

MES

Instituto Superior Minero Metalúrgico

Metalúrgia Electromecánica

TRABAJO DE DIPLOMA

*Título: Tratamiento hidrometalúrgico de los
complejos polimetálicos de baja ley
para la recuperación de plomo y zinc.*

Autor: Odalmis Jiménez Lamas.



Tutor: Roberto Castillo Gonzales.



Moa 1989

Año XXXI de la Revolución

DEDICATORIA.

A mis queridos padres quienes siempre han sabido cultivar en mi el profundo amor al estudio que me ha permitido arribar a este feliz momento.

AGRADECIMIENTO.

Mi mas profundo y sincero agradecimiento a la magistral y creadora obra de nuestra revolución, a mis queridos padres y hermanos y a todos los que de una forma u otra han contribuido a la realización de este trabajo.

RESUMEN.

En este trabajo se presenta una nueva tecnología destinada a incrementar la recuperación de plomo y zinc de los polimetálicos complejos de baja ley, que debido a su alto nivel de entrecrecimiento se hace muy difícil obtener recuperaciones apropiadas de los mismos por los esquemas conocidos de flotación selectiva previo al tratamiento hidrometalúrgico.

Esencialmente el trabajo consiste en la lixiviación conjunta de plomo y zinc del mineral crudo en una solución de cloruro de sodio, utilizando como agente oxidante una mezcla gaseosa de SO_2/O_2 , independientemente del grado de entrecrecimiento del mineral.

TABLA DE CONTENIDOS

I-Introducción.....1

II-Revisión de las tecnologías utilizadas para el tratamiento metalúrgico de los minerales polimetálicos.....2

III-Breves características de las muestras.....10

III-1-Variedades y particularidades de la muestra estudiada.....10

IV-Metodología y materiales utilizados en los experimentos.....14

V-Estudio de la disolución de plomo y zinc.....17

V-1-Diseño de experimento para la disolución de plomo y zinc.....17

V-2-Experimentos en el punto central.....18

V-3-Resultados del diseño de experimentos.....18

V-4-Comprobación del modelo experimental para la disolución de plomo y zinc.....20

V-5-Ascención por el gradiente y optimización.....22

V-6-Efecto de la temperatura.....24

V-7-Efecto del porcentaje de SO₂ en el flujo total de gases.....24

V-8-Efecto del tiempo de residencia.....24

VI-Principales aspectos químicos y metalúrgicos del proceso de disolución.....26

VI-1-Disolución de la pirita.....26

VI-2-Disolución de la galena.....27

VI-3-Disolución de la esfalerita.....	27
VII-Principales aspectos cinéticos del proceso de disolución.....	30
VII-1-Expresión general para el modelo propuesto.....	30
VIII-Descripción del esquema tecnológico propuesto.....	38
IX-Conclusiones.....	40
X-Recommendaciones.....	41
-Bibliografía.....	42

LISTADO DE TABLAS

Tabla #1: Composición química de las muestras.....12

Tabla #2: Contenidos de los principales minerales
en la muestra estudiada.....13

Tabla #3: Parámetros y niveles para el diseño.....17

Tabla #4: Matriz experimental y resultados.....18

Tabla #5: Matriz experimental y resultados en el

Tabla #6: Resultados del diseño para la disolución
de plomo.....19

Tabla #7: Resultados del diseño para la disolución
de zinc.....19

Tabla #8: Resultados pronósticos según la
ecuación 2 y 3.....21

Tabla #9: Condiciones y resultados de los
experimentos de la ascensión por el
gradiente.....23

Tabla #10: Valores de ΔG° , ΔH° , S° de las
sustancias.....29

Tabla #11: Constantes de velocidad de la reacción
de disolución del plomo y zinc.....33

LISTADO DE FIGURAS.

Figura #1: Sistema empleado en la realización de los
experimentos.....16

Figura #2: Modelo representativo de la partícula
de mineral en el seno de la solución.....35

Figura #3: Cinética de la disolución del plomo.....36

Figura #4: Cinética de la disolución del zinc.....37

I- INTRODUCCION.

Es conocido que en nuestro país existen varios yacimientos de minerales polimetálicos, los más importantes están ubicados en la provincia Pinar del Río, entre ellos se distingue por su complejidad el yacimiento de minerales polimetálicos de baja ley de Santa Lucía.

De forma particular, el presente trabajo está dirigido a la aplicación de una tecnología hidrometalúrgica, que garantice el aprovechamiento máximo de estos minerales, de una forma factible de introducir en la práctica social, y que económicamente responda a los imperativos de nuestra economía.

Hasta el momento, todas las tecnologías conocidas, aplican un esquema combinado de beneficio que comprende la flotación colectiva y el procesamiento hidrometalúrgico del concentrado colectivo, es decir, la lixiviación selectiva del plomo y la lixiviación oxidante en autoclave del zinc. Sin embargo, cuando este esquema es aplicado a minerales complejos de baja ley, no responde a los índices conocidos por diferentes publicaciones y descripciones de fábricas, debido fundamentalmente a las pérdidas en el proceso de flotación referidas a la complejidad del mineral, a su alto nivel de entrecrecimiento y a la forma en que están diseminados los diferentes compuestos minerales.

