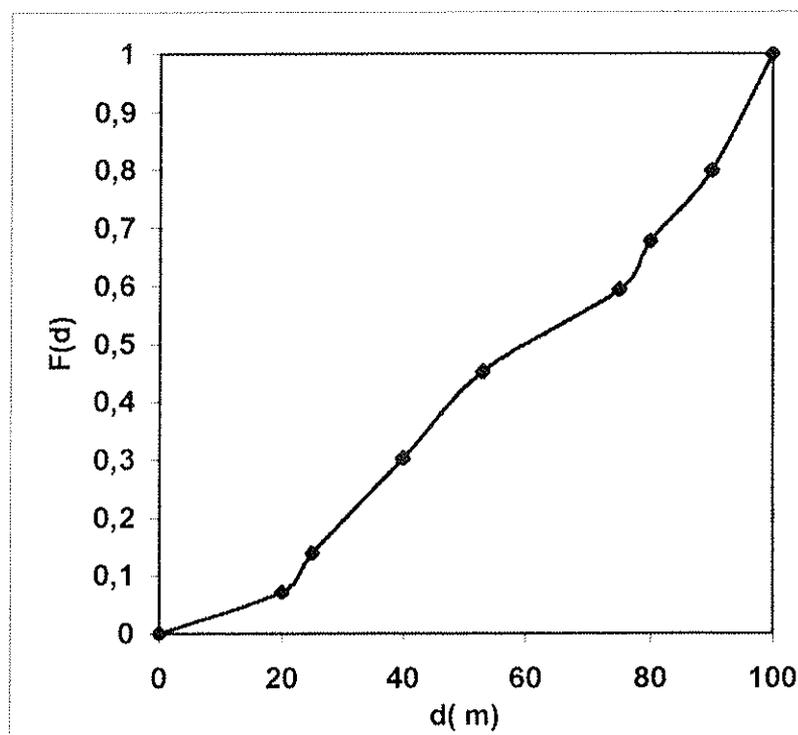


Figura 119. Distribución granulométrica de la skutterudita.

## **2. Examen por SEM/EDS**

La Fig. 120 muestra una imagen general del concentrado. La Fig. 121 muestra un detalle de las partículas. El espectro EDS confirma la presencia de As, Co, Ni y pequeñas cantidades de hierro (Fig. 122)

No se han detectado otros minerales metálicos ni en forma de granos aislados ni como inclusiones.

## **3. Análisis por D.R.X.**

La Fig. 123, muestra el espectro obtenido. Puede observarse que se trata de una muestra mineralógicamente muy pura.

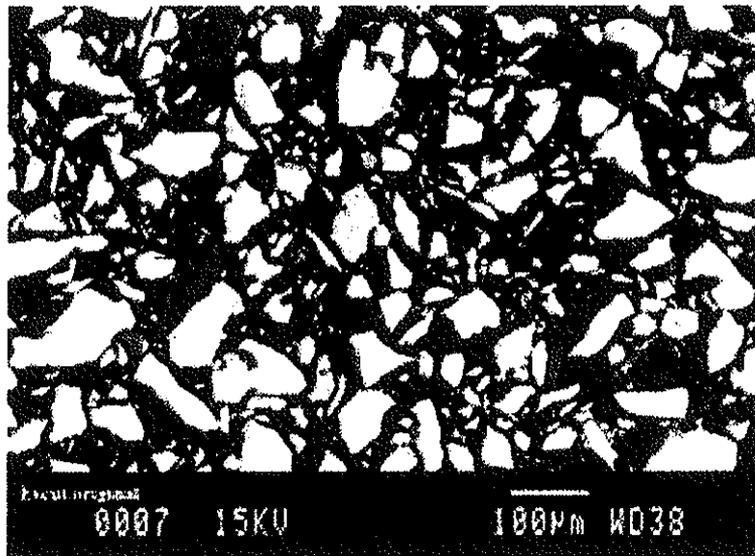


Figura 120. Imagen del concentrado de skutterudita (SEM).

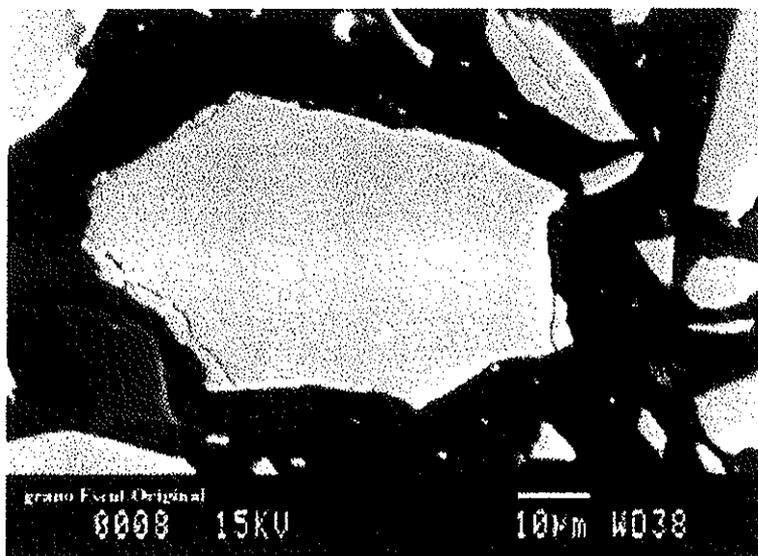


Fig. 121. Detalle de una partícula de skutterudita (SEM).

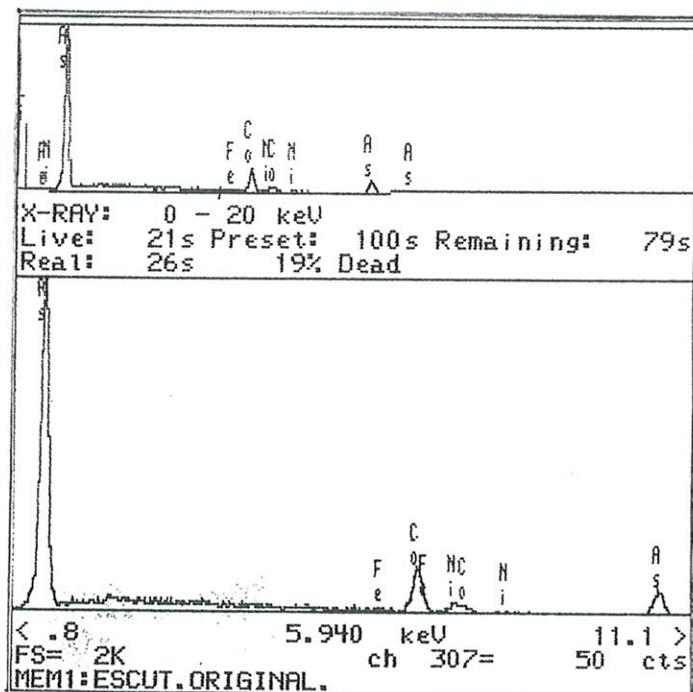


Fig.122 . Espectro EDS de un grano de skutterudita.

