

Lixiviación oxidante de sulfuros complejos en soluciones de cloruro amónico: cinética de la lixiviación de la esfalerita^(*)

J.L. Limpo^(*)

Resumen Tras la revisión de las publicaciones recientes sobre la lixiviación de esfalerita en medio cloruro, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de la lixiviación oxidante con oxígeno de esfalerita en soluciones concentradas de cloruro amónico en presencia de ion cúprico. Este estudio se ha realizado sobre una esfalerita de gran pureza y un concentrado diferencial de cinc. En el intervalo de temperatura estudiado (80 a 130 °C) la disolución se produce de acuerdo con una cinética de control mixto según el modelo de "núcleo sin reaccionar", en el que tanto la difusión en la capa de azufre como la reacción química en el núcleo son etapas controlantes. La expresión matemática de este modelo es: $[1-(1-X)^{1/3}] + B [1 - 2/3 X-(1-X)^{2/3}] = k_r t$. Se ha estudiado la influencia que sobre la velocidad de reacción tiene la temperatura, tamaño de partícula y concentración de cúprico. Los valores de la energía de activación de la constante k_r que se han obtenido para la esfalerita pura y el concentrado de cinc son, respectivamente, 66,4 y 67,6 kJ/mol. La velocidad de la disolución del cinc aumenta con la potencia 0,43 de la concentración de cúprico. Los resultados obtenidos de la influencia del tamaño de partícula ($k_r \propto 1/r_0$ y $B \propto r_0$), son los que teóricamente predice el modelo de control mixto, hecho que corrobora la validez de este modelo cinético.

Palabras clave: **Lixiviación. Esfalerita. Cinética. Medio cloruro amónico.**

Oxidizing leaching of complex sulphides in ammonium chloride: sphalerite leaching kinetics

Abstract Recent studies on chloride leaching of sphalerite are reviewed. The kinetics of oxygen leaching of sphalerite in concentrated ammonium chloride solutions in the presence of cupric ion has been studied. A pure sphalerite and a zinc concentrate have been tested. 80-130 °C temperature range, the dissolution occurred according to a mixed model which assumed both diffusion through sulfur layer and a surface reaction in the shrinking core model. This is described mathematically as: $[1-(1-X)^{1/3}] + B [1 - 2/3 X-(1-X)^{2/3}] = k_r t$. The effect of temperature, cupric concentration and particle size on the dissolution rate were determined. The activation energy of the rate constant k_r for the pure sphalerite and zinc concentrate was found to be 66.4 and 67.6 kJ/mol respectively. The dissolution rate increased as the 0.43 power of the cupric chloride concentration. The results obtained for the effect of particle size show, such as it is predicted by the kinetic mixed model, that the rate constant k_r is inversely related, and the parameter B is directly related, to particle radius.

Keywords: **Leaching. Sphalerite. Kinetics. Ammonium chloride medium.**

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, como respuesta a la problemática que plantea el aprovechamiento metalúrgico de los sulfuros complejos y la importancia de sus reservas, se ha dedicado gran atención a su estudio, especialmente al de su beneficio por vía

hidrometalúrgica (1 y 2). La orientación preferente hacia la vía hidrometalúrgica ha sido consecuencia, tanto de la capacidad y aptitud de esta vía para el tratamiento de minerales pobres o complejos, como a que con ella se evitan las emisiones de SO₂ de los procesos pirometalúrgicos convencionales, sin olvidar que el azufre de los sulfuros atacados se puede obtener como azufre elemental y dejar la pirita prácticamente sin atacar, hecho que no sólo evita la contaminación atmosférica con SO₂, sino que permite, también, separar totalmente la producción de metal de la fabricación del ácido sulfúrico.

^(*) Trabajo recibido el día 14 de noviembre de 1996.
^(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

Dos son los medios generalmente propuestos para el tratamiento hidrometalúrgico de estos sulfuros complejos: medio sulfato (3 y 4) y medio cloruro (16-23).

La lixiviación en medio sulfato tiene la gran ventaja de no presentar los problemas de corrosión del medio cloruro. Tiene el grave inconveniente de la insolubilidad de algunas de sus sales, lo que obliga a un tratamiento posterior de los residuos de lixiviación para la recuperación de los valores metálicos no solubilizados (plomo y plata). Este problema se agrava con la posible formación de jarositas de plomo y plata durante la lixiviación (5 y 6), lo que produciría las correspondientes pérdidas de estos metales en los tratamientos posteriores.

El medio cloruro da lugar a cinéticas de lixiviación más favorables que el medio sulfato (7). Además, la solubilidad de los cloruros es mayor, aumentando adicionalmente al crecer la concentración de cloruros (7-10) por el efecto complejante de este ion. Estas características hacen al medio cloruro más apropiado para el tratamiento de este tipo de minerales polimetálicos, ya que su utilización permite la solubilización y recuperación de todos los valores metálicos en una sola etapa de lixiviación. Por otra parte, el desarrollo de nuevos materiales con buena resistencia a la corrosión en medio cloruro ha hecho que desaparezca la prevención que existía hacia este medio. Todo esto ha conducido a que se dedique progresiva atención hacia la vía cloruros, que se ha plasmado en la propuesta y desarrollo de diversos procesos de interés como son Cymet (11), Clear-Duval (12), Minimet (15), Canmet (18), Zincex (13) y Cuprex (14). Dentro de esta corriente hay que situar, también, el desarrollo en los últimos años de un nuevo proceso, el CENIM-LNETI (22 y 23), que introduce importantes innovaciones y abre nuevas perspectivas en el tratamiento de sulfuros complejos. En este proceso se proponen como medio lixivante las soluciones concentradas de cloruro amónico. Sobre la lixiviación de sulfuros en medio cloruro existe una amplísima bibliografía, puesta de manifiesto en algunas excelentes revisiones (2, 7 y 16). Sin embargo, la bibliografía referida específicamente al medio cloruro amónico es muy limitada y se reduce en la práctica a la producida por los propios autores del proceso CENIM-LNETI (22-29). En este proceso, la lixiviación se realiza empleando oxígeno como oxidante en presencia de ion Cu^{2+} . La adición de cloruro amónico al medio lixivante, además de proporcionar una concentración de cloruros que produce un poder solubilizante adecuado, tiene, en este caso, otras funciones importantes que caracterizan al nuevo proceso (22), y que se derivan del carácter débilmente ácido del ion amonio, de acuerdo con la reacción:



en la que se genera, a su vez, amoníaco.

La utilización de cloruro amónico presenta, por consiguiente, una doble ventaja. Por una parte, cumple con el objetivo, tal y como lo hacen los otros cloruros, de aportar a la solución la concentración adecuada de ion cloruro, Cl^- . Pero por otra, además, el ion amonio es capaz de generar los protones necesarios para la lixiviación de los sulfuros, generando a su vez amoníaco. El amoníaco generado forma complejos de gran estabilidad con la mayoría de los metales comunes (Cu^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , etc.), lo que contribuye a aumentar el poder solubilizante de este medio. La generación de amoníaco y su acumulación en el transcurso de la lixiviación no da lugar a un aumento importante del valor del pH, ya que la solución generada (solución amónica-amoniaca en presencia de metales con alto poder complejante del amoníaco) se comporta como un buen sistema tampón. En consecuencia, la lixiviación se desarrolla a pH prácticamente constante, con un valor muy próximo a la neutralidad, en general en el intervalo 6-7. Esto es una característica muy importante de la lixiviación en medio cloruro amónico, su carácter de lixiviación neutra, cuya principal consecuencia, debido al alto valor en que se mantiene el pH de la solución, es el bajísimo nivel de impurezas que se consigue en la solución resultante. En especial, la solución está totalmente exenta de hierro.

La falta de antecedentes con respecto al proceso CENIM-LNETI, en cuanto a la utilización de las soluciones de cloruro amónico como medio lixivante, ha supuesto que existan importantes lagunas en el conocimiento de muchos de los aspectos básicos que la utilización de este sistema lixivante plantea. En los últimos años se han estudiado aspectos importantes tales como las reacciones que se producen en el ataque de la esfalerita, calcopirita, galena y piritita (24), el papel y control de los sulfatos durante la etapa de lixiviación de este proceso (25), y los diagramas de solubilidad de los sistemas $\text{CuCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (30-33). Siguen, sin embargo, sin estudiarse otros aspectos básicos, tales como la cinética de ataque de los distintos sulfuros, cuyo conocimiento es también de enorme importancia para la utilización y desarrollo adecuado del proceso. El presente trabajo está dedicado al estudio de la cinética de lixiviación de la esfalerita, siendo el primero de una serie dedicada al estudio de las cinéticas de ataque en medio cloruro amónico de cada una de las distintas especies minerales que constituyen los sulfuros complejos.