El esquema de disolución de plomo y zinc en que ha estado encaminado el presente trabajo, tiene como objetivo eliminar los efectos del entrecrecimiento de las partículas de galena y esfalerita, que al estar finamente diseminadas en la pirita por muy intensa que sea la molienda no logra liberarlas totalmente y

por tanto se hace difícil obtener alto recobrado por los métodos de flotación.

Para ello se plantea la utilización de una mezcla gaseosa de SO_2 / O_2 como agente oxidante. Por otro lado, hace muchos años se conoce la disolución del plomo en soluciones de cloruro de sodio, de manera que es objetivo de este trabajo lograr la disolución conjunta de plomo y zinc del mineral crudo, sin tener que llegar a obtener concentrados monominerales o colectivos por métodos de flotación.

II- REVICION DE LAS TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA EL TRATAMIENTO MATALURGICO DE LOS MINERALES POLIMETALICOS.

Debido a la composición mineralógica tan complicada de las menas polimetálicas de los yacimientos existentes y los recién descubiertos, resulta necesario elaborar nuevos procesos tecnológicos efectivos para procesar estas menas obteniendo índices altos de recuperación.

Para procesar estas menas de difícil beneficio, hasta el momento resulta conveniente utilizar la flotación con obtención de un concentrado colectivo y después procesar dicho concentrado por métodos químicos o termoquímicos [1,2].

Los métodos termoquímicos más conocidos que se utilizan en el procezamiento de los productos de beneficio son los siguientes: Calcinación Waelz, fusión Kivzet, fusión en horno de cuba ("Impérial Smelting"), entre otros.

La calcinación Waelz consta de dos etapas de calcinación. A la primera etapa se someten los productos del beneficio con el objetivo de oxidar el azufre hasta gas sulfuroso, el cuál se utiliza en la producción de ácido sulfúrico. La ceniza se somete a una calcinación reductora que tiene lugar a temperaturas superiores a los 1100 °C, con un consumo de agente reductor (coque) de 40 a 50% del peso de la ceniza. Los metales reducidos se oxidan nuevamente a través del sistema de captación de polvo, de manera que finalmente se obtienen en forma de óxidos. El cobre, así como los metales nobles contenidos en los productos del beneficio se someten a tratamiento especial con el objetivo de recuperar esos metales. La ventaja de este proceso consiste

en la recuperación relativamente alta de los metales ($\approx 90\%$) con la utilización integral de la materia prima. Las desventajas se refieren a la baja productividad del horno, al gran consumo de combustible y al sistema de captación de polvo muy complicado y voluminoso que requiere del trabajo manual. Este proceso se utiliza en lo fundamental para procesar los cakes de la producción de zinc que contienen un 10-15% de zinc y hasta un 5% de plomo.

La fusión Kivzet, consiste en lo siguiente: Los productos del beneficio y los fundentes atomizados se insuflan en un horno tipo ciclón, se oxidan, y a cuenta de la reacción exotérmica de la oxidación del azufre, se funden formando mata, escoria y gases sulfurosos ricos. La mata y los gases se someten a su posterior tratamiento metalúrgico, la escoria pasa a un horno eléctrico para extraer el zinc y el plomo en forma de óxidos o en estado fundido por destilación. La fusión se realiza de modo autógeno si añadir combustible, siendo el contenido de azufre en los productos del beneficio no inferior al 23%. La velocidad del proceso de fusión es muy grande y la temperatura en el ciclón alcanza los 1600-1800°C. El horno eléctrico y el equipo donde se extrae por destilación el zinc y el plomo tienen capacidad calorífica específica relativamente baja y requiere la adición de combustible. Las ventajas de este proceso se refieren a la elevada productividad del equipo y a la obtención de gases sulfurosos concentrados. Las desventajas están dadas por la recuperación relativamente baja de zinc y plomo y por la necesidad de preparar cuidadosamente la carga para la fusión

(tamaño, humedad, etc). Este proceso se utiliza para procesar productos del beneficio cuyo contenido de plomo y zinc no sea muy elevado.

El proceso de fusión en hornos de cuba, comprende la sinterización y la fusión posterior del sinterizado en medio reductor en hornos de cuba con tragante hermético. Los productos de la fusión son: Plomo bruto, vapores de zinc y aleación de plomo y zinc, esta última se obtiene como resultado del roceado de los sublimados de zinc en un condensador con el plomo líquido. Después el zinc se separa del plomo por medio de la segregación. Las ventajas de este proceso son la elevada productividad del horno y la elevada recuperación de los metales (92 a 96%). Las desventajas se refieren al consumo elevado de agente reductor (coque), a los requerimientos rigurosos en cuanto al contenido de cobre (no más de 2%), y a la baja calidad del zinc obtenido (referente al plomo). Este proceso se emplea para el procesamiento de los concentrados colectivos de zinc y plomo con un contenido de cobre menor de 2%.

