

ESTUDIO PARAMETRICO Y CINETICO DE LA CONVERSION DE CONCENTRADOS DE GALENA-ANGLESITA A SULFATO DE PLOMO

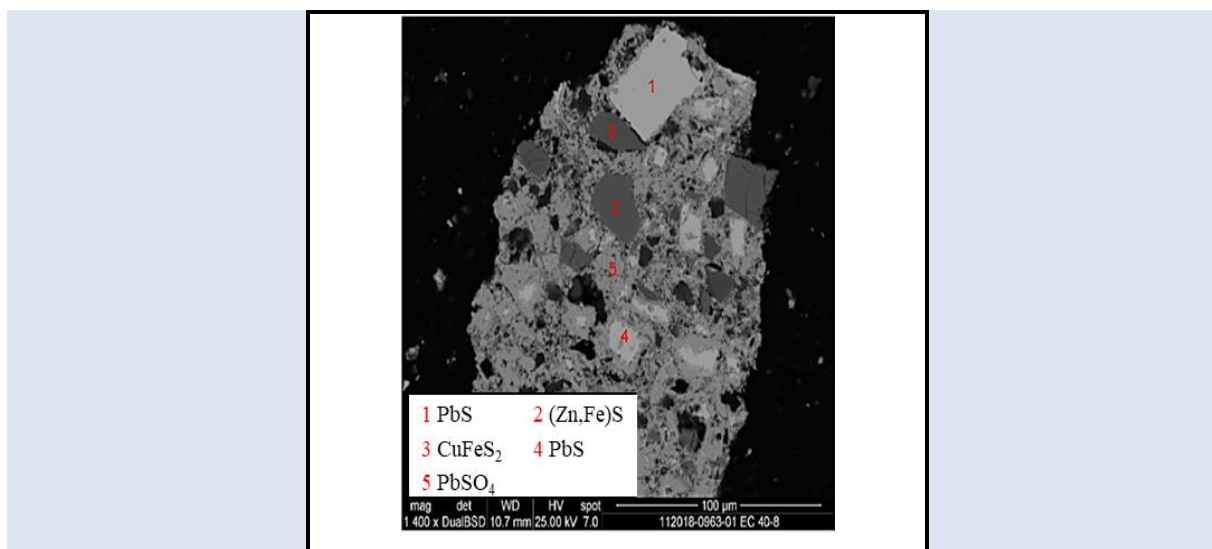
Eduardo J Cedillo S¹, Francisco R Carrillo P^{2*}, Ma. J Soria A², Catalina Pérez B¹, Isaías Almaguer G³,
Alejandro Reséndiz M³

1: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y González Lobo, Col. República, Saltillo, Coahuila, México

2: Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 Km 5, Monclova, Coahuila, México

3: CIDT-SEPSA Peñoles, Blvd. Laguna 3200, Col. Metalúrgica, Torreón Coahuila, México

*e-mail: raul.carrillo@uadec.edu.mx

**RESUMEN**

Este trabajo presenta un estudio a escala laboratorio de la conversión hidrometalúrgica de un concentrado mixto de plomo de baja ley (19% Pb), formado por galena y anglesita. Para la conversión se evaluaron diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, sulfato férrico, la temperatura y el tiempo. El análisis de varianza indicó que la variable con mayor efecto en la conversión fue la temperatura. Los resultados mostraron una conversión de galena a sulfato mayor al 90% en un tiempo de una hora. La reacción sigue el modelo cinético de núcleo decreciente gobernada por un control mixto, teniendo un mayor énfasis la reacción química. Este trabajo también muestra que, una vez convertido el sulfuro (galena) a sulfato, este sulfato, al igual que la anglesita mineral, pueden ser fácilmente convertidos a carbonato (100% en una hora). Los resultados son interesantes en función de que muestran otra alternativa hidrometalúrgica para concentrados mixtos de plomo.

Palabras Claves: galena, anglesita, lixiviación, cinética, conversión.

PARAMETRIC AND KINETIC STUDY OF GALENA-ANGLESITA CONCENTRATES CONVERSION TO LEAD SULFATE

ABSTRACT

This paper presents a laboratory scale study of the hydrometallurgical conversion of a mixed low-grade lead concentrate (19% Pb) consisting of galena and anglesite. For the conversion, different concentrations of sulfuric acid and ferric sulfate, temperature and reaction time were evaluated. The analysis of variance indicated that the variable with the greatest effect on conversion was temperature. The results showed a conversion of galena to sulfate greater than 90% in 1 hr. The reaction follows the shrinking core model, where the reaction is limited by a mixed control, with a greater emphasis on the chemical reaction. This work also shows that once sulfide (galena) is converted to sulfate, and it can easily be converted to carbonate (100%, 1 hr), like the anglesite. The results are interesting because show another hydrometallurgical alternative for mixed lead concentrates.

Keywords: *galena, anglesite, leaching, kinetics, conversion.*

1. INTRODUCCIÓN

La galena (PbS) es el principal mineral utilizado para la obtención de plomo, siendo la vía pirometalúrgica la principal ruta empleada en el mundo [1]. Sin embargo, el creciente interés en la disminución del costo energético y la protección ambiental, han contribuido a buscar otras alternativas, entre ellas los procesos hidrometalúrgicos [2, 3]. Aunado a lo anterior, el proceso pirometalúrgico se torna ineficiente y más costoso cuando se tienen minerales o concentrados complejos, como pueden ser los mixtos de galena y anglesita (sulfuro y sulfato de plomo), o concentrados de baja ley, con altos contenidos de sulfuros de hierro, zinc y cobre [4, 5].

Varios estudios se han realizado para el tratamiento de la galena, ya sea para su disolución o conversión a especies más solubles. Respecto a la disolución directa de la galena, se han estudiado diferentes reactivos inorgánicos acompañados de reactivos oxidantes, como el ácido nítrico con nitrato férrico [6], ácido nítrico con peróxido de hidrógeno [7], peróxido de hidrógeno con cloruro de sodio [8], ácido clorhídrico con cloruro férrico o peróxido de hidrógeno [9, 10], cloruro de calcio [11] o ácido fluorosilícico con peróxido de hidrógeno [12]. También se han empleado reactivos alcalinos, como el hidróxido de sodio [13]. Por otra parte, se han utilizado reactivos orgánicos tales como EDTA [14], ácido acético con peróxido de hidrógeno [15] o metanosulfonato férrico [16]. Una vez disuelto el plomo, este puede ser recuperado por electrodeposición [17, 18].