1.1. Cinética de la lixiviación de la esfalerita.

Antecedentes

No se han encontrado antecedentes bibliográficos sobre la cinética de la lixiviación de esfalerita en soluciones de cloruro amónico. El conocimiento que existe de la cinética de ataque de la esfalerita en medio cloruro es, por tanto, el proporcionado exclusivamente por los estudios realizados en soluciones de otros cloruros distintos del amónico.

En la lixiviación de la esfalerita en medio cloruro, son dos las vías posibles que se pueden seguir y que, consecuentemente, se han estudiado: la oxidante y la no oxidante.

La lixiviación no oxidante consiste en la simple disolución en ácido clorhídrico. La disolución, en este caso, está regulada por la correspondiente reacción de equilibrio, lo que supone la necesidad de eliminar el SH₂ producido para no limitar el grado de disolución del metal. Los estudios cinéticos (34-36) muestran que la reacción de disolución es de primer orden respecto a [H⁺] y está muy influenciada por la concentración de cloruros, así como por el contenido de hierro de la esfalerita.

En la lixiviación oxidante, son varios los agentes que se han propuesto y estudiado con este fin: O₂ (37), Cl₂ (17), Cu²⁺ (12, 15 y 19) y Fe³⁺ (18, 20, 21 y 38). La lixiviación oxidante en medio cloruro amónico, tal y como se propone en el proceso CENIM-LNETI (22), se realiza con oxígeno en presencia de ion cúprico. La presencia del ion Cu²⁺ resulta esencial, ya que en su ausencia la velocidad de lixiviación disminuye considerablemente, hasta el punto que a temperaturas inferiores a 105 °C la lixiviación prácticamente se paraliza. Este comportamiento se interpreta como debido a que es el ion Cu²⁺ el que realiza el ataque de los sulfuros, siendo el papel del oxígeno el de regenerar el sistema mediante la oxidación del ion Cu⁺ que se produce. La lixiviación de sulfuros con CuCl₂ ha sido muy estudiada en los últimos años (50-55), aunque orientada a la lixiviación de calcopirita. A elevadas concentraciones de cloruros, el ataque de los sulfuros por los iones cúprico y férrico muestra grandes similitudes, siendo, en ambos casos, de naturaleza electroquímica (56 y 57). Los conocimientos que existen sobre la cinética de lixiviación de la esfalerita en medio cloruro provienen casi exclusivamente de los estudios de lixiviación con cloruro férrico, ya que es este el agente oxidante con el que se han realizado la mayoría de los estudios cinéticos existentes en este medio. Los resultados obtenidos en dichos trabajos presentan discrepancias que, en muchos casos, pueden achacarse tanto a diferencias en las condiciones experimentales como a las que existen entre los propios minerales utilizados. En relación con los resultados obtenidos, estos estudios se pueden clasificar en tres grupos.

En el primero se incluyen los que proponen que la cinética de lixiviación se desarrolla por control difusional, siguiendo el modelo de “núcleo sin reaccionar” (*shrinking core model*), de acuerdo con la ecuación (58 y 59):

$$t_d = \frac{1}{k_d} \left[1 - 2/3X - (1-X)^{2/3} \right]; \quad k_d = \frac{2 D_e \Delta C_e}{\rho r_0^2} \quad [2]$$

donde t representa el tiempo y X , definido por la ec. $X = 1 - (r/r_0)^3$, es la fracción de mineral lixiviado. Este es el modelo al que se ajusta la lixiviación según la conclusión a la que se llega en un estudio realizado con una esfalerita previamente activada con hierro (39), así como en sendos estudios realizados sobre esfaleritas naturales (40 y 41). En el caso de (40), los autores llegan a esta conclusión como consecuencia del bajo valor que obtienen para la energía de activación (27,5 kJ/mol). Por el contrario, en (41) la alcanzan, al obtener unos resultados que muestran un buen ajuste con la ec. cinética [2], junto con una variación lineal de la velocidad de lixiviación respecto a la concentración de férrico; hecho que interpretan se debe a que la etapa controlante es la difusión del ion férrico a través de la capa de azufre que se forma sobre la esfalerita. Esta interpretación, sin embargo, es difícilmente compatible con el valor excesivamente alto (90,5 kJ/mol) que en dicho trabajo se obtiene para la energía de activación.

En un segundo grupo de estudios, más numeroso, están los trabajos en los que se encuentra que la cinética de lixiviación está controlada por reacción química en la superficie del núcleo (42-46), según el modelo de “núcleo sin reaccionar” de acuerdo con la ecuación cinética:

$$t_r = \frac{1}{k_s} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right]; \quad k_s = \frac{k C_r^n}{\rho r_0} \quad [3]$$

En este grupo de trabajos se observan ciertas discrepancias cuando se analizan los valores que se obtienen en cada estudio para la energía de activación de la disolución del cinc: 40,3 kJ/mol (41), 41,8 kJ/mol (42), 47,0 kJ/mol (46), 58,0 kJ/mol (44) y 58,4 kJ (43). Una de las causas de las diferencias que existen entre estos valores puede estar relacionada con el hecho de que estos estudios se han realizado sobre esfaleritas distintas, con distintos contenidos de hierro. La influencia que el contenido de hierro de la esfalerita tiene sobre la cinética de su disolución se ha estudiado de forma sistemática en un trabajo (47) realizado sobre quince muestras diferentes de esfaleritas con contenidos de hierro en solución sólida que van desde el 0,04 al 14,7

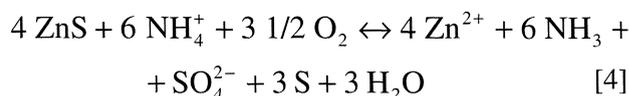
%. Para todas estas esfaleritas se encontró que la lixiviación estaba regulada por control químico en la superficie, según la ec. [3]. Asimismo, se observó que la velocidad de lixiviación aumentaba considerablemente al incrementarse el contenido de hierro, comprobándose, como cabía esperar, que el valor de la energía de activación variaba al hacerlo el contenido de hierro de la esfalerita. La variación que se obtuvo de la energía de activación para el intervalo del contenido de hierro estudiado fue de 39 a 81 kJ/mol, disminuyendo la energía de activación al aumentar el contenido de hierro. Este resultado explica las diferencias que aparecen en la bibliografía para los valores de la energía de activación.

Otro aspecto de este segundo grupo de estudios, donde también existe una cierta discrepancia, es en la influencia que la concentración de férrico tiene sobre la velocidad de lixiviación. Así, en (42) se encuentra que la velocidad de lixiviación varía con la potencia 0,14 de la concentración de férrico, en (43) que lo hace con la potencia 0,36, en (44) que lo hace con la potencia 0,5 para concentraciones bajas de férrico mientras que la reacción es de orden cero para concentraciones altas, y en (45) que varía con la potencia 0,5.

Existe, por último, un tercer grupo de estudios más pequeño en el que se encuentra que tanto la reacción química como la difusión juegan un papel importante en la lixiviación. Dentro de este grupo se encuadran los resultados obtenidos en (49), que muestran su ajuste tanto al modelo de control difusional según la ec. [2], como al modelo de control por reacción química según la ec. [3]. En este trabajo se comprueba, sin embargo, que existe una influencia clara de la capa de azufre sobre la velocidad de lixiviación, ya que se obtiene un aumento significativo de la velocidad al eliminar la capa añadiendo un disolvente adecuado del azufre. En otro estudio de este grupo (48), realizado sobre tres concentrados de flotación diferentes, se encuentra que en la fase inicial de lixiviación la reacción química en la superficie de la esfalerita es la que controla la velocidad de lixiviación, mientras que en la fase final lo es la difusión a través de la capa de azufre producida. El proceso global sigue el modelo de control mixto que incorpora tanto la difusión como la reacción química.

La diferencia más importante que existe entre la lixiviación en medio cloruro amónico y las restantes lixiviaciones realizadas en medio cloruro es la acidez del medio lixivante, ya que mientras es muy próxima a la neutralidad en el caso del medio cloruro amónico, tiene un pH marcadamente ácido en los restantes medios. Esta diferencia en la acidez da lugar, de acuerdo con (60), a que mientras en medio ácido el producto de oxidación del azufre sulfuro es prácticamente sólo azufre elemental sin apenas oxidación a sulfato (2), en la lixiviación en soluciones

de cloruro amónico, el 75 % del sulfuro oxidado se transforma en azufre elemental y el 25 % restante en sulfato (24), de acuerdo con la reacción:



Como se ha señalado, el ataque de la esfalerita en medio cloruro amónico se desarrolla a través del ion cúprico, y como producto de reacción se produce también aquí una capa de azufre elemental sobre la esfalerita. En consecuencia, el ataque se desarrolla también de forma similar a cómo se produce en la lixiviación con cloruro férrico. Existe aquí, sin embargo, una diferencia importante que deriva del alto valor en que se mantiene el pH durante la lixiviación, que es la precipitación, como óxido férrico hidratado, de todo el hierro contenido en la esfalerita. La precipitación del hierro se puede producir parcial o totalmente en la capa de azufre, dando lugar a una mayor resistencia a la difusión. Cabe esperar, por tanto, una mayor incidencia en este caso de las etapas difusionales en el control global de la lixiviación.