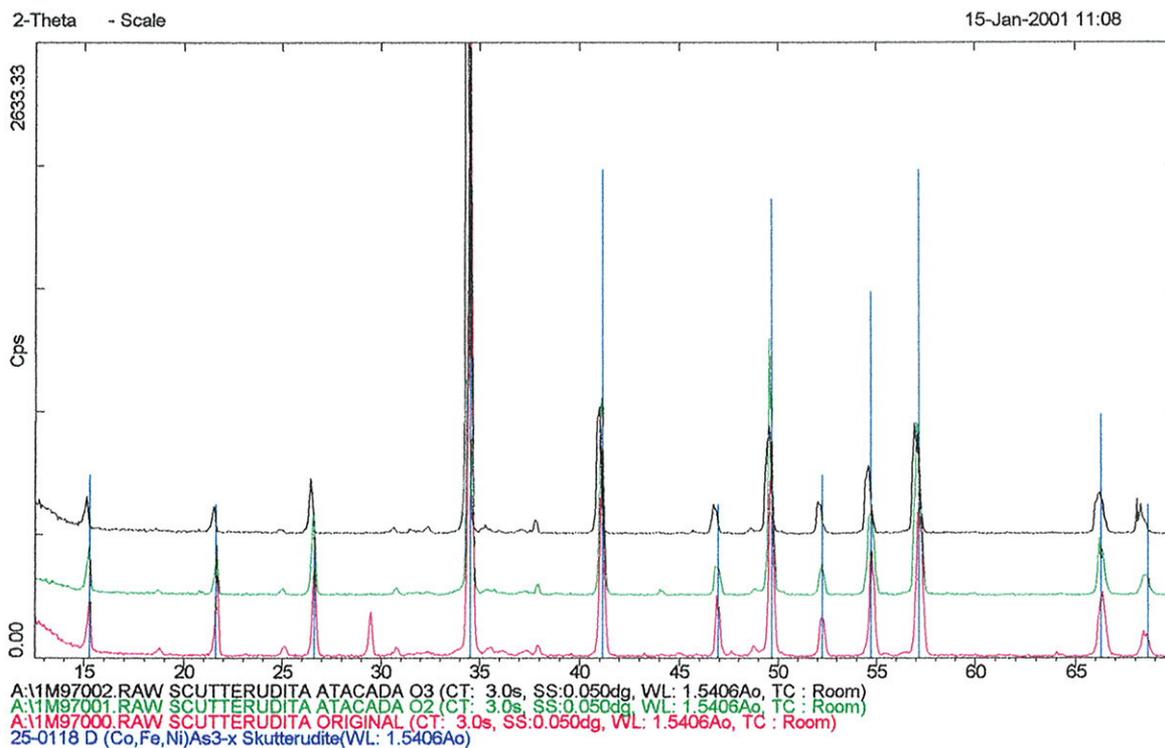


Fig.123. Espectros de difracción.

a) Skutterudita original.

b) Residuo del ataque en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0,25M.

c) Residuo del ataque en medio  $O_2/H_2SO_4$  0,25M.

#### 4.10.2. Selección del medio

El medio seleccionado ha sido el sistema  $O_2/O_3/H_2SO_4$ , ya que el objetivo es la solubilización de los componentes de la skutterudita. Ello permitiría la separación posterior del cobalto y el níquel de la solución y la precipitación final de arsénico en forma de un producto estable.

#### 4.10.3. Lixiviación de skutterudita con $O_2/O_3/H_2SO_4$ y $O_2/H_2SO_4$

Se ha estudiado la lixiviación de la skutterudita en las siguientes condiciones experimentales:

Masa de skutterudita: 10g

Volumen de reacción:  $300\text{cm}^3$

Concentración inicial de  $H_2SO_4$ : 0,25M

Temperatura:  $20^\circ\text{C}$

Velocidad de agitación:  $700\text{ min}^{-1}$

Caudal del gas: 21,5 l/h

Experimento con  $O_2/H_2SO_4$ :  $P_{O_2} = 1\text{atm}$

Experimento con  $O_2/O_3/H_2SO_4$ :  $P_{O_2} = 0,95-0,96\text{atm}$

$P_{O_3} = 0,041-0,048\text{atm}$

La evolución de la concentración de arsénico, cobalto, níquel y hierro con el tiempo se dan en las tablas 46, 47 y en las figuras 124, 125.

Tabla 46. Resultados de la lixiviación de la skutterudita con  $O_2/H_2SO_4$  0,25M

t(min)	g/l				mol/l			
	As	Co	Ni	Fe	As	Co	Ni	Fe
15	0,34	0,06	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
30	0,54	0,10	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$
45	0,73	0,13	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
60	0,92	0,16	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
75	1,13	0,20	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$15 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
90	1,30	0,23	0,1	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$17 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$
d[As]/dt= $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol As/l min				d[Co]/dt= $3,8 \cdot 10^{-5}$ mol Co/l min				
d[Ni]/dt= $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol Ni/l min				d[Fe]/dt= $5,1 \cdot 10^{-6}$ mol Fe/l min				

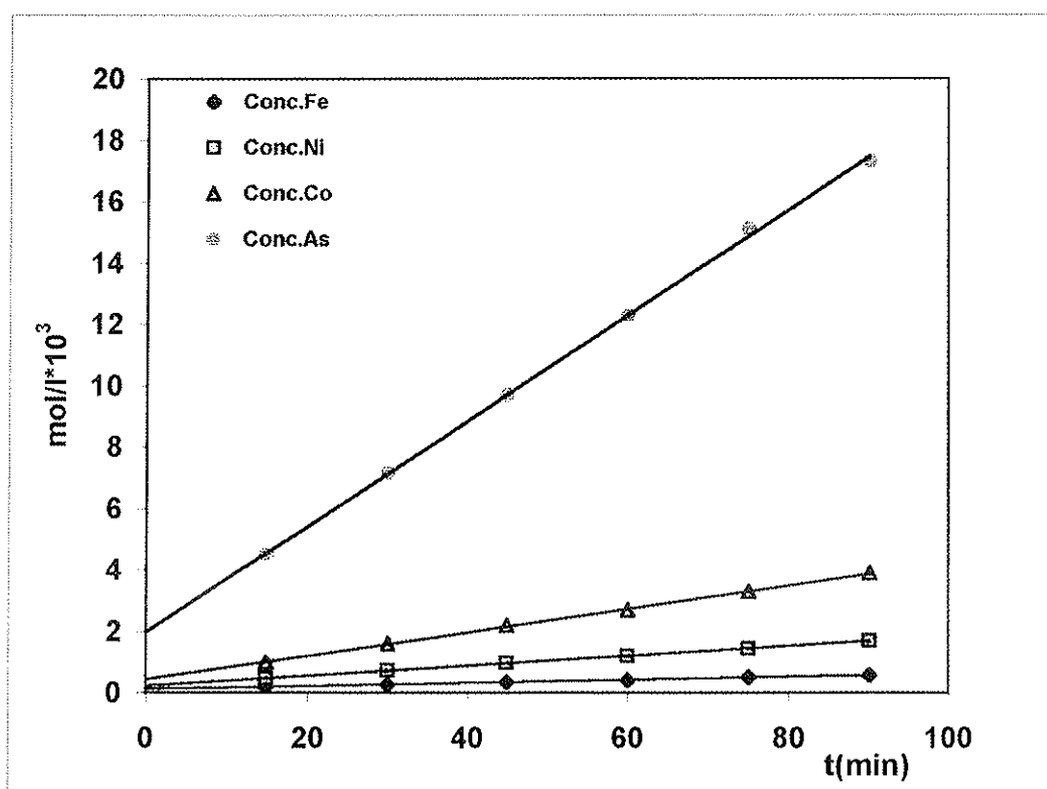
Figura 124. Concentración de arsénico, cobalto, níquel y hierro durante la lixiviación del polvo de skutterudita en medio  $O_2/H_2SO_4$ .