La otra ruta hidrometalúrgica es la indirecta, en la cual la galena es convertida a sulfato de plomo utilizando ácido sulfúrico [19, 20] o a carbonato de plomo, usando soluciones de carbonato de sodio [21]. En el caso de la conversión a sulfato, este compuesto es luego tratado en soluciones de carbonato o hidróxido para transformarlo a carbonato o hidróxido de plomo, respectivamente. [22, 23]. El carbonato de plomo (llamado cerusita o hidrocerusita) es un compuesto más soluble, el cual se puede disolver en diferentes tipos de ácidos, según el tipo de solución y método de recuperación que se vaya a emplear [24]. También se ha explorado el ácido metanosulfónico (MSA) para la obtención de metanosulfonato de plomo alfa [25], a partir del cual se puede obtener el plomo por

electrodeposición [18].

Sin embargo, a pesar de las investigaciones mencionadas, aun no hay un proceso hidrometalúrgico que opere a escala industrial [26]. Por lo que es necesario seguir estudiando los diferentes aspectos que puedan hacer de esta vía una ruta técnica y económicamente atractiva.

En este contexto, el presente trabajo se centra en la conversión de la galena a sulfato de plomo por medio de ácido sulfúrico, estudiando el efecto de la concentración de los reactivos y la temperatura, así como la cinética de la conversión.

Adicionalmente se muestran algunos resultados preliminares de convertir del sulfato de plomo a carbonato y este disolverlo en ácido metanosulfónico, que indican que el proceso hidrometalúrgico puede ser atractivo para el procesamiento de concentrados mixtos y de baja ley.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para este trabajo de investigación se utilizó un concentrado mixto de baja ley de plomo (formado por galena y anglesita). Las muestras fueron analizadas por fluorescencia de rayos X (FRX, RIGAKU Primus II), por difracción de rayos X (DRX, Panaytical Empyrean) y microscopia electrónica de barrido (MEB, FEI Quanta 600). Con los análisis de estas técnicas se hizo una reconstrucción mineralógica para cuantificar las especies minerales presentes en la muestra.

Los experimentos de conversión de los concentrados de plomo se llevaron en un vaso de precipitado con un volumen de 3 litros y un 10% de sólidos. Se utilizó H_2SO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ grado reactivo (97%, Sigma Aldrich) a diferentes concentraciones, en tiempos de 1 hasta 4 horas de prueba, a diferentes temperaturas: 60, 70, 80 y 90 °C. Todas las pruebas se llevaron a cabo con agitación mecánica tipo propela a 400 rpm. En cada prueba se tomaron muestras de pulpa, las cuales fueron filtradas, separando la solución para su análisis. Los sólidos colectados en el filtro se lavaron con agua destilada, para luego ser secados por 24 horas a 110 °C. Las soluciones fueron analizadas por espectrometría de emisión óptica acoplado con plasma inducido (ICP, Perkin Elmer Optima 8300).

Los sólidos se analizaron por FRX y DRX. Los porcentajes de conversión de PbS a PbSO_4 se determinaron a partir de los balances de masa de

sólidos, tomando en cuenta los contenidos iniciales y finales de PbS. Los análisis químicos de los líquidos permitieron confirmar que tanto PbS como PbSO₄ no se disuelven en el medio acuoso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la composición química del concentrado de baja ley de plomo, en el cual se destacan los diferentes metales base (Pb, Zn, Cu) y hierro. Este concentrado proviene de una flotación masiva (bulk) de sulfuros, nombrándose concentrado de plomo de baja ley. Dicha tabla presenta también las principales especies minerales identificadas por DRX, y los contenidos de cada especie, determinados por reconstrucción mineralógica. Como se puede observar, el plomo viene presente en dos especies, galena (PbS) y anglesita (PbSO₄). Este concentrado presenta un alto contenido de pirita (FeS₂), seguido de esfalerita (ZnS) y calcopirita (CuFeS₂).

Tabla 1. Composición química (% en peso) y composición mineralógica (% en peso) de los concentrados de baja ley de plomo.

Composición química, %				
Pb	Fe	Zn	Cu	S
19.02	23.7	12.4	3.16	33.5

Especies mineralógicas, %				
PbS	PbSO ₄	FeS ₂	ZnS	CuFeS ₂
14	10	38	22	9

En la Figura 1 se presenta el difractograma de rayos X de la muestra antes y después de la sulfatación, indicándose solo las especies de interés (PbS y PbSO₄), para efectos comparativos. Se puede observar en la Figura 1a) la presencia de ambas especies minerales, destacándose la galena, por su cristalografía, cuyos planos son muy característicos. En la Figura. 1b) se observa la muestra después de la sulfatación, en la que los picos predominantes son del sulfato de plomo.

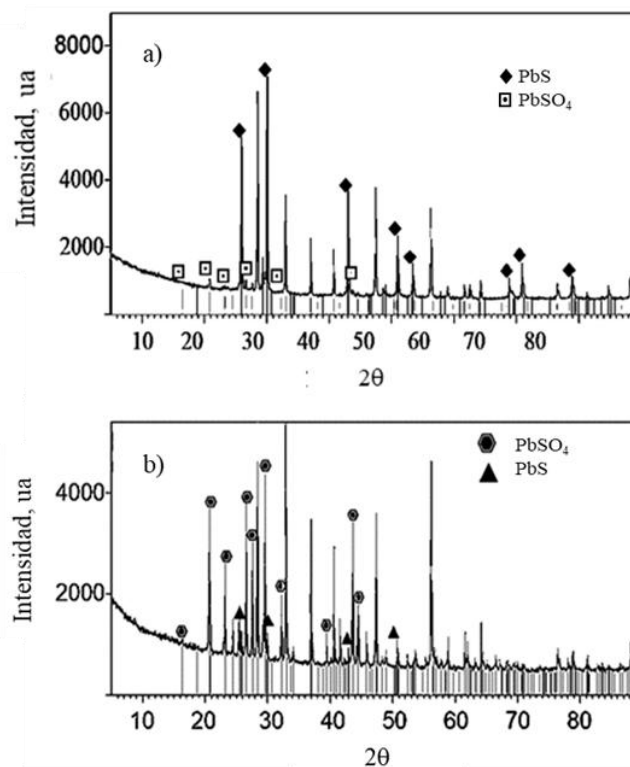
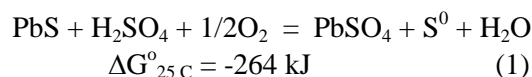


Figura 1. Difractograma de rayos X de una muestra a) antes y b) después de la sulfatación.