La falta de antecedentes bibliográficos sobre la cinética de la lixiviación de esfalerita en medio cloruro amónico ha dado lugar a que exista una laguna importante en su conocimiento. El presente estudio pretende contribuir a paliar esta situación. El trabajo se ha centrado en el estudio de la influencia de las principales variables que inciden en la lixiviación con oxígeno de la esfalerita en soluciones de cloruro amónico en presencia de cobre, con el objetivo final de determinar el modelo cinético de este ataque.

2. MATERIALES Y TÉCNICA EXPERIMENTAL

En los ensayos de lixiviación se han utilizado dos materias primas: un concentrado diferencial de cinc obtenido por flotación de sulfuros piríticos complejos del Sur-Oeste de la Península Ibérica, y una esfalerita de gran pureza de La Cavada (Santander). La composición química de ambos materiales se recoge en la tabla I.

TABLA I.- Análisis de los minerales de cinc, % en peso

TABLE I.- Zinc ore analysis, % wt

	Zn	Fe	Cu	Pb	S
Concentrado de cinc	46,2	14,6	0,40	0,65	36,8
Mineral La Cavada	66,2	0,54	0,10	0,04	32,4

El análisis por difracción de rayos X del concentrado diferencial de cinc muestra que la esfalerita es el mineral constituyente mayoritario de este material (76 %) y la pirita su impureza principal (21 %), existiendo también calcopirita y galena aunque en pequeñas proporciones. El análisis con microsonda de la esfalerita contenida en el concentrado muestra la existencia de una elevada sustitución del cinc por hierro en la red. Esta sustitución se corresponde, cuantitativamente, con la fórmula $Zn_{0,9}Fe_{0,1}S$. Para los ensayos de lixiviación con el concentrado diferencial de cinc se utilizó la fracción granulométrica $-15 +10 \mu m$, que se obtuvo por tamizado húmedo, seguido de sucesivos lavados con acetona hasta la eliminación total de finos y posterior secado al vacío a temperatura ambiente.

Para la preparación de las muestras de mineral de La Cavada utilizadas en los ensayos de lixiviación, se partió de una serie de fragmentos cristalinicos de entre 1 y 3 cm de tamaño. Se seleccionaron aquellos fragmentos que se mostraban limpios de ganga y los trozos seleccionados se molieron. La composición del producto molido se muestra en la tabla I. El estudio por difracción de rayos X realizado sobre este producto muestra que la única especie mineralógica que se detecta es la esfalerita. Asimismo, el análisis con microsonda indica que el hierro está homogéneamente distribuido en la esfalerita. Se trata, por consiguiente, de una esfalerita de gran pureza y bajo contenido de hierro. El producto molido se sometió a un tamizado húmedo, seleccionándose para su utilización las fracciones $-355 +250 \mu m$, $-250 +180 \mu m$, $-180 +125 \mu m$, $-125 +90 \mu m$ y $-90 +63 \mu m$. Cada fracción se lavó repetidamente para la total eliminación de finos.

Los ensayos de lixiviación se realizaron en un autoclave de 2 L de capacidad, en el que todas las partes en contacto con la solución estaban construidas con titanio. El autoclave disponía de sistemas de calentamiento y enfriamiento independientes, lo que permitió realizar un preciso mantenimiento de la temperatura con una desviación máxima de $\pm 0,5$ °C en todos los ensayos. En una serie de ensayos previos se estudió la influencia de la agitación en la velocidad de lixiviación, comprobándose que por encima de 700 rpm no existía ninguna influencia de esta variable. A la vista de este resultado, todos los ensayos de este estudio se hicieron utilizando una velocidad de agitación de 1.200 rpm. La técnica utilizada en la realización de los ensayos de lixiviación fue similar a la seguida en estudios anteriores (22 y 24). El autoclave se cargaba con el mineral o concentrado y 1,25 L de solución 6 molar de NH_4Cl , medidos a 25 °C. Una vez cerrado el autoclave, se purgaba con nitrógeno, se evacuaba el nitrógeno por vacío (10 mm de Hg) y se iniciaba el calentamiento. Alcanzada la temperatura estableci-

da para el ensayo, se inyectaba el volumen requerido de solución 3 molar de cloruro cúprico, junto con la presión de oxígeno programada, momento en el que se comenzaba a medir el tiempo. El seguimiento de las lixiviaciones se llevó a cabo mediante la toma de muestras de la pulpa del autoclave a intervalos determinados de tiempo y análisis subsiguiente de las respectivas soluciones. El análisis del cinc se hizo por espectrofotometría de absorción atómica, y el de amoníaco valorándolo por retroceso usando naranja de metilo como indicador (24).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Reacciones químicas de ataque

En la lixiviación oxidante con oxígeno de la esfalerita en soluciones de cloruro amónico en presencia de ion cúprico, simultáneamente a la disolución del cinc, se produce amoníaco. Esto puede observarse en la figura 1, que muestra la evolución de la concentración de cinc y amoníaco en función del tiempo para ensayos de lixiviación de mineral de La Cavada realizados a 100, 110 y 120 °C. Estos

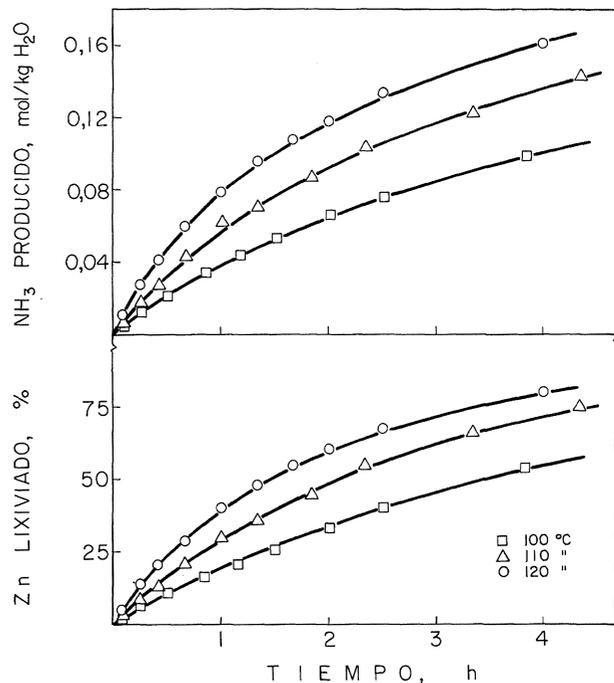
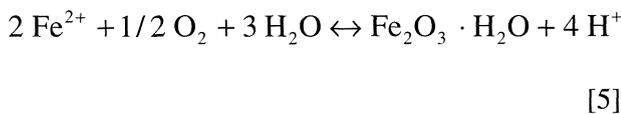


FIG. 1.— Cinc lixiviado y NH_3 producido en función del tiempo en ensayos de lixiviación realizados con esfalerita de La Cavada (granulometría $-90 +63 \mu m$), concentración de $Cu(II)$ 0,02 molar y 200 kPa de pO_2 , para 100, 110 y 120 °C.

FIG. 1.— Leached zinc and NH_3 produced versus time in leaching tests with La Cavada sphalerite ($-90 +63 \mu m$ granulometry), 0.02 molar $CuCl_2$ and 200 kPa pO_2 , for 100, 110 y 120 °C.

ensayos se hicieron con una concentración de cúprico 0,020 molal, una granulometría del mineral -90 +63 μm y una densidad de pulpa de 13,0 g de mineral/kg de agua.

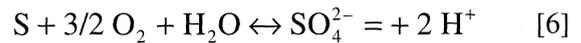
La evolución de la concentración de amoníaco en función de la de cinc en el transcurso de la lixiviación para estas tres temperaturas se muestra en la figura 2. De acuerdo con (24), la lixiviación del sulfuro de cinc se desarrolla siguiendo la reacción [4], en la que se produce amoníaco en una proporción de 1,5 moles/mol de cinc disuelto. La presencia de hierro en la esfalerita reduce el valor de esta proporción, como consecuencia de la oxidación del ion ferroso y subsiguiente precipitación del ion férrico formado, según la reacción:



que al generar ácido, neutraliza parte del amoníaco formado.