Tabla 47. Resultados de la lixiviación de la skutterudita en polvo con  $O_2/O_3/H_2SO_4$  0,25M.

t(min)	g/l				mol/l			
	As	Co	Ni	Fe	As	Co	Ni	Fe
15	0,49	0,09	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$
30	0,81	0,14	$6 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
45	1,16	0,21	$9 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$16 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$
60	1,45	0,26	0,10	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$19 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$
75	1,79	0,31	0,13	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$24 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
90	2,09	0,37	0,15	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$28 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$

$d[As]/dt = 2,9 \cdot 10^{-4}$  mol As/l min       $d[Co]/dt = 6,4 \cdot 10^{-5}$  mol Co/l min  
 $d[Ni]/dt = 2,5 \cdot 10^{-5}$  mol Ni/l min       $d[Fe]/dt = 8,9 \cdot 10^{-6}$  mol Fe/l min

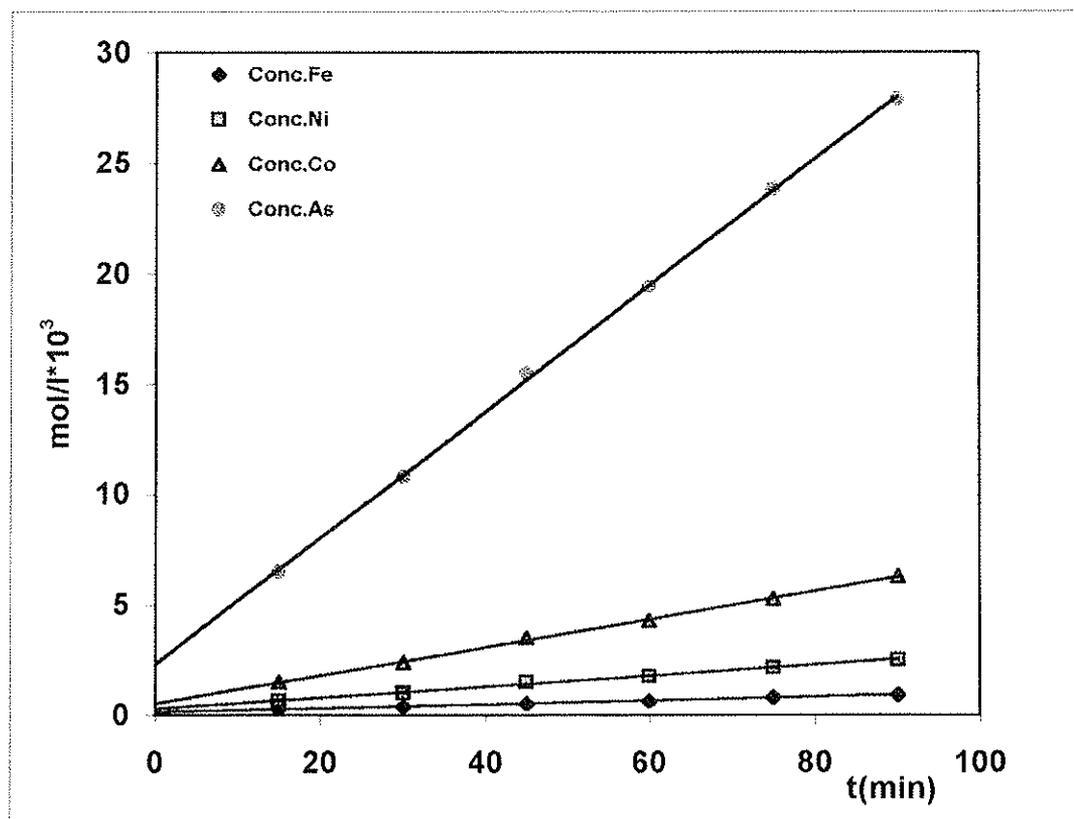


Figura 125. Concentración de arsénico, cobalto, níquel y hierro durante la lixiviación del polvo de skutterudita en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$ .

Para el medio O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

$$\frac{d[\text{As}]/dt}{d[\text{Co}]/dt + d[\text{Ni}]/dt + d[\text{Fe}]/dt}$$

$$(1,7 \cdot 10^{-4}) / (3,8 \cdot 10^{-5} + 1,6 \cdot 10^{-5} + 5,1 \cdot 10^{-6}) = 2,87$$

Para el medio O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

$$\frac{d[\text{As}]/dt}{d[\text{Co}]/dt + d[\text{Ni}]/dt + d[\text{Fe}]/dt}$$

$$(2,9 \cdot 10^{-4}) / (6,4 \cdot 10^{-5} + 2,5 \cdot 10^{-5} + 8,9 \cdot 10^{-6}) = 2,96$$

En ambos casos la relación es ~3. Teniendo en cuenta la fórmula deducida de su composición (apartado 4.10.1), se concluye que la skutterudita se disuelve de acuerdo con la misma. No hay ataque preferente de ningún elemento.

El examen por SEM/EDS de los correspondientes residuos (Figs. 126, 127, 128 y 129), confirman lo anterior. No se observan ataque preferentes ni productos sólidos de reacción.