Como se mencionó, el concentrado se puso en contacto con soluciones H₂SO₄ y Fe₂(SO₄)₃ a diferentes concentraciones. Las reacciones que ocurren durante el proceso de sulfatación son las siguientes (los datos de energía libre de Gibbs fueron obtenidos del software HSC Chemistry 6 [27]):

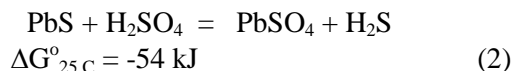
Sin presencia de sulfato férrico, y presencia de aire u oxígeno:



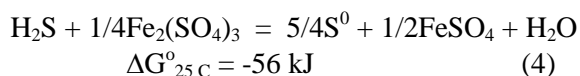
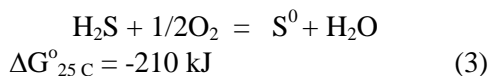
Cabe mencionar que es importante la presencia de oxígeno, o cualquier otro oxidante, para precisamente oxidar el azufre de la galena a azufre elemental. En este trabajo, no se adicionaron dichos gases; sin embargo, dado que las pruebas se llevaron a cabo en reactor abierto, se asume que la reacción puede ocurrir con el aire introducido del ambiente a la solución por efecto del vórtice de la agitación.

También es posible termodinámicamente la sulfatación del sulfuro solo con el ácido sulfúrico, sin presencia de oxígeno, para generar ácido

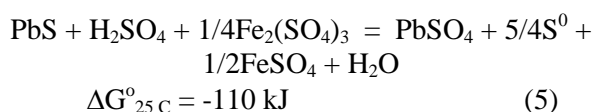
sulfhídrico, tal como lo indica la siguiente ecuación:



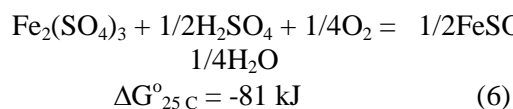
En un sistema abierto, el H₂S (acuoso) se oxida en presencia de oxígeno o sulfato férrico, para obtener azufre elemental:



Con presencia de sulfato férrico:



Las ecuaciones indican que, en un sistema abierto como el utilizado en este trabajo, el azufre de la galena se oxida a azufre elemental, el cual es estable bajo las condiciones de estudio. Al usar sulfato férrico, este se reduce a sulfato ferroso, el cual a su vez se oxida nuevamente a férrico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Las condiciones bajo las cuales es posible la conversión de sulfuro a galena están indicadas en el diagrama de distribución de especies de la Fig. 2 (usando el software Medusa [28]). Se puede observar que, en presencia del medio ácido oxidante, la especie estable es la del sulfato de plomo, en un rango de pH entre 3 y 6.5.

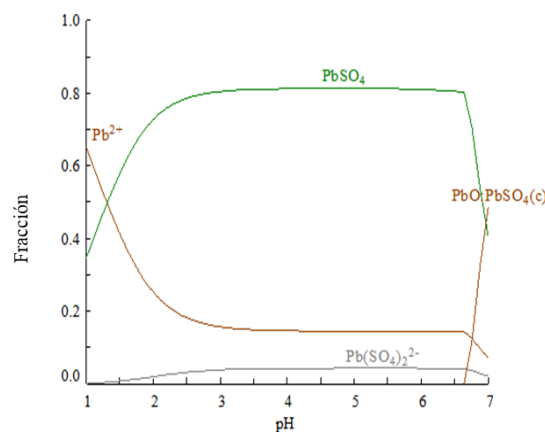


Figura 2. Diagrama de distribución de especies sistema Pb-S-H₂O [28].

En la Figura 3 se muestra el porcentaje de conversión de PbS a PbSO₄ con respecto al tiempo y para cada una de las variables analizadas: a) temperatura, b) concentración de sulfato férrico y c) concentración de ácido sulfúrico. La figura muestra que la conversión depende fuertemente de alguna de estas variables, o de su combinación, por lo que es posible obtener conversiones mayores a 90% en una hora.

Observando las curvas de cada una de las figuras se puede deducir de manera general que, por ejemplo, la máxima conversión se puede obtener usando 80 °C o 90 °C, independientemente de la concentración de sulfato férrico y ácido sulfúrico (Figura 3a). A menor temperatura, la conversión es significativamente menor. De igual manera, se observa que la conversión aumenta de manera importante en los primeros 60 minutos de la reacción, alcanzando un máximo después del cual, aun cuando pasen 2 y 3 horas, la conversión no se incrementa sustancialmente.

Estos resultados son validados por un análisis de varianza, representado en la Tabla 2, donde se corrobora que la temperatura es la variable con mayor impacto en el resultado de la conversión, seguido del tiempo, y que la concentración de ácido sulfúrico y de sulfato férrico, en las cantidades utilizadas en este trabajo, tienen un efecto aparentemente menos significativo.

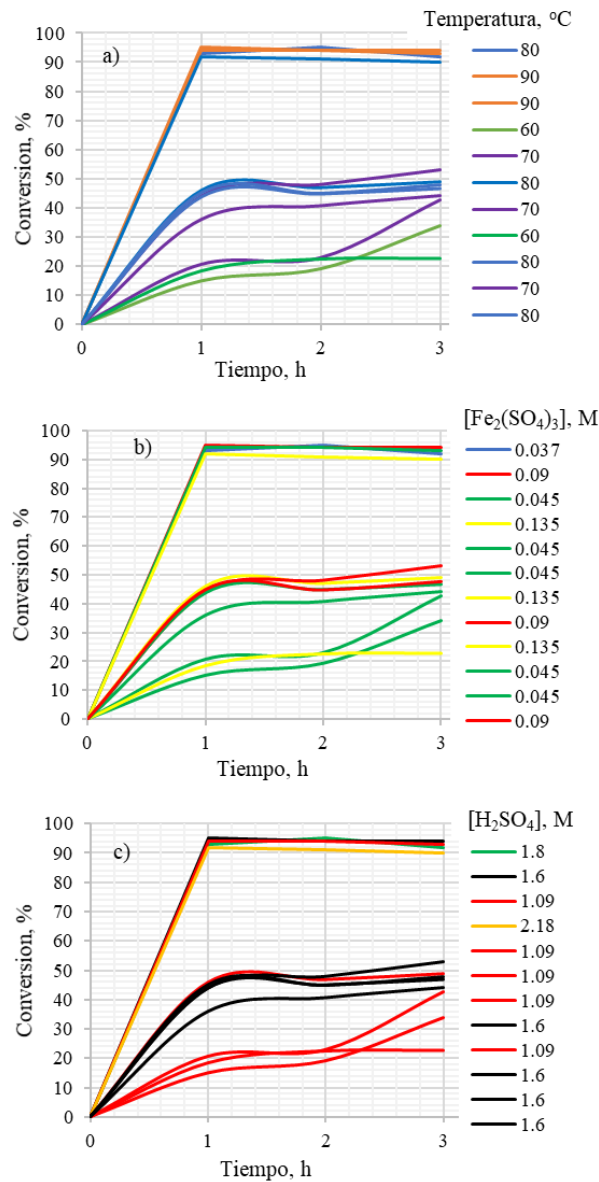


Figura 3. Efecto de a) la temperatura, b) la concentración de $Fe_2(SO_4)_3$ y c) la concentración de H_2SO_4 en la conversión de especies.