En la citada figura 2 se ha dibujado en trazo continuo una línea recta de pendiente 1,48 que es el valor que corresponde a la relación amoníaco/cinc para la lixiviación del mineral de La Cavada, si ésta se realiza según las reacciones [4] y [5]. Los resultados experimentales obtenidos corroboran que la lixiviación se realiza según estas reacciones, ya que, como se ve en dicha figura, los valores experimentales para las tres temperaturas tienden a ajustarse

al valor de esta pendiente, sobre todo para porcentajes bajos de cinc lixiviado. Sin embargo, cuando los porcentajes son elevados, se producen desviaciones que aumentan al incrementarse el porcentaje de cinc lixiviado, y que crecen, a su vez, al disminuir la temperatura. Estas desviaciones, dada la pureza del mineral de La Cavada (> 99 % de esfalerita), sólo pueden ser producidas por la oxidación de parte del azufre elemental formado en la lixiviación, de acuerdo con la reacción:



En estudios anteriores (22 y 24) se había observado que en el transcurso de la lixiviación se producía, de forma continua, una fuerte disminución del valor de la relación amoníaco/metal disuelto. Como posibles causas productoras de esta disminución se estudiaron la oxidación de la pirita y la del azufre elemental formado. Con este fin se hicieron entonces, paralelamente a los ensayos normales de lixiviación, otros en idénticas condiciones pero con la presencia de disolventes orgánicos inmiscibles con la fase acuosa. En estas lixiviaciones en presencia de disolventes orgánicos (61 y 62) se protege el azufre elemental formado al extraerlo de la fase acuosa y llevarlo a la fase orgánica, evitando así su oxidación. Los resultados que se obtuvieron en ambos tipos de ensayos, con y sin disolvente orgánico, ofrecieron valores similares para la relación amoníaco/metal disuelto, por lo que se concluyó que el azufre elemental era totalmente estable en las condiciones de lixiviación y que la única causa de disminución de la relación amoníaco/metal disuelto era la oxidación de la pirita.

Los resultados ahora obtenidos con el mineral de La Cavada evidencian que también se produce la oxidación de una pequeña parte del azufre elemental formado en la lixiviación. Este resultado, sin embargo, no contradice lo anteriormente expuesto, sino que, en cualquier caso, lo que hace es poner de manifiesto la escasa contribución relativa que la oxidación del azufre tiene frente a la oxidación de la pirita. La gran diferencia que existe entre las granulometrías del mineral de La Cavada y del concentrado diferencial de cinc da lugar a diferencias importantes en la velocidad de lixiviación, siendo mucho mayor en el caso del concentrado diferencial de cinc. Esto se traduce en que los tiempos de lixiviación para iguales porcentajes de cinc lixiviado son entre tres y cuatro veces superiores en el caso del mineral de La Cavada. Estas diferencias en los tiempos de lixiviación de ambos materiales explican el por qué mientras en un caso la oxidación del azufre es fácilmente detectable, en el otro, por su poca incidencia, pasó desapercibida.

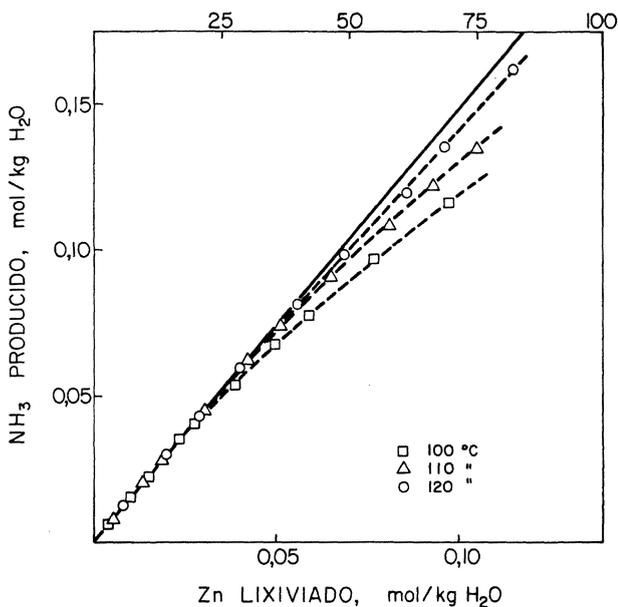


FIG. 2.— NH_3 producido en función del cinc lixiviado a 100, 110 y 120 $^\circ\text{C}$, para los resultados que muestra la figura 1.

FIG. 2.— NH_3 produced versus zinc leached at 100, 110 y 120 $^\circ\text{C}$ for the data given in figure 1.

La evolución de las concentraciones de cinc y de amoníaco se ha estudiado también en ensayos de lixiviación realizados con el concentrado diferencial de cinc. Los resultados obtenidos con las mismas temperaturas de 100, 110 y 120 °C se muestran en la figura 3. En estos ensayos se ha utilizado una concentración inicial de cúprico 0,02 molal, una granulometría -15 +10 μm y una densidad de pulpa de 35,0 g de mineral/kg de agua. Como se puede observar, en este caso la evolución de ambas concentraciones no sigue un curso paralelo, ya que mientras la del cinc crece continuamente, tendiendo a alcanzar asintóticamente el valor que marca su disolución total, la del amoníaco sólo crece hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual disminuye tanto más abruptamente cuanto mayor es la temperatura. La figura 4 muestra, para estas tres temperaturas, la evolución de la concentración de amoníaco en función de la de cinc disuelto. En ella se ha dibujado la recta de pendiente 1,28 que es el valor que corresponde a la esfalerita del concentrado diferencial de cinc, teniendo en cuenta su contenido de hierro y según las reacciones [4] y [5]. Como se puede observar, los valores experimentales para porcentajes de cinc lixiviado bajos se ajustan

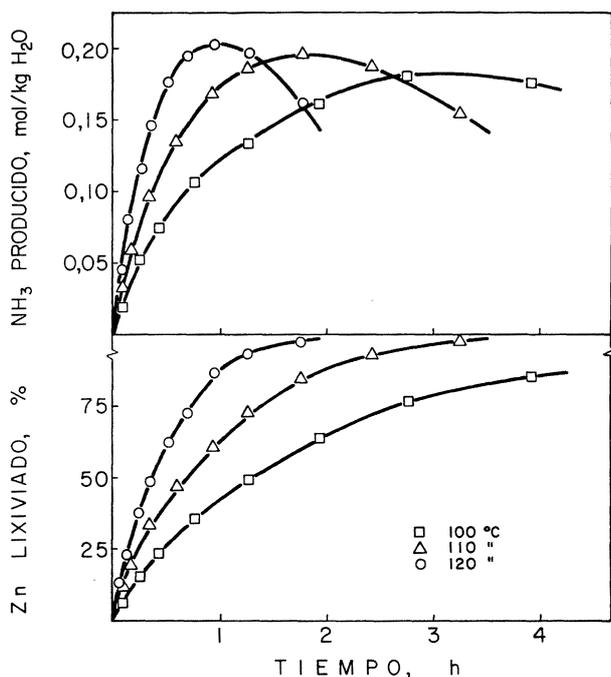


FIG. 3.— Cinc lixiviado y NH₃ producido en función del tiempo en ensayos de lixiviación realizados con el concentrado diferencial de cinc (granulometría -15 +10 μm), concentración de Cu(II) 0,02 molal y 200 kPa de pO₂, para 100, 110 y 120 °C.

FIG. 3.— Leached zinc and NH₃ produced versus time in leaching tests with zinc differential concentrate (-15 +10 μm granulometry), 0.02 molal Cu(II) and 200 kPa pO₂, for 100, 110 y 120 °C.

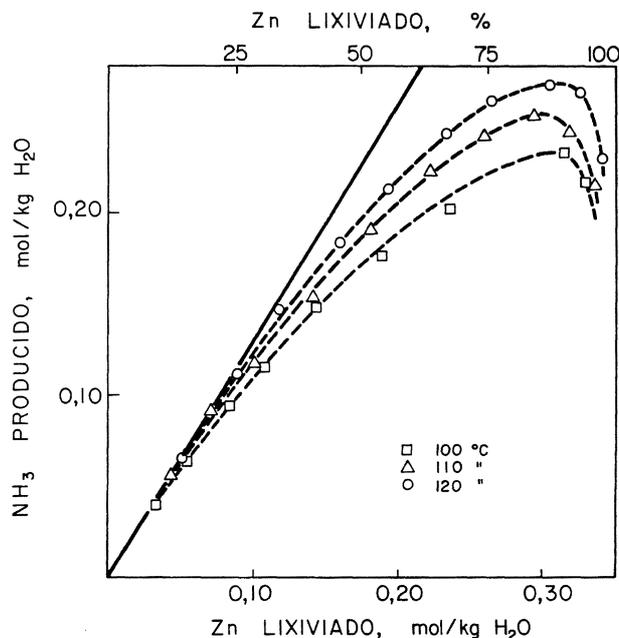
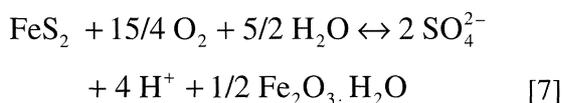


FIG. 4.— NH₃ producido en función del cinc lixiviado a 100, 110 y 120 °C, para los resultados que muestra la figura 3.