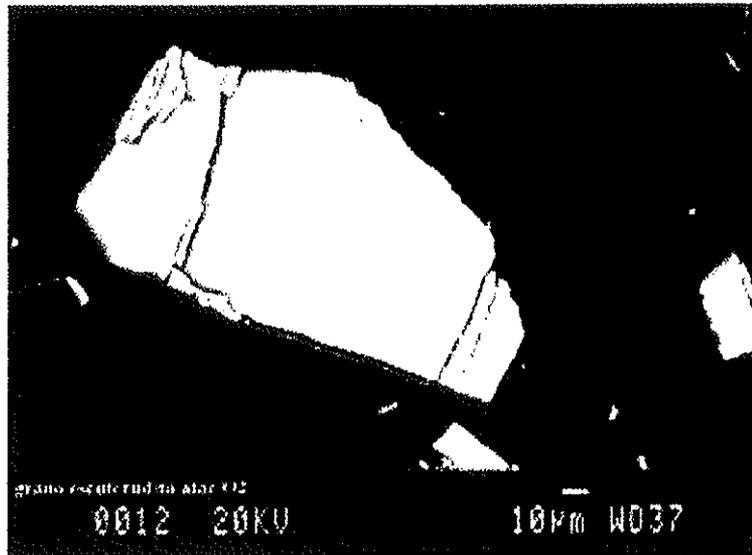


Fig.126. Grano de skutterudita atacado con  $O_2/H_2SO_4$

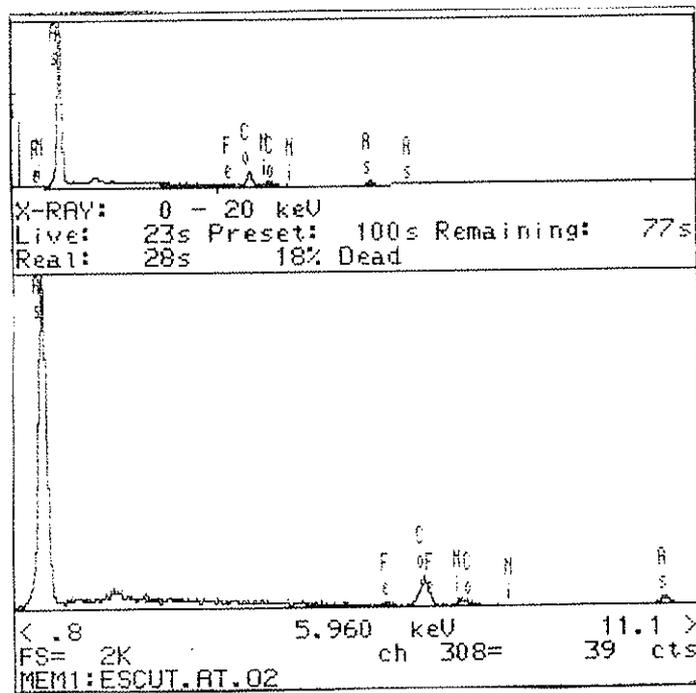


Fig.127. Espectro EDS de un grano de Skutterudita atacado con  $O_2/H_2SO_4$



Fig.128. Granos de skutterudita atacados con  $O_2/O_3/H_2SO_4$

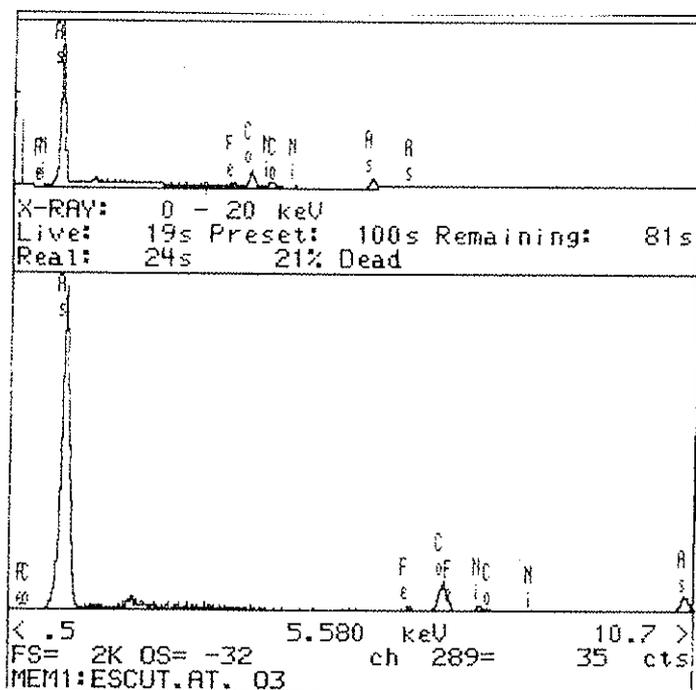


Fig.129. Espectro EDS de un grano de skutterudita atacado con  $O_2/O_3/H_2SO_4$

#### 4.10.4. Modelo de lixiviación

La tabla da las fracciones convertidas de skutterudita en medios  $O_2/H_2SO_4$  y  $O_3/O_2/H_2SO_4$ . Estos datos se han calculado a partir de la concentración de cobalto obtenida en función del tiempo (Tabla 48), el volumen de solución ( $300\text{cm}^3$ ), el peso de concentrado utilizado (10g) y su contenido en cobalto (13,3%).

Tabla 48. Fracción convertida de skutterudita.

T(min)	$X_{\text{skutt}}(O_2/H_2SO_4)$	$X_{\text{skutt}}(O_2/O_3/H_2SO_4)$
15	0,013	0,020
30	0,021	0,032
45	0,029	0,047
60	0,036	0,058
75	0,044	0,071
90	0,051	0,084
$dX_{\text{skutt}}(O_2/H_2SO_4)/dt = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ $dX_{\text{skutt}}(O_2/O_3/H_2SO_4)/dt = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$		

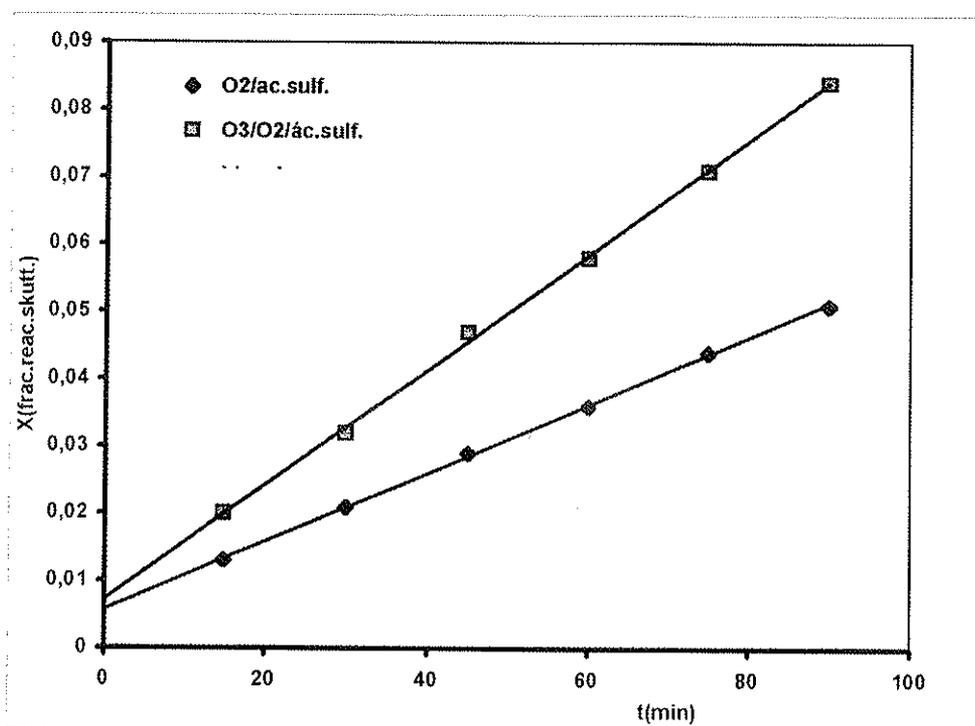
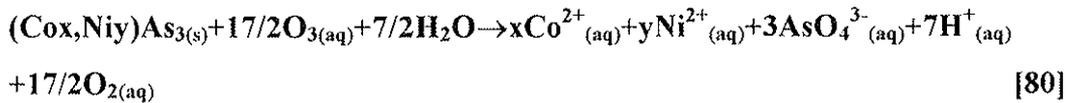
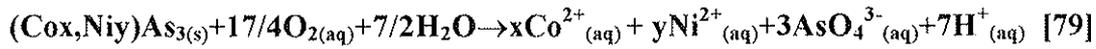


Fig.130. Fracción reaccionada de skutterudita en función del tiempo, en medios  $O_2/H_2SO_4$  y  $O_3/O_2/H_2SO_4$

En la formulación del modelo, se parte de que la lixiviación tiene lugar, análogamente, a través de las siguientes reacciones en paralelo:



Si el control es por transporte del oxígeno y del ozono en fase líquida, se tiene:

$$\text{NO}_2 = 17/4 N_{\text{skutt}} \quad [81]$$

$$\text{NO}_3 = 17/2 N_{\text{skutt}} \quad [82]$$

$$-1/A (dN_{\text{skutt}}/dt)_{\text{O}_2} = 4/17 D_{\text{O}_2}/\delta [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [83]$$

$$-1/A (dN_{\text{skutt}}/dt)_{\text{O}_3} = 2/17 D_{\text{O}_3}/\delta [\text{O}_3]_{\text{sat}} \quad [84]$$

$$(dN_{\text{skutt}}/dt)_{\text{O}_3, \text{O}_2} / (dN_{\text{skutt}}/dt)_{\text{O}_2} = (1 + D_{\text{O}_3} [\text{O}_3]_{\text{sat}}) / (2D_{\text{O}_2} [\text{O}_2]_{\text{sat}}) \quad [85]$$

Y como el número de moles de skutterudita que se disuelven es proporcional a la conversión:

$$(dX_{\text{skutt}}/dt)_{\text{O}_3, \text{O}_2} / (dX_{\text{skutt}}/dt)_{\text{O}_2} = (1 + D_{\text{O}_3} [\text{O}_3]_{\text{sat}}) / 2D_{\text{O}_2} [\text{O}_2]_{\text{sat}} \quad [86]$$

La relación experimental obtenida (tabla 48) es 1,66 que es relativamente próxima a 1,32 tomando los valores utilizados de  $D_{\text{O}_3}$ ,  $D_{\text{O}_2}$ ,  $[\text{O}_3]_{\text{sat}}$ ,  $[\text{O}_2]_{\text{sat}}$  (apartado 4.1.5. ).