Tabla 2. Análisis de varianza para las pruebas experimentales de conversión.

Variable	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de prob	$\alpha = 0.05$
H_2SO_4	1	157.0907	157.0907	3.98	0.0634	0.4658
$Fe_2(SO_4)_3$	2	159.7561	79.87807	2.02	0.1648	0.3551
Temperatura	2	842.2614	421.1307	10.66	0.0011*	0.9706
Tiempo	2	288.9632	144.4816	3.66	0.0491*	0.5875
Suma	16	632.069	39.50431			
Total (Adj)	23	3436.749				
Total	24					

La Figura 4 muestra la gráfica de componentes o variables principales, la cual permite visualizar el efecto de cada una de las variables. Para esta gráfica, se utilizaron los resultados de la conversión obtenida a 1 hora. Se puede notar claramente en la Figura 4a) como al incrementar la temperatura, la conversión aumenta de manera lineal, desde 20% de conversión a 60 °C hasta casi 90% de conversión a 90 °C.

En la Figura 4b), se puede observar el efecto del sulfato férrico como agente oxidante en la conversión de especies. Al incrementar la concentración del oxidante, disminuye la conversión. Esto pudiera indicar que la reacción química pudiera proceder mediante el mecanismo mostrado en la ecuación 1, más que el de la ecuación 5. Por otra parte, pudiera también explicarse en función de la velocidad de reacción, el cual se aborda más adelante.

Finalmente la Figura 4c) muestra el efecto de la concentración del ácido sulfúrico, donde al incrementar la concentración de 1.2 a 2.2 M, la conversión aumenta de 50 a 90%. Esto es indicativo de que el mecanismo de reacción pueda estar dado por la reacción de sulfatación de la galena con el ácido, ecuación 1.

A partir de los datos de los análisis químicos obtenidos de la toma de muestras realizadas con respecto al tiempo, se calculó la fracción reaccionada, para evaluar la cinética de la reacción.

En la conversión de galena a sulfato de plomo se utilizó el modelo cinético de reacción heterogénea sólido-líquido, conocido como modelo de núcleo sin reaccionar, llamado también de núcleo decreciente o que se encoje, SCM por sus siglas en inglés: *Shrinking Core Model*. Este modelo considera una partícula cuyo radio inicial es R_0 , y, por lo tanto, en volumen tiene una concentración dada por la masa de una cantidad indeterminada de partículas de un tamaño específico que van a reaccionar. Cuando dichas partículas se ponen en contacto con un reactivo, éstas empiezan a reaccionar en su superficie, ya sea disolviéndose o formando un nuevo compuesto, llamado producto de reacción, el cual forma una capa alrededor de un núcleo. Este núcleo va reaccionando en función del tiempo, por lo cual se va contrayendo a un

radio r . En un tiempo determinado, si se detiene la reacción, quedará sin reaccionar, con un radio final [29].

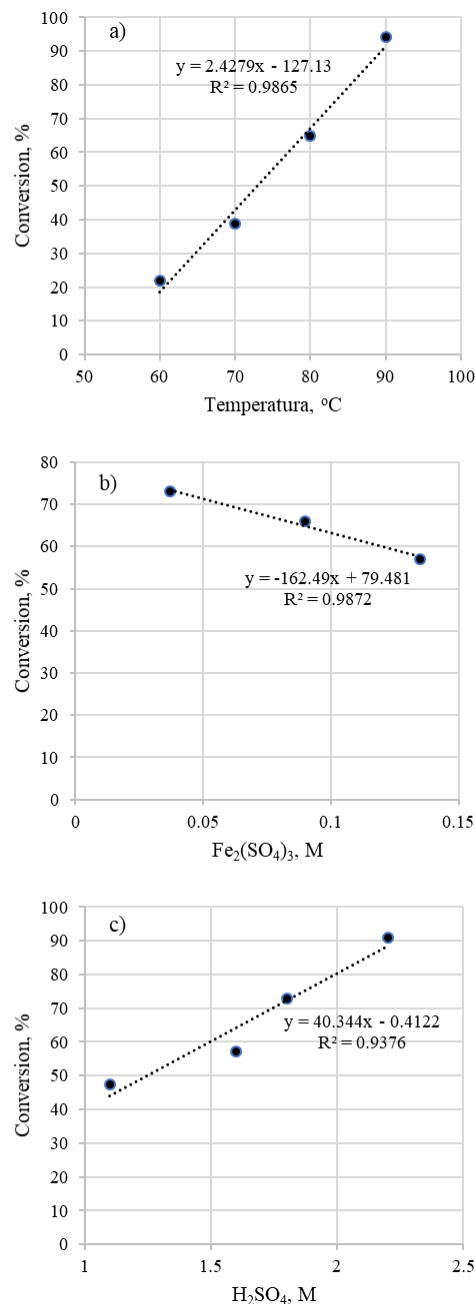


Figura 4. Grafica de componentes principales: a) temperatura, b) concentración de $Fe_2(SO_4)_3$ y c) concentración de H_2SO_4 , en el porcentaje de conversión de galena a sulfato de plomo.

El modelo de núcleo decreciente es representado en la Figura 5. La reacción de conversión puede

estar gobernada o controlada por alguna de las dos etapas: la reacción química (Figura 5a) y la difusión a través de la capa del producto sólido formado (Figura 5b).

La figura muestra ambas etapas controlantes de la reacción y en ambos casos se observa que, en un tiempo inicial de reacción $t = 0$, la concentración del lixiviante en la superficie de la partícula es igual al del seno de la solución, llamada $L_0 = L_s$. En ese mismo tiempo inicial, se pueden considerar dos condiciones. Si se está midiendo la concentración del metal sin reaccionar o si se está midiendo la concentración del metal reaccionado, disuelto en la solución o medio acuoso. Generalmente, en hidrometalurgia se mide la concentración del metal que está en solución pero, en el caso de la conversión de la galena a sulfato, se mide la concentración de galena y de sulfato de plomo mediante una reconstrucción mineralogía a partir de los análisis del sólido por FRX y DRX. Y se revisa el líquido para determinar el plomo que pudiera haberse disuelto en el sólido; con estos datos se determina la fracción reaccionada, como se explicará más adelante.

Una condición importante es que la concentración de reactivos en la solución permanezca lo más constante posible, es decir, que haya un exceso suficiente para que no haya efecto de un gradiente de concentración sobre la velocidad de reacción [29]. Dicha condición se mantuvo aun en las pruebas experimentales cuyas condiciones de concentración de ácido sulfúrico y sulfato férrico fueron las más bajas.