FIG. 4.— NH₃ produced versus zinc leached at 100, 110 y 120 °C for the data given in figure 3.

tan perfectamente a este valor de la pendiente. Las desviaciones que se producen para porcentajes elevados de cinc lixiviado son mayores en este caso que las producidas con el mineral de La Cavada, pese a alcanzarse en tiempos muy inferiores. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, estas desviaciones se deben esencialmente a la oxidación de la pirita, que se produce según la reacción (24):



Los máximos para el valor de la concentración de amoníaco (Fig. 3) se producen cuando se ha lixiviado ya la mayor parte de la esfalerita y, en consecuencia, la velocidad de ataque de la fracción que resta se ha hecho comparativamente muy pequeña. Estos máximos se alcanzan cuando se igualan las velocidades de producción de ácido según la reacción [7] y de amoníaco según la reacción [4]. A partir de este momento, la concentración de amoníaco disminuye de forma continua y progresiva, al pasar a ser mayor la velocidad de producción de ácido que la de amoníaco.

3.2. Modelo cinético

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos en un ensayo típico de lixiviación con mineral

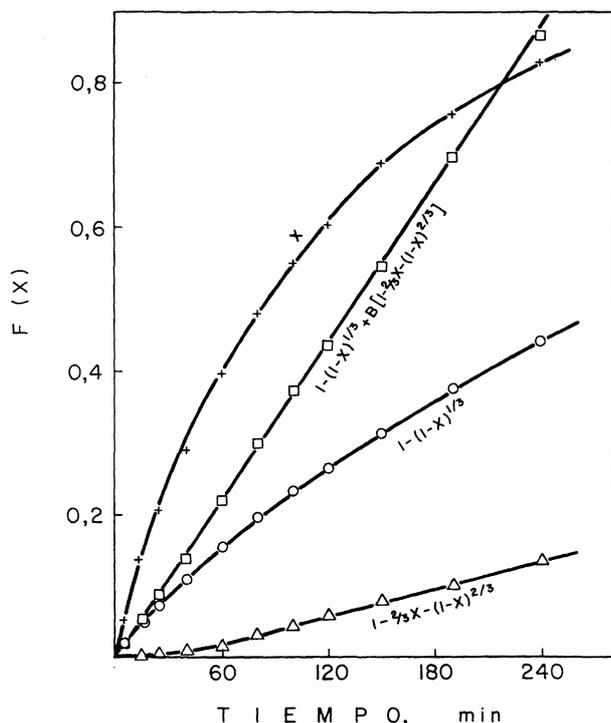


FIG. 5.— Representación en función del tiempo de la fracción X de cinc lixiviado o de las funciones $F(X)$ de las ecs. [2], [3] y [9] para un ensayo típico de lixiviación.

FIG. 5.— Plot of the data according to fraction reacted (X) and the functions $F(X)$ of Eq. [2], [3] and [9].

de La Cavada. Este ensayo se realizó con una granulometría de $-90 +63 \mu\text{m}$, densidad de pulpa de 13 g de mineral/kg de agua, concentración de cúprico 0,02 molal, una sobrepresión de oxígeno de 200 kPa y a 120 °C. En dicha figura se ha representado en ordenadas, además de la fracción X de cinc lixiviado, las funciones $[1-(1-X)^{1/3}]$ de la ec. [3] y $[1-2/3X-(1-X)^{2/3}]$ de la ec. [2]. Como se ve, los resultados experimentales no son descritos de forma apropiada ni por el modelo de control por reacción química en la superficie de la partícula de la ec. [3], ni por el modelo de control difusional en la capa de azufre de la ec. [2], ya que en ninguno de los dos casos la representación de sus funciones respectivas frente al tiempo da una línea recta.

En el modelo de control mixto (63-65), tanto la difusión como la reacción química controlan conjuntamente la lixiviación. De acuerdo con (65), en este caso la ecuación cinética sigue la ley de tiempos aditivos:

$$t = t_r + t_d \quad [8]$$

en la que:

t = Tiempo requerido para alcanzar un cierto grado de conversión en la lixiviación con control mixto.

t_r = Tiempo para alcanzar el mismo grado de conversión bajo control químico.

t_d = Tiempo para alcanzar el mismo grado de conversión bajo control difusional a través de la capa de azufre.

Llegándose a la ecuación:

$$k_r t = [1 - (1 - X)^{1/3}] + B [1 - 2/3 X - (1 - X)^{2/3}] \quad [9]$$

donde:

$$k_r = \frac{k C^n}{\rho r_0}; \quad B = \frac{k C^n r_0}{2 D_e \Delta C_e}; \quad [10]$$

El valor de B se reduce a $kr_0/2D_e$ cuando la reacción es de primer orden ($n = 1$) y es la misma especie la que interviene en las etapas de reacción química y difusión.

En la figura 5 se ha representado también la función $[1-(1-X)^{1/3} + B\{1-2/3 X-(1-X)^{2/3}\}]$ de la ec. [9]. Como se ve, los resultados experimentales se ajustan perfectamente a esta ecuación, alineándose en una recta que pasa por el origen, lo que indica en principio que la lixiviación se desarrolla siguiendo este modelo cinético de control mixto.

3.3. Influencia del tamaño inicial de partícula

En la figura 6 se muestran los resultados, de acuerdo con la ec. [9], de los ensayos efectuados con esfalerita de La Cavada con objeto de estudiar la influencia que el tamaño de partícula tiene en la cinética de lixiviación. Estos ensayos se han llevado a cabo con diferentes fracciones granulométricas ($-355 +250 \mu\text{m}$, $-250 +180 \mu\text{m}$, $-180 +125 \mu\text{m}$, $-125 +90 \mu\text{m}$ y $-90 +63 \mu\text{m}$) y con las restantes condiciones experimentales iguales, que se mantuvieron en los valores siguientes: temperatura 110 °C, densidad de pulpa 13 g de mineral/kg de agua, presión parcial de oxígeno 200 kPa y concentración de cúprico 0,02 molal.

En la figura 7 se han representado, en función del inverso del radio de partícula, los valores de la constante k_r de velocidad de lixiviación, obtenidos a partir de los valores de las pendientes de la figura 6. Como se puede ver en esta representación, los valores experimentales se alinean perfectamente siguiendo una recta que pasa por el origen, lo que indica que la constante k_r varía de forma inversamente proporcional al radio de la partícula r_0 .

Por otra parte, en la figura 8 se han representado en función del radio de la partícula los valores de la constante B obtenidos para cada fracción granulométrica. Como se puede observar aquí también

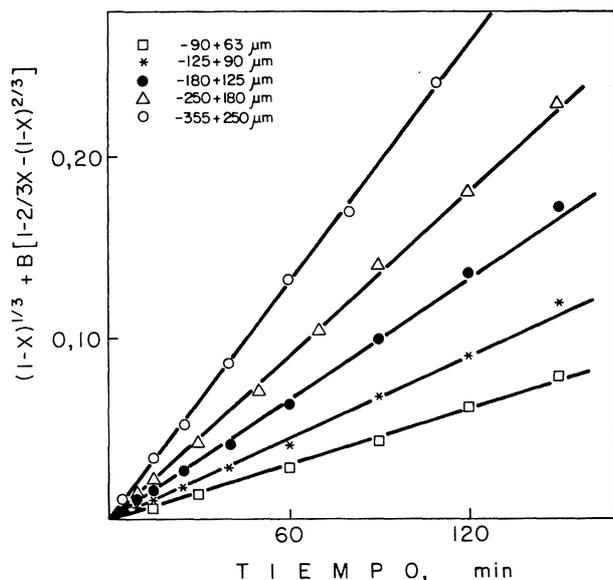


FIG. 6.— Resultados de la lixiviación de esfalerita de La Cavada para distintas fracciones granulométricas de acuerdo con la ec. [9], en ensayos realizados a 110 °C, 0,02 molal Cu(II) y 200 kPa de pO₂.

FIG. 6.— Leaching results according Eq. [9] for several particle sizes at 110 °C, 0.02 molal CuCl₂ and 200 kPa pO₂.

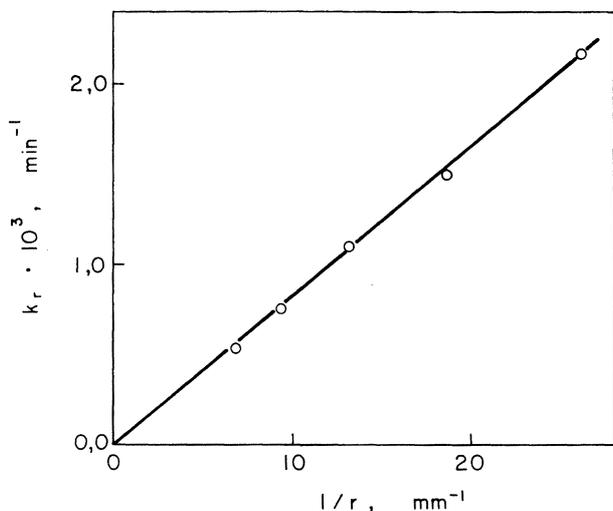


FIG. 7.— Representación de la constante de velocidad de reacción k_r en función del inverso del radio de partícula.