#### 4.10.5. Velocidades específicas de lixiviación con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se ha determinado la velocidad específica de skutterudita con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a través de los datos de lixiviación de partículas en suspensión. Las condiciones experimentales han sido:

Masa de skutterudita: 4,6g

Tamaño de partícula: 40-75 μm

Volumen de reacción: 500cm<sup>3</sup>

P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 1,0atm

Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,25M

Velocidad de agitación: 900min<sup>-1</sup>

Caudal de oxígeno: 21,5 l/h

Los resultados experimentales se dan en la tabla 49 y la Fig. 131.

Tabla 49. Aplicación del modelo cinético de partículas cuasi esféricas para representar la fracción reaccionada de skutterudita en función del tiempo.

T(min)	Co(ppm)	X <sub>skutt</sub>	1-(1-X) <sup>1/3</sup>
15	4,00	3,3*10 <sup>-3</sup>	1,1*10 <sup>-3</sup>
33	8,5	7,4*10 <sup>-3</sup>	2,5*10 <sup>-3</sup>
45	9,9	8,6*10 <sup>-3</sup>	2,9*10 <sup>-3</sup>
60	13,5	1,2*10 <sup>-2</sup>	4,0*10 <sup>-3</sup>
90	21,0	1,8*10 <sup>-2</sup>	6,0*10 <sup>-3</sup>
120	29,7	2,6*10 <sup>-2</sup>	8,7*10 <sup>-3</sup>
150	42,6	3,7*10 <sup>-2</sup>	12,5*10 <sup>-3</sup>
180	50,3	4,4*10 <sup>-2</sup>	14,9*10 <sup>-3</sup>
$d(1-(1-X)^{1/3})/dt = 8,5*10^{-5} \text{ min}^{-1}$			

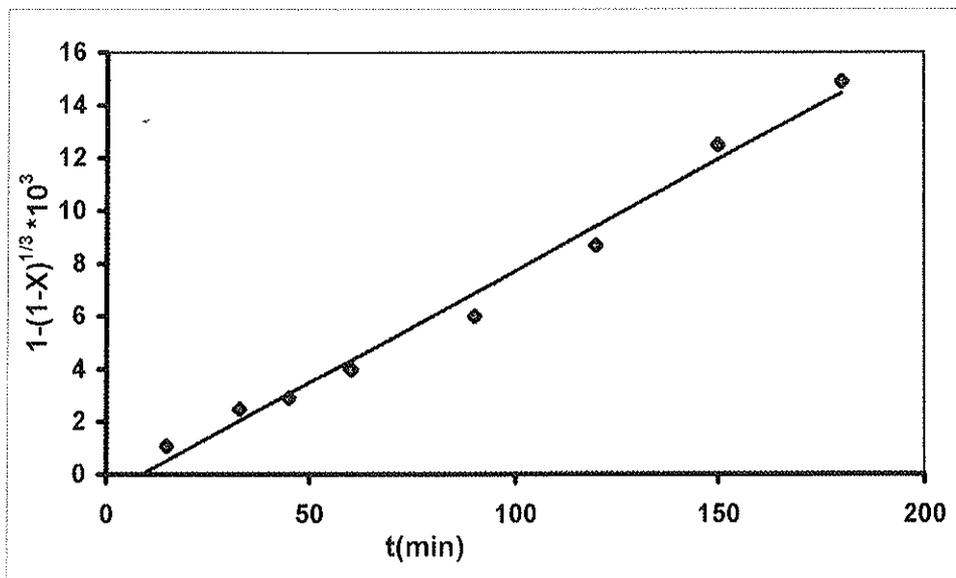


Fig.49. Aplicación del modelo cinético para partículas cuasiesféricas.

Se ha aplicado (Fig.49) el modelo de conversión de partículas cuasiesféricas<sup>(42)</sup>:

$$1-(1-X)^{1/3} = K_{\text{exp}} t \quad [87]$$

Donde para control por transporte,

$$K_{\text{exp}} = b K_t [O_2] / \rho_{\text{skutt}} r_0 \quad [88]$$

Siendo,

**X:** conversión de las partículas

**$K_{\text{exp}}$ :** constante experimental de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ )

**$K_t$ :** constante de transporte en las condiciones experimentales ( $\text{cm}/\text{min}$ )

**$[O_2]$ :** concentración de oxígeno en condiciones estacionarias ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

**$\rho_{\text{skutt}}$ :** densidad molar de la skutterudita ( $0,024 \text{ mol}/\text{cm}^3$ )

**$r_0$ :** radio de las partículas ( $0,0029 \text{ cm}$ )

Por otra parte, la velocidad específica es:

$$V(\text{mol skutt}/\text{cm}^2\text{min}) = K_{\text{exp}} \rho_{\text{skutt}} r_o = 5,5 * 10^{-9} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ min}$$

Este valor es claramente inferior al encontrado en este trabajo durante la lixiviación de metales como por ejemplo cobre ( $v \sim 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ min}$ ).

Ello es debido a que para disolver un mol de cobre sólo es necesario transferir 0,5 mol de  $\text{O}_2$  con lo cual la concentración de oxígeno en el líquido se mantiene próxima a saturación. Para disolver un mol de skutterudita se requiere transferir 4,25 moles de  $\text{O}_2$  con lo cual es posible que la concentración estacionaria de  $\text{O}_2$  sea en este caso, inferior a la de saturación.

Para comprobar este efecto, se han medido los potenciales de solución durante la lixiviación de la skutterudita y se han comparado con los potenciales de una solución saturada de oxígeno. Los datos se dan en la Fig.132.

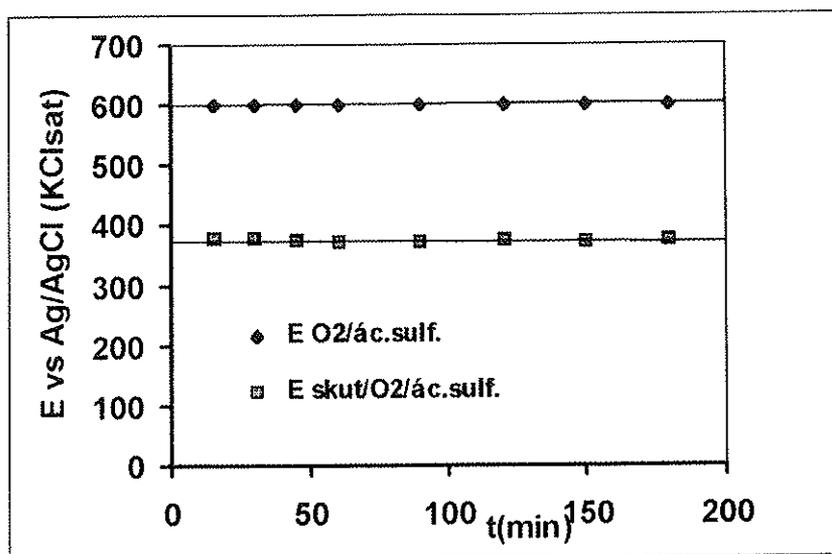


Fig.132. Potenciales de solución de :  $\text{O}_2$  saturado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M y potencial medido durante la lixiviación de skutterudita con  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M.

Durante la lixiviación de skutterudita, el potencial se mantiene prácticamente constante lo que indica que se alcanza un estado estacionario de la concentración de  $\text{O}_2$ . Sin embargo, el valor del potencial es muy inferior al potencial de oxígeno de saturación, lo que confirma el valor relativamente bajo de la velocidad específica.