Para el caso particular de la lixiviación del concentrado de plomo, se parte de que dicho concentrado está formado por galena, PbS. Este sulfuro reaccionara con el ácido sulfúrico y el sulfato férrico, de acuerdo con las reacciones presentadas en las ecuaciones 1 y 5, respectivamente.

Considerando la lixiviación de la galena, la fracción reaccionada o de conversión de galena a sulfato de plomo, a cualquier tiempo t y en un régimen controlado por reacción química, puede estar predicha por la siguiente ecuación:

$$kt = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (7)$$

Donde x es la fracción reaccionada de PbS a

PbSO₄, y es calculada por la división de la concentración C de PbS en un tiempo t , entre la concentración inicial C_0 de PbS; en ambos casos, se resta la concentración de plomo que se haya encontrado en el líquido en cada tiempo t .

$$x = \frac{C}{C_0} \quad (8)$$

k es la constante de velocidad aparente, definida por:

$$k = \frac{k_s C_A}{R_o \rho} \quad (9)$$

Donde k_s es la constante de velocidad de reacción química, ρ es la densidad de la especie que reacciona, R_o es el radio de la partícula sin reaccionar y C_A es la concentración del reactivo en la solución.

Dicho cálculo se corroboró con la fracción obtenida de PbSO₄, usando la misma ecuación, pero donde ahora C es la concentración de PbSO₄ en un tiempo t , menos la inicial, entre la concentración inicial C_0 de PbSO₄. El balance obtenido con ambos cálculos coincide, confirmando que la reconstrucción mineralógica permite determinar adecuadamente la fracción reaccionada o los porcentajes de conversión.

En el caso del modelo controlado por difusión en la capa de producto (Figura 5b), la concentración de reactivo puede no ser constante en la zona de difusión (o del grosor de la capa), y puede depender de las características de esta, en este caso, la capa de PbSO₄ formado por la reacción del PbS con los reactivos (H₂SO₄ y Fe₂SO₄ acuosos), tal como se puede observar en las Figuras 6 y 7, las cuales muestran precisamente la formación de la capa de sulfato de plomo alrededor de las partículas de galena. En la Figura 6, obtenida de una muestra sulfatada por un tiempo de 120 min, se pueden observar los cristales de galena, además de otros sulfuros como marmatita y calcopirita, rodeados de sulfato de plomo. Esta especie de recubrimiento se observa porosa.

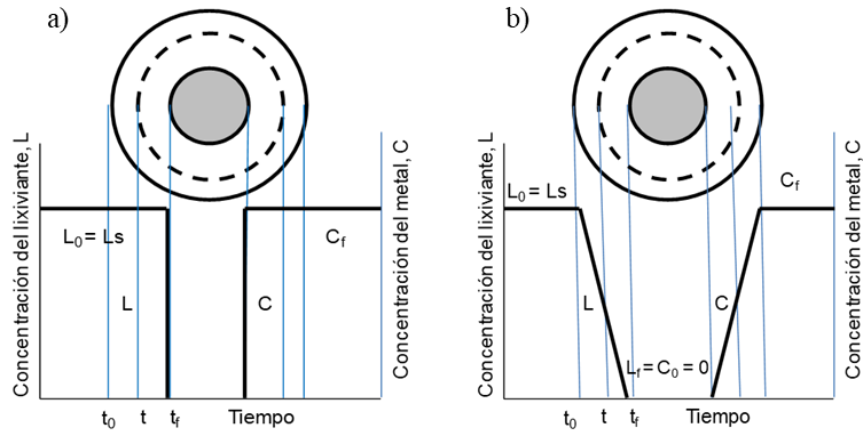
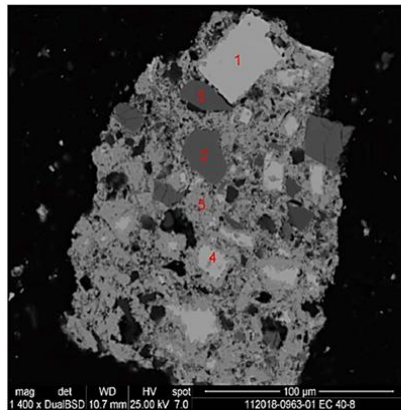


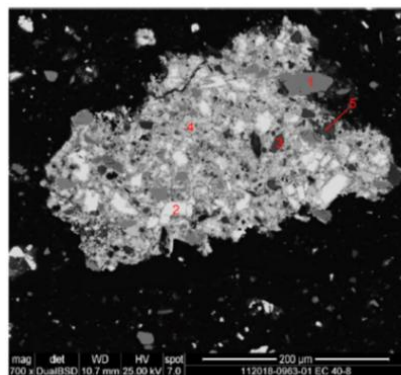
Figura 5. Modelo de núcleo sin reaccionar con control por a) reacción química y b) difusión en la capa de producto.



Composición elemental, % peso					
	1	2	3	4	5
O	2.6	0.2	1.2	5.4	20.2
S	11.9	35.3	35.3	11.5	9.9
Fe		9.7	30.4		
Cu		0.3	33.1		1.1
Zn		54.5			
Pb	85.5			83.1	68.8

Reconstrucción mineralógica	
1	PbS, galena
2	(Zn.Fe)S, marmatita
3	CuFeS ₂ , calcopirita
4	PbS, galena
5	PbSO ₄ , anglesita

Figura 6. Micrografía SEM (modo electrones retrodispersados) de una muestra sulfatada obtenida en un tiempo de 120 min.



Composición elemental, % peso					
	1	2	3	4	5
O			39.3	19.7	36.7
S	35.2	12		10.9	1.9
Fe	31.2				
Cu	33.6				1.1
Zn					
Si			14.7		28
Ca			22.7		
Al			1.6		15.6
Pb		88.0		68.4	12.2

Reconstrucción mineralógica	
1	CuFeS ₂ , calcopirita
2	PbS, galena
3	Ca(Al) ₂ SiO ₄ , silicato de calcio
4	PbSO ₄ , anglesita
5	Pb(Al.Si) ₂ Si ₁₃ O ₃₆ , heulandita

Figura 7. Micrografía SEM (modo electrones retrodispersados) de muestra sulfatada obtenida en un tiempo de 180 min.

Por lo tanto, la difusión de los reactivos lixiviantes será determinada por la porosidad y espesor de dicha capa, alterando la difusividad de estos y, en general, la velocidad de reacción, por lo cual esta última será cada vez más lenta conforme disminuye el núcleo sin reaccionar.

Cuando el régimen es controlado por la difusión de los reactivos o especies disueltas a través de la capa de producto de reacción sólido, la cinética de la reacción en cualquier tiempo t puede ser predicha por la siguiente ecuación:

$$kt = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} \quad (10)$$

Donde k puede ser calculada por la siguiente relación.

$$k = \frac{2DC_A}{R_0^2 \rho} \quad (11)$$

Donde D es el coeficiente de difusión para las especies reaccionantes.