FIG. 7.— Plot of the apparent reaction rate constant, k_r , as a function of $1/r_0$.

existe una buena correlación lineal, pero en este caso el valor de la constante B es directamente proporcional al del radio de partícula r_0 .

Los resultados obtenidos en ambos casos ($k_r \propto 1/r_0$ y $B \propto r_0$) concuerdan con los teóricamente previstos para la lixiviación con control mixto, de acuerdo con la ec. [8], corroborando que la lixiviación se desarrolla según este modelo cinético.

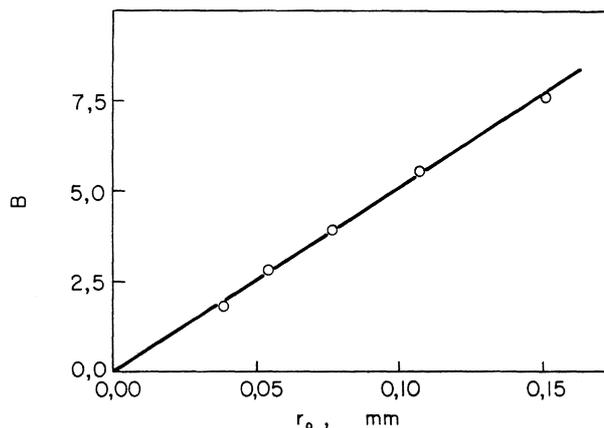


FIG. 8.— Representación del valor del parámetro B de la ec. [9] en función del radio de partícula.

FIG. 8.— Plot of parameter B value, Ec. [9], versus particle radius.

3.4. Influencia de la temperatura

En las figuras 9 y 10 se han representado, de acuerdo con la ec. [7], los resultados de ensayos efectuados a diferentes temperaturas con esfalerita de La Cavada y con el concentrado diferencial de cinc, al objeto de determinar la influencia que esta variable tiene sobre la velocidad de reacción. En el caso del concentrado diferencial de cinc, se ha utilizado la fracción granulométrica $-15 + 10 \mu\text{m}$,

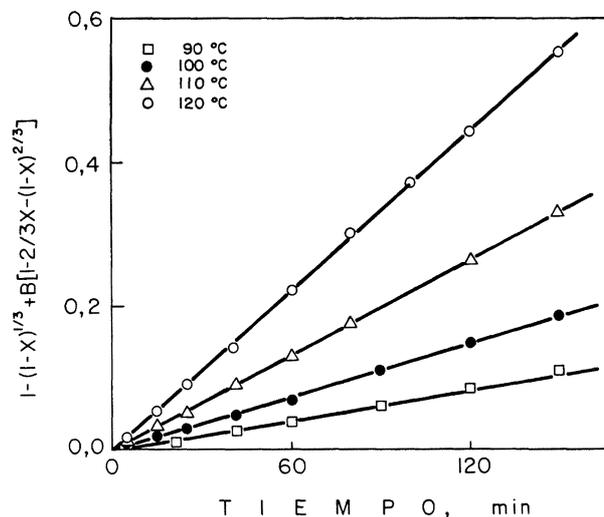


FIG. 9.— Resultados de la lixiviación de esfalerita de La Cavada (granulometría $-90 + 63 \mu\text{m}$) de acuerdo con la ec. [9] para distintas temperaturas, en ensayos realizados con 200 kPa de pO₂ y 0,02 molal de Cu(II).

FIG. 9.— Leaching results according to Eq. [9] for several temperatures, with La Cavada sphalerite ($-90 + 63 \mu\text{m}$ granulometry), 0.02 molal Cu(II) and 200 kPa pO₂.

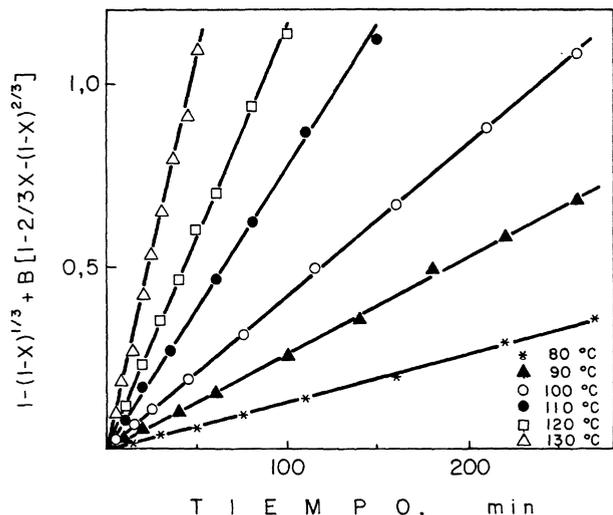


FIG. 10.— Resultados de la lixiviación del concentrado diferencial de cinc (granulometría -15 +10 μm) de acuerdo con la ec. [9] para distintas temperaturas, en ensayos realizados con 200 kPa de $p\text{O}_2$ y 0,02 molal de Cu(II) .

FIG. 10.— Leaching results according to Eq. [9] for several temperatures, with a zinc differential concentrate (-15 +10 μm granulometry), 0,02 molal Cu(II) and 200 kPa $p\text{O}_2$.

habiéndose estudiado a las temperaturas de 80, 90, 100, 110, 120 y 130 °C. Las restantes condiciones experimentales se mantuvieron constantes en los siguientes valores: presión parcial de oxígeno 200 kPa, densidad de pulpa 35 g de concentrado/kg de agua, y concentración de cúprico 0,02 molal. Con la esfalerita de La Cavada se ha estudiado la influencia de la temperatura a 90, 100, 110 y 120 °C. Para estos ensayos se ha utilizado una granulometría -90 +63 μm , una concentración de cúprico 0,02 molal, una densidad de pulpa de 13 g de mineral/kg de agua y una presión parcial de oxígeno de 200 kPa.

A partir de los valores de la constante de velocidad de reacción k_r , obtenidos de los valores de las pendientes de las rectas de las figuras 9 y 10, se ha determinado el valor de la energía de activación, utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$k_r = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right); \ln k_r = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad [11]$$

En la figura 11 se han representado los valores de los logaritmos de las constantes k_r en función de los inversos de las temperaturas absolutas, obteniéndose, como se puede observar, una buena correlación lineal. A partir de los valores de las pendientes de estas rectas se obtienen unos valores de la energía de activación para el concentrado de cinc y para la esfalerita de La Cavada de 66,4 y 67,6 kJ/mol, respectivamente. Ambos valores son prácti-

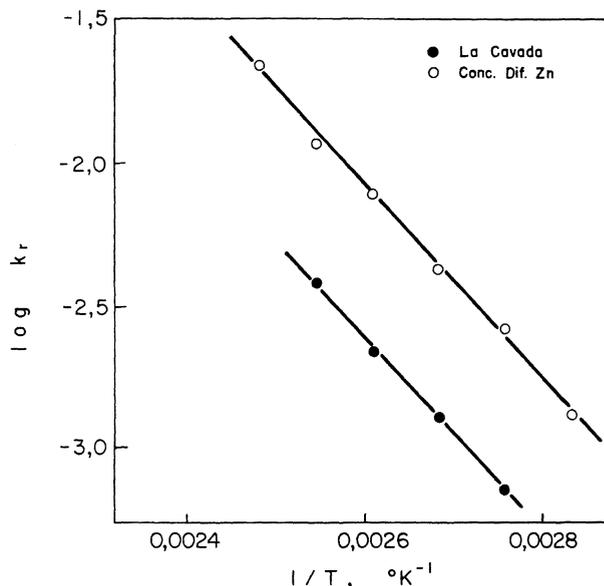


FIG. 11.— Determinación de la energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius y de los resultados de las figuras 9 y 10.