Con objeto de confirmar el control por transporte, se ha investigado el efecto de la velocidad de agitación. Las condiciones experimentales han sido:

Masa de skutterudita: 4,8g

Tamaño de partícula: 0-40  $\mu\text{m}$

Volumen de reacción:  $500\text{cm}^3$

$P_{\text{O}_2}$ : 1,0 atm

Concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0,25M

Velocidad de agitación:  $300\text{min}^{-1}$  y  $900\text{min}^{-1}$

Caudal de oxígeno: 21,5 l/h

Los resultados obtenidos se dan en la tabla 50 y la Fig. 133, confirmándose este tipo de control.

Tabla 50. Efecto de la velocidad de agitación.

t(min)	$300\text{ min}^{-1}$		$900\text{ min}^{-1}$	
	Co(ppm)	$X_{\text{skutt}}$	Co(ppm)	$X_{\text{skutt}}$
15	23,0	0,018	29,8	0,023
30	25,6	0,020	36,0	0,028
45	38,2	0,030	64,0	0,050
60	47,9	0,038	82,5	0,065
90	65,5	0,051	141,9	0,111
120	85,6	0,067	185,1	0,145
150	122,7	0,096	250,1	0,196
180	137,0	0,107	277,6	0,217
$(dX_{\text{skutt}}/dt)_{300} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ $(dX_{\text{skutt}}/dt)_{900} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$				

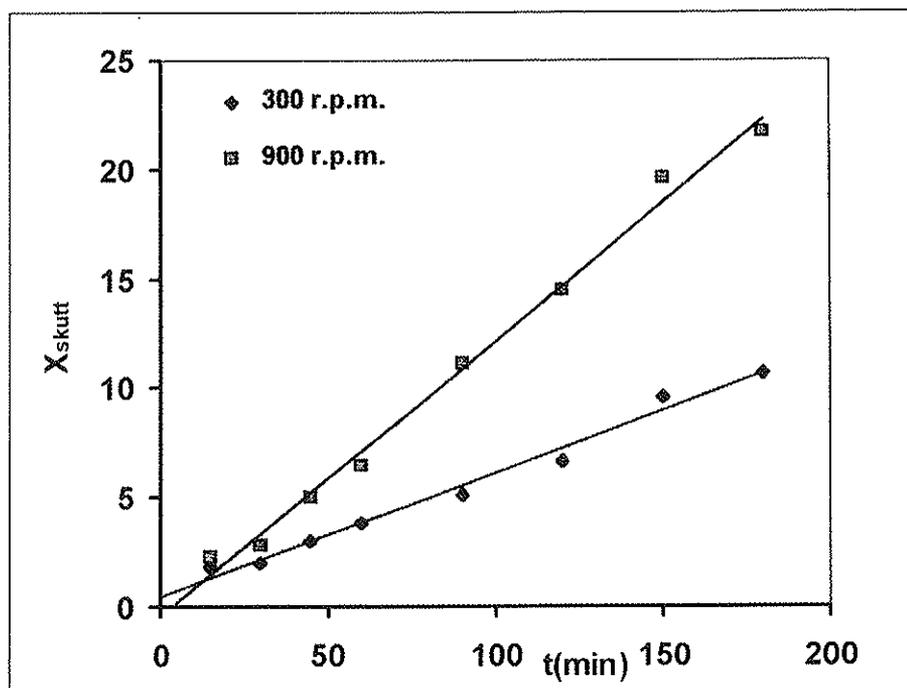
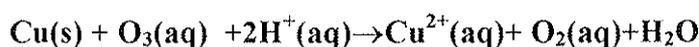
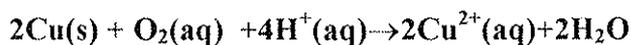


Fig.133. Efecto de la velocidad de agitación en la lixiviación de skutterudita con  $O_2/H_2SO_4$

## 5. CONCLUSIONES

### 5.1. LIXIVIACIÓN DE COBRE METÁLICO

1. La lixiviación de Cu con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  se verifica a través de las siguientes reacciones en paralelo:



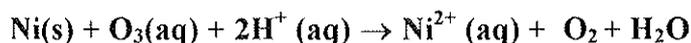
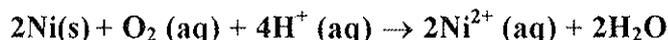
2. El control de ambas reacciones es por transferencia de masa en fase líquida, resultando un modelo cinético de lixiviación del tipo:

$$\frac{\left( \frac{d[Cu^{2+}]}{dt} \right)_{O_3/O_2}}{\left( \frac{d[Cu^{2+}]}{dt} \right)_{O_2}} = 1 + \frac{\frac{D_{O_3}}{\delta} [O_3]_{sat}}{2 \frac{D_{O_2}}{\delta} [O_2]_{sat}}$$

3. La velocidad de reacción en medios  $O_2/O_3(P_{O_3}=0,048 \text{ atm})/H_2SO_4$  se multiplica por un factor de 1,4 respecto a la lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$ .
4. Los coeficientes de transferencia del  $O_{2(aq)}$  durante la lixiviación de cobre con  $O_2/H_2SO_4$  en lámina suspendida y reactor agitado son  $\sim 10^{-3} \text{ cm/s}$  y dependen de la velocidad de agitación. La presión del  $O_2$  en el intervalo 0-1 atm no tiene influencia en el coeficiente.
5. La velocidad específica de lixiviación del cobre en medios  $O_2/H_2SO_4$  es proporcional a la  $P_{O_2}$  en el intervalo 0-1 atm. Para  $P_{O_2}=1 \text{ atm}$  la velocidad alcanza valores de  $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \text{ min}$  ( $\sim 250 \text{ gCu/m}^2 \text{ día}$ ), lo cual se considera técnicamente interesante para el reciclado de chatarras con alta superficie por unidad de masa.

## 5.2. LIXIVIACIÓN DEL NÍQUEL METÁLICO

1. Análogamente a lo observado con el cobre, la lixiviación del Ni con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  se verifica a través de las siguientes reacciones en paralelo:



La reacción



Ocurre también en paralelo pero para  $[H^+] \leq 0,25M$  ocurre a velocidades del orden de 10 veces más lentas que las anteriores.

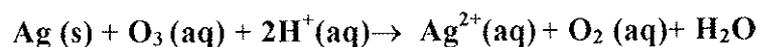
2. El control de las reacciones con  $O_3$  y  $O_2$  es también por transferencia de masa. La velocidad de reacción en medio  $O_2/O_3(P_{O_3}=0,048atm)/H_2SO_4$  se multiplican por un factor de 1,7 respecto a la lixiviación en medio  $O_2/H_2SO_4$ .
3. Los coeficientes de transferencia del  $O_2(aq)$  durante la lixiviación del níquel con  $O_2/H_2SO_4$ , también en láminas suspendidas y reactor agitado son  $\sim 10^{-3}$  cm/s y dependen de la velocidad de agitación. Los valores obtenidos son prácticamente idénticos a los del cobre.
4. La velocidad específica de la lixiviación del níquel en medios  $O_2/H_2SO_4$  es proporcional a la  $P_{O_2}$  en el intervalo 0-1atm. Para  $P_{O_2}=1atm$  la velocidad alcanza valores de  $3 \cdot 10^{-7}$  (mol/ cm<sup>2</sup> min), esto es valores similares a los del cobre.

### 5.3. LIXIVIACIÓN DE ALEACIONES COBRE/NÍQUEL

1. La lixiviación en medio  $O_2/H_2SO_4$  de aleaciones cobre/níquel ocurre sin formación de ataques preferentes, con paso simultáneo de Cu y Ni a la solución, de acuerdo con la composición de la aleación.
2. El proceso está también controlado por transporte de  $O_2$  en fase líquida. Los coeficientes de transferencia obtenidos ( $3,0 \cdot 10^4$  cm/s) con fragmentos metálicos en el fondo del reactor, son aproximadamente la mitad de los obtenidos para el Cu y Ni puros en lámina suspendida.