Las ecuaciones (7) y (10) son graficadas, poniendo en el eje de las Y el modelo en cuestión (lado derecho de las ecuaciones) y en el eje de las X , el tiempo. Las gráficas obtenidas deben ser de tal manera que los datos experimentales se ajusten a una línea recta, para que la constante aparente de velocidad sea determinada mediante la pendiente de la línea como lo muestra la Figura 8. Esta figura muestra algunos de los experimentos (para fines de visualización), en la cual se puede observar un

ajuste adecuado para el modelo SCM con difusión en la capa de producto como etapa limitante, R^2 mayor a 0.8, Figura 8a). En tanto, con el modelo donde la reacción química es la etapa limitante (Figura 8b), el ajuste fue menor a dicho valor en la mayoría de los experimentos.

A partir de las constantes aparentes de velocidad obtenidas a diferentes temperaturas, se calculó la energía de activación, cuyo valor permite también determinar cuál es la etapa limitante de una reacción de lixiviación.

La energía de activación se obtiene gráficamente a partir de la forma linealizada de la Ecuación de Arrhenius [29]:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (12)$$

Donde E_a es la energía de activación, k es la constante aparente de velocidad, A es un factor exponencial, R es la constante universal de los gases y T la temperatura en $^{\circ}\text{K}$.

Graficando los términos $\ln k$ vs $1/T$, se obtiene la relación $-E_a/R$ a partir de la pendiente de la curva, tal como lo muestra la Figura 9. Con el valor de la constante de los gases R , de $8.314 \text{ J } ^{\circ}\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, se determinó el valor de la energía de activación, siendo este de $36.81 \text{ kJ mol}^{-1}$.

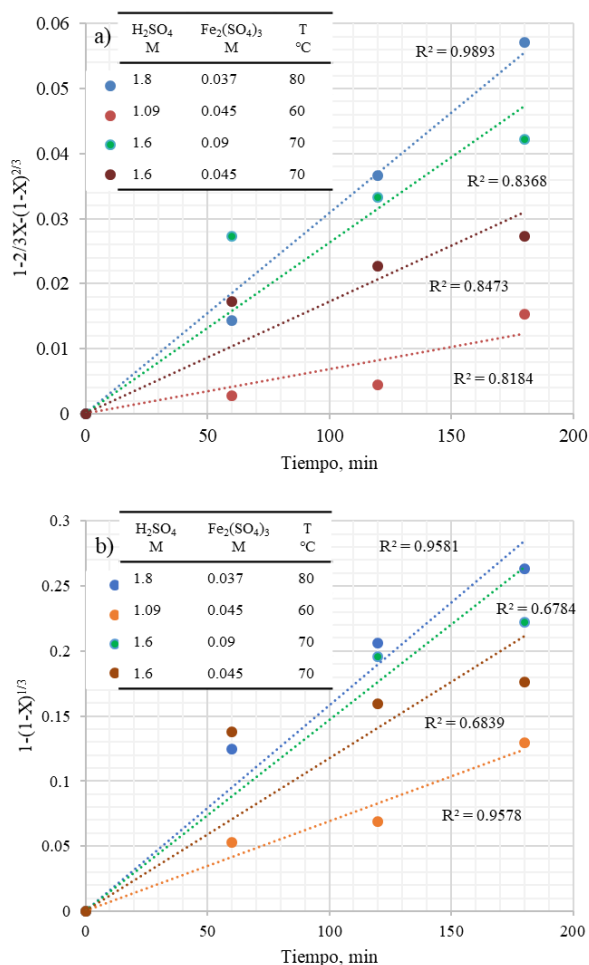


Figura 8. Obtención gráfica de la constante de velocidad de reacción, a partir de los datos de fracción reaccionada vs tiempo, para la reacción gobernada por a) reacción química y b) difusión en la capa de producto.

De acuerdo con Habashi [29], la energía de activación es mayor a 10 kcal mol⁻¹ (41.8 kJ mol⁻¹) para reacciones controladas químicamente, mientras que, para reacciones controladas por difusión, la energía de activación tendrá un valor entre 1–3 kcal mol⁻¹ (4.18–12.55 kJ mol⁻¹). Otros investigadores mencionan que la energía de activación para control por difusión oscila entre 2 y 5 kcal mol⁻¹ (8.37 – 20.92 kJ mol⁻¹) [30] o 3 a 6 kcal mol⁻¹ (12.55-25.08 kJ mol⁻¹) [31]. Para reacciones con control intermedio, dicha energía oscila entre las 5 y 8 kcal mol⁻¹ (20.92-33.44 kJ mol⁻¹) [29].

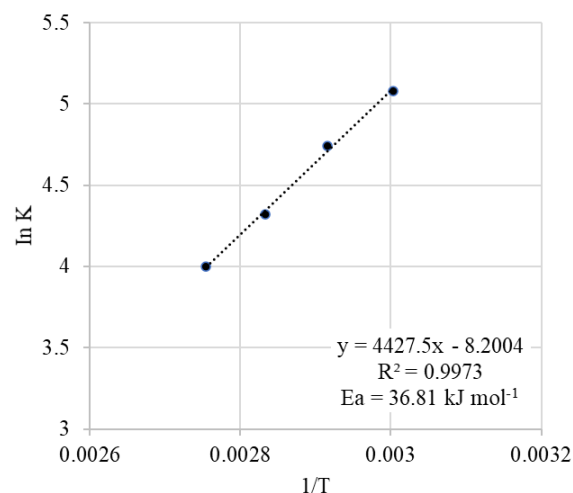


Figura 9. Obtención gráfica de la energía de activación a partir de la ecuación linealizada de Arrhenius.

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que la sulfatación de la galena, es decir, la conversión de galena a sulfato de plomo (identificado como anglesita) es una reacción química que sigue el modelo de núcleo decreciente controlada tanto por la reacción química como por la difusión de los reactivos a través de la capa de producto formado por el sulfato de plomo. Y que a medida que aumenta la temperatura, esto promueve la difusión y las reacciones químicas, incrementando la velocidad de reacción y la conversión de galena. A partir de los resultados se determinó que las mejores condiciones para obtener una conversión superior al 90% fueron con temperatura de 90 °C, 0.09 M de sulfato férrico y 1.1 M de ácido sulfúrico.