FIG. 11.— Arrhenius plot made from the data provided in figures 9 and 10 showing the apparent activation energy.

camente iguales pese al diferente contenido de hierro que presentan ambas esfaleritas. Este resultado difiere, por tanto, del obtenido en (47) para la influencia del contenido de hierro sobre la energía de activación de la lixiviación de esfalerita con cloruro férrico.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre el parámetro B , los resultados obtenidos muestran que existe un comportamiento muy distinto de los dos materiales ensayados. Por una parte, en el caso de la esfalerita de La Cavada, el valor del parámetro B se incrementa al aumentar la temperatura. Esta influencia de la temperatura es similar a la obtenida para k_r , aunque en este caso la cuantía del aumento es algo menor. A partir de los valores obtenidos para B , y teniendo en cuenta, de acuerdo con la ec. [10], su proporcionalidad con el cociente k_r/D_e , se obtiene para la energía de activación del coeficiente de difusión D_e un valor de 17,6 kJ/mol, que es un valor normal y análogo al que figura en la bibliografía para la energía de activación de los coeficientes difusionales. En el caso del concentrado diferencial de cinc, por el contrario, el valor del parámetro B disminuye al aumentar la temperatura. A esta influencia de la temperatura le corresponde un valor de la energía de activación de 106 kJ/mol. La cuantía anormalmente elevada de este valor, sobre todo si se piensa que corresponde a un proceso difusional, induce a pensar que en este valor está incluida la medida de alguna otra influencia adicional. Dada la diferencia que existe en la composición

de las dos esfaleritas, parece lógico pensar que esta influencia adicional debe estar relacionada con el elevado contenido de hierro que tiene la esfalerita del concentrado de cinc. Como se ha señalado, el hierro contenido en la esfalerita precipita parcial o totalmente en la capa de azufre durante la lixiviación, existiendo una gran influencia de la temperatura tanto sobre la precipitación del hierro como sobre las características del precipitado. Como consecuencia de esto, es lógico que también exista una influencia importante de la temperatura sobre la resistencia a la difusión de dicha capa, lo que podría explicar el alto valor obtenido en este caso para la energía de activación del coeficiente de difusión D_e .

3.5. Influencia de la concentración de cúprico

Se ha estudiado la influencia de la concentración de cúprico en la velocidad de lixiviación de la esfalerita en una serie de ensayos realizados sobre el concentrado diferencial de cinc (de $-15 +10 \mu\text{m}$ de granulometría) con diferentes concentraciones de cúprico. En estos ensayos, las restantes condiciones experimentales se mantuvieron constantes en los siguientes valores: densidad de pulpa 7 g de concentrado/kg de agua, presión parcial de oxígeno 200 kPa y temperatura 110 °C. Se ensayaron las siguientes concentraciones de cúprico: $1,55 \cdot 10^{-3}$, $2,80 \cdot 10^{-3}$, $5,20 \cdot 10^{-3}$, $1,00 \cdot 10^{-2}$, $1,60 \cdot 10^{-2}$, $2,00 \cdot 10^{-2}$ y $3,90 \cdot 10^{-2}$ molal. En la figura 12 se representa, en escala doble logarítmica, el valor de la constante K_r obtenida en cada uno de estos ensayos en función de la concentración de cúprico. Como se observa, se obtiene una buena correlación lineal con un valor

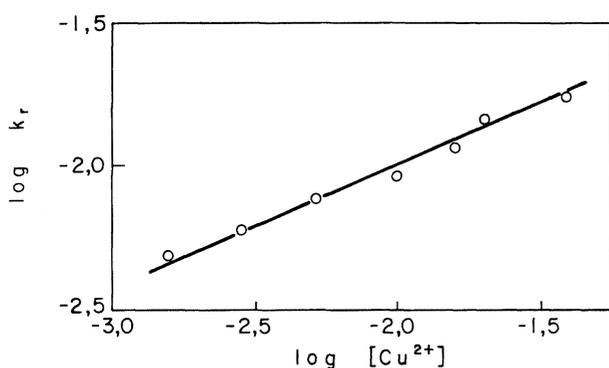


FIG. 12.— Influencia de la concentración de Cu(II) sobre la velocidad de disolución de esfalerita de La Cavada (granulometría $-90 +63 \mu\text{m}$), en ensayos realizados a 110 °C y con 200 kPa de pO_2 .

FIG. 12.— The effect of Cu(II) concentration on the rate of La Cavada sphalerite ($-90 +63 \mu\text{m}$ granulometry) dissolution, at 110 °C and 200 kPa pO_2 .

de la pendiente de 0,43. Este resultado manifiesta que la velocidad de lixiviación aumenta con la potencia 0,43 de la concentración de cúprico. Este valor es similar al encontrado para la lixiviación de esfalerita con férrico (43-45). A su vez, es muy próximo al valor 0,5 justificable teóricamente (63 y 64) en un modelo de control electroquímico mixto, en el que los procesos anódicos y catódicos son descritos por la ecuación de Butler-Volmer.

Por último, en los resultados obtenidos en estos ensayos apenas se obtiene variación del parámetro B con la concentración de cúprico. Este resultado, sin embargo, hay que tomarlo con muchas reservas y requiere confirmación en estudios posteriores, ya que en estos ensayos, por las condiciones experimentales que se eligieron (en especial por la granulometría), la etapa de control químico tiene mucha mayor influencia que la difusional. En estas condiciones los valores de B son pequeños, su determinación es poco precisa y menos precisa resulta aún la determinación de su variación con la concentración de cúprico.

4. CONCLUSIONES

En la lixiviación con oxígeno del sulfuro de cinc en soluciones de cloruro amónico en presencia de ion cúprico se produce amoníaco en la relación de 1,5 moles/mol de cinc disuelto. El hierro contenido en la esfalerita reduce el valor de esta relación, debido a la acidez que produce su precipitación. El azufre elemental formado no permanece completamente estable durante la lixiviación, produciéndose la oxidación a ácido sulfúrico de una pequeña fracción, lo que contribuye también a disminuir el amoníaco producido.

La disolución del cinc sigue el modelo de "núcleo sin reaccionar" por control mixto, en el que las etapas de reacción química en la superficie del núcleo sin reaccionar y de difusión en la solución que llena los poros de la capa de azufre que recubre al núcleo son las que conjuntamente controlan la disolución. Con este modelo se obtiene una buena representación de los valores experimentales, por lo menos hasta el 95 % de disolución.

La constante k_r de velocidad de reacción varía con la potencia 0,43 de la concentración de cúprico.

La temperatura tiene una acusada influencia en la velocidad de lixiviación. El valor que se obtiene para la energía de activación de la constante k_r en la lixiviación de una esfalerita de gran pureza y bajo contenido de hierro es de 66,4 kJ/mol. Este valor, por su cuantía, confirma la naturaleza química de esta constante. Un valor análogo (67,6 kJ/mol) se obtiene en el caso de un concentrado de cinc en el que la esfalerita tiene un elevado contenido de hierro.

La constante k_r de la velocidad de lixiviación y el parámetro B varían, respectivamente, de forma inversa y directamente proporcional con respecto al radio r_0 de la partícula, tal y como predice la ecuación cinética correspondiente al modelo de control mixto. Este resultado corrobora la validez de este modelo cinético para la lixiviación de la esfalerita.

Agradecimiento

El autor agradece a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) la financiación del proyecto AMB93-0284, que ha servido de base para la realización del presente trabajo.

Nomenclatura

- B = Constante adimensional.
- C_e = Concentración de la especie cuya difusión es etapa controlante.
- C_r = Concentración de la especie cuya reacción en la superficie de la partícula es etapa controlante.
- D_e = Coeficiente de difusión en la capa de azufre porosa de la especie cuya difusión es etapa controlante.
- K_d = Constante de la velocidad de lixiviación controlada por difusión en la capa de azufre.
- K_r = Constante de la velocidad de lixiviación controlada por reacción química en la superficie de la partícula.
- r_0 = Radio inicial de la partícula.
- r = Radio de la partícula sin reaccionar en el tiempo t .
- t = Tiempo para alcanzar una fracción X de esfalerita que ha reaccionado.
- X = Fracción de esfalerita que ha reaccionado.