### 5.4. LIXIVIACIÓN DE PLATA METÁLICA

1. La lixiviación de plata metálica con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  se produce a través del siguiente proceso global:



El oxígeno acuoso ataca la plata a velocidades casi inapreciables, esto es del orden de  $10^5$  veces más lenta que la reacción anterior.

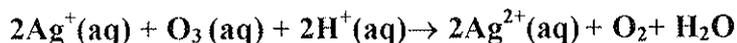
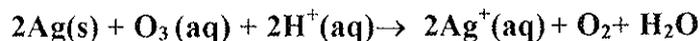
2. El catión  $Ag^{2+}(aq)$  se mantiene en solución siempre y cuando exista  $O_3(aq)$ . Cuando este desaparece, el catión  $Ag^{2+}(aq)$  descompone lentamente según:



La velocidad del proceso anterior es inferior a la velocidad de ataque de la plata metálica.

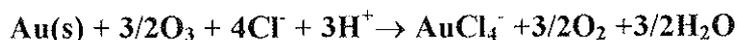
3. La velocidad de lixiviación de plata con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  está también controlada por transporte. Las velocidades específicas ( $\sim 4 \cdot 10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup> min) son similares a las encontradas en la lixiviación de cobre y níquel con  $O_2/H_2SO_4$ .

4. Si se toman los coeficientes de transferencia en el reactor utilizado, determinados a través de las lixiviaciones de cobre y níquel, el mecanismo más probable del proceso es:



## 5.5. LIXIVIACIÓN DE ORO METÁLICO

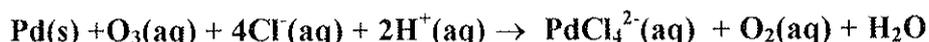
1. La lixiviación de Au con  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  no es efectiva.
2. La lixiviación de Au con  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$  ocurre, globalmente como:



3. La velocidad de reacción es independiente de la concentración de HCl en el intervalo 0,1-2M HCl. Ello se considera técnicamente muy interesante ya que es posible lixiviar oro a temperatura ambiente con concentraciones muy moderadas de acidez y concentración de  $\text{Cl}^-$ .
4. La velocidad de reacción también está controlada por transferencia de materia en fase líquida. En placa suspendida y reactor agitado los coeficientes de transferencia son del valor de  $5 \cdot 10^{-3}$  cm/s, dependiendo de la velocidad de agitación.
5. Las velocidades específicas de la lixiviación de oro en  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$  son del orden de  $2 \cdot 10^{-7}$  mol Au/  $\text{cm}^2$  min para  $P_{\text{O}_3} = 0,048$  atm. Esto es, comparables e incluso algo superiores a las del proceso clásico de cianuración.

## 5.6. LIXIVIACIÓN DEL PALADIO METÁLICO

1. La lixiviación del paladio con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  no es efectiva. El tipo de curva de lixiviación obtenida es consistente con la generación de una capa pasiva.
2. La lixiviación del paladio con  $O_3/O_2/HCl$  ocurre como:



En paralelo pero del orden de  $10^2$  veces más lenta, ocurre también la siguiente reacción:



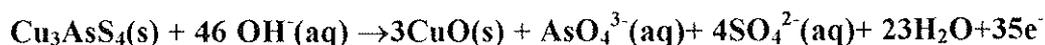
3. La velocidad de reacción del paladio con  $O_3/O_2/HCl$  es independiente de la concentración de  $HCl$  en el intervalo 0,25-1M  $HCl$ . Como en el caso del oro, ello se considera técnicamente interesante ya que la lixiviación ocurre a temperatura ambiente y a muy bajas concentraciones de  $Cl^-$  y acidez.
4. La velocidad de reacción está también controlada por transferencia de materia en fase acuosa.
5. La velocidad de reacción del paladio en medio  $O_3/O_2/HCl$  ( $P_{O_3} = 0,048$  atm) es del mismo orden que la observada en la plata. Para polvo de  $d \sim 1-5 \mu m$ , la velocidad de conversión cae dentro del intervalo  $10^{-2}-10^{-3} \text{ min}^{-1}$  dependiendo de la velocidad de agitación.

## 5.7. LIXIVIACIÓN DEL PLATINO Y RODIO

1. La lixiviación del Pt y Rh con  $O_3/O_2$  no es efectiva ni en medios  $O_3/O_2/H_2SO_4$  ni en medios  $O_3/O_2/HCl$ , a temperatura ambiente.
2. En el caso del Rh, no existe aparentemente ningún problema de pasivación, ya que la velocidad de ataque es de tipo lineal, aunque muy lenta.

## 5.8. LIXIVIACIÓN DE SULFOARSENIUROS (SULFOANTIMONIUROS) DE COBRE: ENARGITA

1. La lixiviación de la enargita en medios  $O_3/O_2/OH^-$ , ocurre esencialmente como:



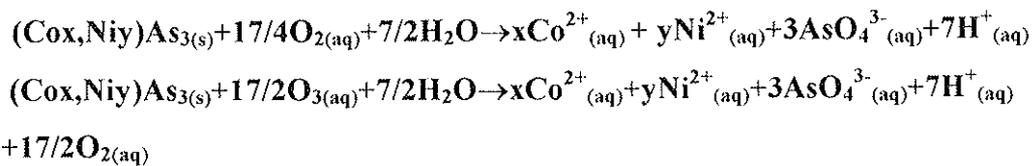
El arsénico y el azufre pasan simultáneamente a la solución de acuerdo con la composición de la enargita. El cobre pasa a la solución como ion cuprato ( $CuO_2^-$ ) pero finalmente precipita como CuO amorfo.

2. La estequiometría del proceso de reducción del ozono no es simple, ya que en medio alcalino, el ozono tiende a descomponerse en la interfase gas/líquido. Consecuentemente los consumos de  $O_3$  (40 moles  $O_3$  / mol enargita) no son relacionables con la estequiometría sino con procesos de descomposición.
3. La velocidad de reacción de enargita en medio  $O_3/O_2/OH^-$  disminuye al aumentar la concentración de  $OH^-$ , lo que es consistente en que el ion  $OH^-$  es el principal responsable del consumo de ozono.
4. La velocidad de reacción de enargita en medio  $O_3/O_2/OH^-$  no es sensible a la concentración de ion  $Cl^-$ .

5. La velocidad de reacción de enargita en medio  $O_3/O_2/OH^-$  es del orden de 4 veces mayor a la del ataque de la calcopirita en el mismo medio. Ello sería interesante de cara a procesos de desarsenificación de concentrados de cobre de base calcopirita. Sin embargo, el alto consumo de  $O_3$ , consecuencia de su descomposición en medio  $OH^-$ , no lo hace técnicamente atractivo.

### 5.9. LIXIVIACIÓN DE ARSENIUROS DE COBALTO Y NÍQUEL: SKUTTERUDITA

1. La lixiviación de la skutterudita en medios  $O_3/O_2/H_2SO_4$  ocurre a través de las siguientes reacciones en paralelo:



El paso de Co, Ni y As a solución es simultáneo y de acuerdo con la composición de la skutterudita.