Es importante mencionar que la mayoría de los trabajos más recientes han estudiado la lixiviación de la galena de manera directa (como se expone en la introducción), por lo que casi no hay trabajos actuales enfocados a la conversión (lixiviación indirecta). Al respecto, se puede mencionar que Dutrizac y Chen [20], al estudiar la conversión de galena en sulfato de plomo en un medio acuoso similar al del presente trabajo (es decir, usando ácido sulfúrico y sulfato férrico), obtuvieron una energía de activación de 61.2 kJ mol⁻¹, concluyendo que la reacción está limitada por la difusión a través de la capa de los productos de reacción sulfato-azufre elemental. Estos autores consideran que la capa de azufre elemental se deposita alrededor de los cristales de galena, atribuyendo dicha formación por la oxidación del H₂S con el ion férrico (de

acuerdo con la ecuación 4). En nuestro trabajo, se tiene un concentrado mixto, donde se tiene la asociación galena-anglesita. Posiblemente dicha asociación coadyuva a que la capa de azufre elemental pueda formarse no solo en la galena si no también en la anglesita (por afinidad química), permitiendo el sulfato de plomo formado durante la conversión sea poroso o no inhiba la difusión de reactivos y productos. Por lo que la etapa limitante encontrada sea la de control químico.

La Tabla 3 muestra las especies mineralógicas identificadas y su composición (en % en peso) de una de las muestras después de la conversión bajo estas condiciones. Las cantidades fueron calculadas a partir de los análisis químicos por FRX, la identificación por DRX y apoyado en los análisis MEB. La tabla muestra un contenido final de galena del 1%, siendo el resto convertido a sulfato de plomo.

Tabla 3. Cuantificación de especies en muestra después de conversión.

Especies identificadas	Composición (% peso)
Anglesita, PbSO ₄	27
Galena, PbS	1
Calcopirita, CuFeS ₂	8
Esfalerita, ZnFeS	16
Pirita, FeS ₂	41
Material no identificado	4

Con la finalidad de corroborar el procesamiento del concentrado por la ruta de conversión a sulfato, y evaluar la factibilidad de que dicho sulfato pueda ser carbonatado, se realizaron las pruebas exploratorias de carbonatación. La conversión del sulfato de plomo también tiene el objetivo de determinar si tanto el sulfato proveniente de la conversión de la galena, como el sulfato presente originalmente en el concentrado (como anglesita) pueden o son susceptibles de reaccionar con el carbonato de sodio. Esto es, si hay diferencia entre un compuesto formado por la reacción y una especie mineralógica de igual composición química.

Para tales objetivos, una de las muestras sulfatadas fue carbonatada, utilizando una relación de sólidos de 10%, una temperatura de 70 °C, agitación mecánica a 400 r.p.m., por una hora, y una relación de 10% en exceso de carbonato de sodio con

respecto al requerido estequiométricamente por el sulfato de plomo, de acuerdo con la siguiente reacción:



La muestra carbonatada fue analizada por DRX para identificar las fases presentes y validar la formación del carbonato (Fig. 10). Con los análisis químicos del sólido por FRX y de la solución resultante, se hizo una reconstrucción mineralógica, mostrada en la Tabla 4, para determinar cuantitativamente las especies y el porcentaje de conversión.

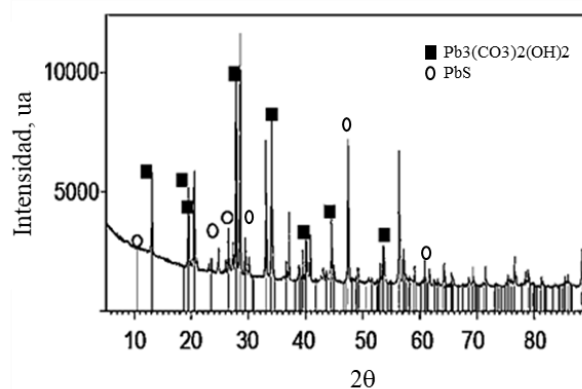


Figura 10. DRX de la muestra carbonatada.

Los datos indican que hubo una conversión total del sulfato a carbonato de plomo, al no detectarse sulfato (ni anglesita) en el sólido ni obtenerse plomo disuelto en la solución líquida. Solo se observa la presencia de galena, misma que no se sulfató en la etapa anterior.

Tabla 4. Principales especies carbonatadas identificadas por DRX y cuantificadas por reconstrucción mineralógica con los análisis de FRX.

Especies identificadas	Composición (% peso)
Hidrocerusita, Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	33
Galena, PbS	1
Calcopirita, CuFeS ₂	7
Esfalerita, ZnFeS	21
Pirita, FeS ₂	35
Material no identificado	4

4. CONCLUSIONES

Este trabajo se enfocó a estudiar la conversión de sulfuro a sulfatos, analizando algunas variables y la cinética de la reacción. A partir de los resultados se determinó que las mejores condiciones para obtener una conversión superior al 90% fueron con temperatura de 90 °C, 0.09 de sulfato férrico y 1.1 M de ácido sulfúrico, en un tiempo mínimo de 1 hora, siendo la variable más importante la temperatura. Se concluye, de acuerdo con los resultados, que la cinética de sulfatación se lleva a cabo siguiendo el modelo de núcleo decreciente, donde el sulfuro se convierte y forma de una capa de producto de reacción (sulfato de plomo) alrededor de la partícula. El valor calculado para la energía de activación fue de 36.81 kJ mol⁻¹, el cual indica que la reacción está gobernada más por la reacción química que por la difusión, indicando que la capa formada es porosa; luego, al crecer la capa, disminuiría la difusión de reactivos en la misma, por lo que, globalmente, la reacción tiene un control mixto. El hecho de que la temperatura sea un factor muy significativo apoya la conclusión de que la conversión está gobernada principalmente por la reacción química.

Los resultados obtenidos en las etapas de carbonatación indican prácticamente una eficiencia de 100%, esto es, todo el sulfato es carbonatado (independientemente si es sulfato producido por la conversión o sulfato original del concentrado). Esto permite deducir, y corroborar, que la capa de producto formada en la conversión de sulfuro a sulfato es porosa, facilitando la difusión de reactivos en las diferentes etapas, por lo cual las reacciones ocurren en un tiempo relativamente corto (1 hora). Finalmente se puede concluir que, dado que la etapa de carbonatación presenta alta eficiencia en los porcentajes de transformación, la etapa inicial de conversión de sulfuro a sulfato pudiera ser la etapa limitante del proceso global. Sin embargo, este estudio muestra que conociendo los factores que afectan dicha conversión, es posible también obtener buenos porcentajes de sulfatación de la galena. Y en tiempos relativamente cortos (3 horas para las 2 etapas), comparado con otros procesos de lixiviación de sulfuros de metales base. Obviamente, faltaría analizar la obtención de plomo en solución (lixiviación) y de esta a plomo metálica (electro-obtención) para así poder comparar todo el procesamiento hidrometalúrgico con el

pirometalúrgico.

5. AGRADECIMIENTOS

Eduardo Cedillo agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-México) por la beca proporcionada para la realización de sus estudios de posgrado.