REFERENCIAS

- (1) MONHEMIUS, J. *Chem. Ind. (London)*, 20 (Jun.), 1981: 410-420.
- (2) DUTRIZAC, J.E. *Hydrometallurgy*, 29, 1992: 1-45.
- (3) MACKIOW, V.N. y VELTMAN, H. *Can. Min. Metall. Bull.*, 70, 1967: 16.
- (4) NOGUEIRA, E.D., REGIFE, J.M., REDONDO, A.L., NOGUEIRA, G.D. y ZAPLANA, M. *Complex Sulphide Ores Conference*. Inst. Min. Metall. Ed. M.J. Jones. Londres, 1980: 227-233.
- (5) DUTRIZAC, J.E., DINARDO, O. y KAIMAN, S. *Hydrometallurgy*, 5, 1980: 305-324.
- (6) DUTRIZAC, J.E. y DINARDO, O. *Hydrometallurgy*, 11, 1983: 61-78.
- (7) WINAND, R. *Hydrometallurgy*, 27, 1991: 285-316.
- (8) DINARDO, O. y DUTRIZAC, J.E. *Hydrometallurgy*, 13, 1985: 345-363.
- (9) HOLDICH, R.G. y LAWSON, G.J. *Hydrometallurgy*, 19, 1987: 199-208.
- (10) TAN, K.G., BARTELS, K. y BEDARD, P.L. *Hydrometallurgy*, 17, 1987: 335-356.
- (11) MC NAMARA, J.H., ARHENS, W.A. y FRANEK, J.G. *CIM Bull.*, 73, 1980: 201-204.
- (12) ATWOOD, G.E. y LIVINSTON, R.W. *Erzmetall*, 33, 1980: 251-255.
- (13) NOGUEIRA, E.D., REGIFE, J.M. y VIEGAS, P.M. *Chloride Electrometallurgy*. Proc. Conf. TMS-AIME (Dallas, Texas). TMS-AIME. Ed. P.D. Parker. Warrendale, P (EE.UU.), 1982: 59-76.
- (14) DALTON, R.F., PRICE, R., HERMANA, E. y HOFFMANN. *Min. Eng. London*, 41, 1988: 24-28.
- (15) DEMARTHE, J.M., GANDON, L. y GEORGEAUX, A. *Extractive Metallurgy of Copper*, Vol. 2. Eds. J.C. Yannopoulos y J.C. Agarwal. AIME. Nueva York, 1976: 825-848.
- (16) COLLINS, D.N. y FLETT, D.S. *Sulphide Deposits-Their Origin and Processing*. Eds. P.M.J. Gray, G.J. Bowyer, J.F. Castle, D.J. Vaughan y N.A. Warner. Inst. Min. Metall. Londres, 1990: 447-457.
- (17) MUIR, D.M., GALE, D.C., PARKER, A.J. y GILES, D.E. *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 259, 1976: 23-35.
- (18) CRAIGEN, W.J.S., KELLY, F.J., BELL, D.H. y WELS, J.A. *Sulphide Deposits-Their Origin and Processing*. Inst. Min. Metall. Eds. P.M.J. Gray, G.J. Bowyer, J.F. Castle, D.J. Vaughan y N.A. Warner. Londres, 1990: 255-269.
- (19) DEMARTHE, J.M. y GEORGEAUX, A. *Complex Metallurgy '78*. Ed. M.J. Jones. Inst. Min. Metall. Londres, 1978: 113-120.
- (20) ANDERSEN, E., BOE, G.H., DANIELSEN, T. y FINNE, P.M. *Complex sulphide ores*. Ed. M.J. Jones. Inst. Min. Metall. Londres, 1980: 186-192.
- (21) RATH, P.C., PARAMGURU, R.K. y JENA, P.K. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 97, 1988: C158-C162.
- (22) LIMPO, J.L., FIGUEIREDO, J.M., AMER, S. y LUIS, A. *Hydrometallurgy*, 28, 1992: 149-161.
- (23) LIMPO, J.L., FIGUEIREDO, J.M., AMER, S. y LUIS, A. *Pat. Española* núm. 8.902.487 (1989).
- (24) LIMPO, J.L., LUIS, A. y GOMEZ, C. *Hydrometallurgy*, 28, 1992: 163-178.
- (25) LIMPO, J.L., LUIS, A. y GOMEZ, C. *Rev. Metal. Madrid*, 29 (4), 1993: 223-230.
- (26) FIGUEIREDO, J.M., NOVAIS, A.Q., LIMPO, J.L. y AMER, S. *Zinc & Lead '95*. Eds. T. Azakami., N. Masuko., J.E. Dutrizac y E. Ozberk. The Mining & Materials Processing Institute of Japan. Sendai, 1995: 151-160.
- (27) CUADRA, A. y LIMPO, J.L. *Quim. Ind.*, 38 (1), 1992: 27-34.
- (28) AMER, S., LUIS, A. y CARAVACA, C. *Rev. Metal. Madrid*, 30 (1), 1994: 27-37.
- (29) AMER, S., FIGUEIREDO, J.M. y LUIS, A. *Hydrometallurgy*, 37, 1995: 323-337.
- (30) LIMPO, J.L. y LUIS, A. *Hydrometallurgy*, 32, 1993: 163-178.
- (31) LIMPO, J.L., LUIS, A. y CRISTINA, M.C. *Rev. Metal. Madrid*, 29 (1), 1993: 27-36.
- (32) LIMPO, J.L., LUIS, A. y CRISTINA, M.C. *Hydrometallurgy*, 38, 1995: 235-243.
- (33) LIMPO, J.L., LUIS, A. y CRISTINA, M.C. *Rev. Metal. Madrid*, 31 (3), 1995: 150-155.
- (34) MAJIMA, H., AWAKURA, Y. y MISAKI, N. *Metall. Trans. B*, 12, 1981: 645-649.

- (35) CRUNDWELL, F.K. y VERBAAN, B. *Hydrometallurgy*, 17, 1987: 369-384.
- (36) KOLODZIEJ, B. y ADAMSKI, Z. *Hydrometallurgy*, 24, 1990: 393-406.
- (37) MIZOGUCHI, T., SHIMIZU, H. y HABASHI, F. *Trans. Instn. Min. Metall.* (Section C: Mineral Process Extr. Metall.), 92, 1983: C14-C19.
- (38) DUTRIZAC, J.E. y MACDONALD, R.J.C. *Miner. Sci. Eng.*, 6, 1974: 50-100.
- (39) NEOU-SINGOUNA, P y FOURLARIS, G. *Hydrometallurgy*, 23, 1990: 203-220.
- (40) ZHANG, S., CHOI, W.K. y TORMA, A.E. *Metall.*, 42 (9), 1988: 881-884.
- (41) RATH, P.C., PARANGURU, R.K. y JENA, P.K. *Hydrometallurgy*, 6, 1981: 219-225.
- (42) NGOC, N.V., SHAMSUDDIN, M. y PRASAD, P.M. *Metall. Trans. B*, 21, 1990: 611-620.
- (43) DUTRIZAC, J.E. y MACDONALD, R.J.C. *Metall. Trans. B*, 9, 1978: 543-551.
- (44) ZUO-MEI JIN, WARREN, G.W. y HENEIN, H. *Metall. Trans B*, 15, 1984: 5-12.
- (45) RATH, P.C., PARAMGURU, R.K. y JENA, P.K. *Trans. Instn. Min. Metall.* (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 97, 1988: C150-C158.
- (46) SUNI, J., HENEIN, H., WARREN, G.W. y REDDY, D. *Hydrometallurgy*, 22, 1989: 25-38.
- (47) PALENCIA PÉREZ, I. y DUTRIZAC, J.E. *Hydrometallurgy*, 26, 1991: 211-232.
- (48) BOBECK, G.E. y SU, H. *Metall. Trans. B*, 16, 1985: 413-423.
- (49) VENKATASWAMY, Y. y KHANCAONKAR, P.R. *Hydrometallurgy*, 7, 1981: 1-5.
- (50) GUY, S., BROADBENT, C.P. y LAWSON, G.J. *Hydrometallurgy*, 10, 1983: 243-255.
- (51) BONAN, M., DEMARTHE, J.M., RENON, H. y BARATIN, F. *Metall. Trans. B*, 12, 1981: 269-274.
- (52) MACDONALD, G.W., UDOVIC, T.J., DUMESIC, J.A. y LANGER, S.H. *Hydrometallurgy*, 13, 1984: 125-135.
- (53) HIRATO, T., MAJIMA, H. y AWAKURA, Y. *Metall., Trans. B*, 18, 1987: 31-39.
- (54) MUKHERJEE, T.K., HUBLI, R.C. y GUPTA, C.K. *Hydrometallurgy*, 15, 1985: 25-32.
- (55) MACDONALD, G.W., SAUD, A., BARGER, M.S., KOUTSKY, J.A. y LANGER, S.H. *Hydrometallurgy*, 18, 1987: 321-336.
- (56) PARKER, A.J., PAUL, R.L. y POWER, G.P. *Aust. J. Chem.*, 34, 1981: 13-34.
- (57) PARKER, A.J., PAUL, R.L. y POWER, G.P. *J. Electroanal. Chem.*, 118, 1981: 305-316.
- (58) LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. 2 ed. Jonh Wiley and Sons. Nueva York, 1972: 357-77.
- (59) HABASHI, F. *Principles of Extractive Metallurgy*. Vol. I. Ed. Gordon and Breach. Nueva York, 1968: 153-163.
- (60) LOTENS, J.P. y WESKER, E. *Hydrometallurgy*, 18, 1987: 39-54.
- (61) REILLEY, I.G. y SCOTT, D.S. *Metall. Trans. B*, 9 (12), 1978: 681-686.
- (62) REILLEY, I.G. y SCOTT, D.S. *Metall. Trans. B*, 15 (12), 1984: 726-729.
- (63) PALMER, B.R., NEBO, C.O., RAU, M.F. y FUERSTENAU, M.C. *Metall. Trans. B*, 12, 1981: 595-601.
- (64) WARREN, G.W., HENEIN, H. y JIN ZUO-Mei. *Metall. Trans. B*, 15, 1985: 715-724.
- (65) SOHN, H.Y. y BAEK, H.D. *Metall. Trans. B*, 20, 1989: 107-110.