2. El control de reacción es también por transporte de  $O_2$  y  $O_3$  en la fase líquida. La velocidad de reacción en medio  $O_3/O_2/H_2SO_4$  ( $P_{O_3}=0,048$  atm) se multiplica por un factor de 1,7 respecto a la lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$ .
3. La lixiviación de la skutterudita con  $O_2/H_2SO_4$  permitiría disolver completamente un concentrado de  $d_0 < 40 \mu m$  en tiempo del orden de 1 día a  $P_{O_2}=1$  atm y temperatura ambiente. Ello se considera técnicamente interesante ya que permitiría sustituir procesos pirometalúrgicos que conllevan la emisión de gases que contienen arsénico.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. F. A. Cotton and G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa-Wiley, México, 1973, 385
2. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth, completely revised edition. Vol A18. Editors: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz 1991, 350, 351
3. F. A. Cotton and G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa-Wiley, México, 1973, 386
4. D. Reasoner; E. Rice; L. Fung. "Ozonation and biological stability of water in operating water treatment plant". Proc-water Qual. Technol. Conf. Volumen date 1990, (pt, 2), 1215-28
5. D. M. Hardisty; H. M. Rosen. "Industrial Wastewater Ozonation" in Proceedings of the 32<sup>nd</sup> Industrial Waste Conference, Lafayette, Ind, 10-12 May 1977. An arbor Science publishers, Inc, Ann Arbor, Mich, 1978, 294-302
6. A. Klarin; A. Pehkonen. "Materials in ozone bleaching". 8 Th International Symposium on corrosion in the Pulp and Paper Industry, Stockholm, Sweden, 16-19 May 1995. Swedish corrosion Institue Roslagsvagen 101, hus 25, Stockholm, S104 05, Sweden 1995, 96-103
7. Gmeling handbuch der anorganisher chemie. 8-Auflage. System-Number 3. Verlag Chemie, GMBH. Weinheim, 1960, 984
8. "Ozone in Wastewater Treatment and Industrial Applications", Volume 2, Editor L. J. Bollyky, International Ozone Association, 1989, 533-542
9. Fathi. Habashi. "Principles of Extractive Metallurgy", Volume 2 Hydrometallurgy. Ed. Gordon and Breach, Science publishers, Inc. One Park Avenue New York, NY10016. Second Printing November 1980.
10. K. K. Khandelwal; J. Barduhn. C. S. Grove; "Kinetics of Ozonation of Cyanides" Ozone Chemistry and Technology. Advances in Chemistry Series, ( American Chemical Society, 1959 ), 78-86
11. J. A. Zeevalkink; D. C. Visser; P. Arnoldy; C. Boelhofwer; "Mechanism and Kinetics of Cyanide Ozonation in Water ", Water Research, 14, 1980, 1375-1385

12. F. R. Carrillo; F. Nava; A. Uribe; R. Pérez; J. Méndez; "Use of ozone to treat cyanidation effluents" in: Global Symposium on recycling water treatment and clean technology. I. Gaballah; J. Hager; R. Solozabal, Eds. TMS-INASMET, San Sebastián, 1999. Vol III, 2113
13. F. R. Carrillo; F. Nava; A. Uribe; J. Bouchard; "Kinetics of the Oxidation of Cyanide with Ozone in gold mill wastewaters" in: Global Symposium on recycling water treatment and clean technology. I. Gaballah; J. Hager; R. Solozabal, Eds. TMS-INASMET, San Sebastián, 1999. Vol III, 2141
14. V.A. Ettl; M. A. Mosoiu; E. A. Devuyt; " A Novel Oxidant for Nickel Hydrometallurgy 4, (3), 1979, 247-257
15. N. Abramishvili; Ts. Baciladze; R. Tushurashvili. "Purification of arsenic-containing Industrial Wastewater by Ozone". Izv. Akad. Nauk Груз., Ser. Khim., 22 (1-4), 1996, 23-26
16. A. S. Medvedev; N. B. Sokratova; I. V. Litmant; A. N. Zelikman. "Kinetics of the Oxidative leaching of Molybdenite in the Alkaline medium with Ozone". Sov. Non- Ferrous Met. Res 13, (5), 1985, 385-387
17. T. Havlik; M. Skrobian; "Acid oxidizing leaching of chalcopyrite with ozone". Rudy, Vol 37 (10), 1989, 295-301
18. T. Havlik; M. Skrobian; "Acid oxidizing leaching of chalcopyrite in the presence of ozone", Can. Metall. Q., Vol 29 (2), 1990, 133-9
19. T. Havlik; J. Dvorscikova; Z. Ivanova; R. Kammel. "Sulfuric acid leaching of chalcopyrite using ozone as oxidant". Metall (Heidelberg), Vol 53 (1/2), 1999, 57-60
20. T. Havlik; D. Kmetova. "Oxidation leaching of copper sulfide ores". Patent CS 238914 B1 16 Mar. 1987, 3pp
21. W. P. Van Antwerp; P. A. Lincoln. "Precious metal recovery using U. V. ozone". Patent C.A. : US 4642134 A 10 Feb. 1987, 6pp
22. G. S. Chtyan; G. G. Babayan; S. Z. Akopyan. "Dissolution of copper electrolyte slurries in the slurry-sulfuric acid-ozone-water system". ZH. FIZ. KHIM. 66 (4), Apr. 1992, 883-885

23. H. Geckeis; W. Neuman; W. Muller. "Dissolution of Platinum Metal Alloys Contained in the Feed Clarification Sludge". *Journal of radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 152, (1), Nov. 1991, 199-206
24. A. D. Styrkas; D. A. Styrkas. "Electrochemical production of pure noble metal halides". *Vysokochist. Veshchestva*, (2), 1996, 23-31
25. E. Jackson. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. John Wiley & Sons, New York, 1980, 39-44
26. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Plenum Press, Boston, 1991, 6-151
27. H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth. *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Plenum Press, New York, 1978, 239-290
28. J. Viñals, J. Oliveras and C. Núñez. Leaching Kinetics of Natural Cobalt Triarsenide in Chlorine Solutions. *Met. Trans. B*, 17B, 1986, 629-37
29. T. Nishimura and Y. Umetsu. Separation of cobalt and nickel by ozone oxidation. *Hydrometallurgy*, 30, 483-497, 1992.
30. Y. Lourié. *Aide-mémoire de chimie analytique*. Mir, Moscú, 1975, 90
31. F. A. Cotton and G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa-Wiley, México, 1973, 1080
32. D.E. King. Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25°C. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 13 (3, Pt 2), 1995, 1247-53
33. *Gmeling handbuch der anorganischer chemie. 8-Auflage. System-Number 3*. Verlag Chemie, GMBH. Weinheim, 1960, 1156
34. E. Briner and E. Perrottet. Determination des solubilités de l'ozone dans l'eau et dans une solution aqueuse de chlorure de sodium; calcul des solubilités de l'ozone atmosphérique dans les eaux. *Hel. Chim. Acta* 22, 1939, 397-404
35. *Gmeling Handbuch der anorganischer chemie. 8-Auflage. System Number 3*. verlag Chemie, GMBH, Weinheim, 1960, 1175

36. T. Hawlik and O. Kmetova. Untersuchungen zur kinetic der sauren Oxidations-Laugens von Chalkosin in ozon enthaltender atmosphäre. Freiburger Forschung B. Metall, B 250, 1985, 18-27
37. F. A. Cotton and G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley, México, 1973, 1014
38. F. A. Cotton and G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley, México, 1973, 1015
39. F. A. Cotton and G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley, México, 1973, 938
40. Gmeling Handbuch der anorganischer chemie. 8-Auflage. System Number 3. verlag Chemie, GMBH, Weinheim, 1169
41. G. Gohschalk, J. A. Libra, A. Saupe. Ozonization of water and waste water. Wiley-VCH, Weinheim, 2000,131
42. J.Viñals: Cinética de las Reacciones Heterogéneas. En: A. Ballester, L.F. Verdeja y J. Sancho: Metalurgia Extractiva. Vol I, Cap. 7, p. 169-198. Editorial Síntesis, Madrid, 2000.