6. REFERENCIAS

- [1]. Strunnikov SG, Koz'min YA. *Chem. Sustainable Dev.* 2005; 13: 483-490.
- [2]. Adebayo AO, Ipinmoroti KO, Ajayi O. *J. Min. and Mater. Charac. Eng.* 2006; 5 (2): 167-177.
- [3]. Golpayegani MH, Abdollahzadeh AA. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2017; 27: 2704-2714.
- [4]. Moradi S, Monhemius AJ. *Min. Eng.* 2011; 24: 1062-1076.
- [5]. Eric RH, Timucint JS. *J. S. Afr. Inst. Min. Metal.* 1989; 89 (2): 33-39.
- [6]. Fuerstenau MC, Nebo CO, Elango BV, Han KN. *Metal. Trans. B.* 1987; 18b: 25-30.
- [7]. Zárate-Gutiérrez R, Lapidus GT. *Hydrometal.* 2014; 144: 124-128.
- [8]. Adebayo AO, Olasehinde, EF. *Mineral Proc. Extrac. Metal.* 2015; 124 (3) 137-142.
- [9]. Baba AA, Adekola FA. *J. Saudi Chem. Soc.* 2012; 16: 377-386.
- [10]. Pritzker M. *Metal. Mater. Trans. B.* 1998; 29b: 953-960.
- [11]. Xie H, Zhang L, Li H, Koppala S, Yin S, Li S, Yang K, Zhu F. *Mater. Res. Express.* 2019; 6 (7): 1-10.
- [12]. Anugrah RI, Amalia D, Mubaro MZ. *Indonesian Min. J.* 2018; 21 (2): 89-97.
- [13]. Mahyar S, Ghasemi S, Azizi A. *J Mater Res Technol.* 2018;7 (2): 118-125.
- [14]. Greet C, Smart RC. *Min. Eng.* 2002; 15 (7): 515-522
- [15]. Aydogan S, Aras A, Uçar G, Erdemoglu M. *Hydrometal.* 2007; 89: 189-195.
- [16]. Wu Z, Dreisinger DB, Urch H, Fassbender S. *Hydrometal.* 2014; 142: 23-35
- [17]. Jin B and Dreisinger DB. *Sep Purif. Tech.* 2016; 170: 199-207.
- [18]. Ferracin LC, Chácon-Sanhueza AE, Davoglia RA, Rocha LO, Caffeu DJ, Fontanetti AR, Rocha-Filho RC, Biaggio SR, Bocchi N. *Hydrometal.* 2002; 65:137-144.
- [19]. Wen-qing Q, Hu L, Shuang-hua T, Wei SP. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009; 19: 479-483

- [20]. Dutrizac JE, Chen TT. *Media. Metal. Mater. Trans. B.* 1995; 26B:
- [21]. Lu KY, Chen CY. *Hydrometal.* 1986; 17: 73-83
- [22]. Lee HY. *Hydrometal.* 2009; 96: 103-107.
- [23]. Gong, Y, Dutrizac JE, Chen TT. *Hydrometal.* 1992; 28: 399-421.
- [24]. Morachevskii AG, Vaisgant ZI, Rusin AI, Khabachev MN. *Russian J. Appl. Chem.* 2001; 74 (7): 1103-1105.
- [25]. Onuoha AC. 2002. Process for producing low alpha lead methane sulfonate. USPatent 6,428,676 B1.
- [26]. Habashi F. *Hydrometallurgy of lead.* *Metall.* 2005; 59(3): 114-118.
- [27]. Roine A. *HSC Chemistry 6.* Available online: www.outotec.com/hsc (accessed on 22 March 2019).
- [28]. Puigdomenech I, *Medusa software, v. 6,* 2010. <http://www.kemi.kth.se/medusa>.
- [29]. Habashi F., 1999. *Kinetics of Metallurgical Process.* Ed. Quebec (Canada): Métallurgie Extractive, 1999, p.
- [30]. Anand S, Das SC, Das RP, Jena PK. *Hydrometal.* 1988; 20:155-168.
- [31]. Romankiw LT, De Bruyn PL. *Kinetics of dissolution of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid.* En: Wadsworth M, Davis FT (Eds.), *Unit Processes in Hydrometallurgy:* Gordon & Breach Science Publishers, N.Y. 1963.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

EDUARDO J CEDILLO S (ORCID 0000-0002-0362-5079) es egresado del programa de Doctorado en Ciencias y Tecnología de los Materiales de la Universidad Autónoma de Coahuila. Actualmente, profesor de la Universidad Tecnológica de la Región Centro de Coahuila. Sus áreas de investigación e interés profesional son los procesos extractivos y tecnologías ambientales.

FRANCISCO R. CARRILLO P. (ORCID 0000-0002-0413-0676) es Doctor en Ingeniería Metalúrgica por el Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo (México). Actualmente es Profesor Investigador de la Facultad de Metalurgia de la Universidad Autónoma de Coahuila. Sus áreas de interés e investigación son la hidrometalurgia de metales nobles y metales base y el tratamiento de residuos y efluentes metalúrgicos.

CATALINA PÉREZ B. (ORCID 0000-0002-2836-010X) es Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el Institut National Polytechnique de Grenoble (2003). Profesora Investigadora del Depto. de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC. Líneas de investigación: síntesis orgánica y macromolecular, caracterización de materiales.

MA. J. SORIA A. (ORCID 0000-0003-3910-7772) es Doctora en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica y Cerámica por el Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo (México). Actualmente es Profesor Investigador de la Facultad de Metalurgia de la Universidad Autónoma de Coahuila. Sus áreas de interés e investigación son la caracterización de materiales, la metalurgia física y conformado de materiales.

ISAÍAS ALMAGUER G. (ORCID 0000-0003-4076-3697) es Ingeniero Metalúrgico con Maestría en Metalurgia Extractiva del Instituto Politécnico Nacional. Se ha especializado en los procesos extractivos (hidro, piro y/o electrometalúrgicos) del zinc, plomo, cobre, oro y plata, y sus subproductos. Actualmente es Gerente del Área de Procesos Metalúrgicos en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la empresa Peñoles.

ALEJANDRO RESÉNDIZ M (ORCID 0000-0002-6712-1195), Doctor en Ciencias Química con especialidad en Electroquímica, en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). Actualmente Especialista en el Departamento de Procesos Metalúrgicos del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT) de Peñoles. Sus líneas de Investigación son la purificación de solución de zinc (Cu, Co, Sb, Cd), extracción de cadmio a partir de secundarios, lixiviación de plomo mediante métodos alternativos (ácido metanosulfónico, EDTA), electro-beneficio de Cu, Zn, Cd y electro-refinación de Au, Ag, Cu y Pb.