La posición intermedia entre los procesos termoquímicos y químicos la ocupa el proceso de calcinación sulfatante con lixiviación posterior de la ceniza con ácido sulfúrico.

La calcinación sulfatante se basa en la conversión de los sulfuros de los metales no ferrosos en sulfatos, lo que se realiza a temperaturas de 650 a 700°C con determinado contenido de gas sulfuroso y oxígeno en medio gaseoso. El régimen de temperatura indicado garantiza la conversión selectiva de los sulfuros de metales no ferrosos a sulfatos, lo que permite separarlos de los óxidos de hierro por medio de la lixiviación,

pués a esta temperatura los óxidos de hierro se descomponen. Las ventajas de este proceso están dadas por la recuperación alta de los metales en la solución (más de 90%), y por la buena selectividad referente al hierro. Las desventajas se refieren a la baja productividad del horno, a la necesidad de regular el medio gaseoso en el horno y a la difícil recuperación del plomo y de los metales nobles. Es conveniente utilizar este proceso para los productos de beneficio cuyo contenido de hierro sea relativamente bajo, ya que la presencia en grandes cantidades de pirita y su asociación estrecha con la esfalerita y la galena lleva a la formación de las ferritas de plomo y zinc, incluso a la temperatura de calcinación.

En los países extranjeros se aplica también a la industria los procesos de cloración y de sublimación de cloruros. El proceso de cloración se basa en la capacidad de los metales no ferrosos de interaccionar con el cloruro de sodio a temperaturas de 500 a 600°C formando los cloruros correspondiente. Por eso el proceso comprende la calcinación oxidante, la calcinación clorurante, y la lixiviación posterior de las cenizas utilizando soluciones de cloruro de sodio o cloruro de calcio, el paso de los metales no ferrosos a la solución y el procesamiento posterior de esta. El residuo de la lixiviación puede servir como materia prima para el tratamiento metalúrgico en alto horno.

La sublimación de cloruros se caracteriza por dos procesos simultáneos, es decir, la cloración y la extracción por destilación de los cloruros de metales no ferrosos, lo que se

consigue en un horno tubular de 1100 a 1200° C. La ventaja de estos procesos consiste en utilizar la materia prima de forma integral, obteniéndose altos índices de recuperación. Las desventajas comprenden el uso de combustible, un equipo costoso resistente a la corrosión y un sistema complicado de captación de gases y polvo. Estos procesos resultan convenientes para los productos de beneficio con contenido bajo de metales no ferrosos y contenido alto de hierro.

En los últimos tiempos se presta gran atención a la protección del medio ambiente, por eso se manifiesta mayor interés por los procesos químicos para el tratamiento de la materia prima mineral. En nuestro país y más aún en los países extranjeros se han realizado muchas investigaciones y pruebas para elaborar los procesos basados en la oxidación selectiva de los sulfuros de zinc y plomo y su separación de los minerales de hierro. La oxidación puede transcurrir tanto a presión normal como en autoclave. Como oxidante se utiliza generalmente el oxígeno, sin embargo nuevamente a surgido interés por la lixiviación a sales, es decir, la utilización de las sales de los metales en su mayoría de hierro en calidad de oxidante.

La lixiviación a sales se difundió ampliamente en el extranjero. Fueron elaborados los esquemas para distintos productos de beneficio conteniendo los minerales de plomo, zinc, cobre y hierro. Por lo general en calidad de solvente y oxidante se utiliza el cloruro férrico. La lixiviación se realiza a temperatura de hasta 100° C, el plomo y el zinc pasan a la solución, el azufre se transforma en azufre elemental y se extrae de los restos de la lixiviación. Luego de separarse el

zinc y el plomo de la solución esta se regenera por medio del tratamiento con cloro gaseoso o mediante la oxidación gaseosa, de esta manera se consigue la recirculación de las soluciones y el proceso resulta cerrado. Este proceso es universal para todos los tipos de menas de difícil beneficio, y permite aprovechar la materia prima de modo integral y no afectar al medio ambiente.

El proceso de lixiviación oxidante transcurre en un medio amoniacal utilizando como agente oxidante al oxígeno. El proceso comprende la lixiviación oxidante en autoclave en medio amoniacal a temperatura inferior a los 100°C y el paso del zinc a la solución en forma de complejo amoniacal. El plomo y los metales nobles pasan al cake de autoclave el cual se recomienda dirigir a la fusión, el azufre se transforma en azufre sulfático y forma el sulfato de amonio que puede servir de abono.

Otra variante del proceso oxidante en autoclave está representada por el proceso de lixiviación en medio ácido creado por el ácido sulfúrico. Este método fué propuesto por primera vez por Forward, en el año 1959 con el objetivo de utilizarlo en el procesamiento de los concentrados estandard de zinc en vez del proceso tradicional de calcinación-lixiviación, pero el proceso transcurría a temperatura inferior a 117°C con una velocidad relativamente baja. Existían también dificultades en cuanto a la utilización del plomo que pasa al cake de autoclave. Las investigaciones realizadas en Canadá y en nuestro país permitieron intensificar el proceso elevando la temperatura de lixiviación hasta $140-145^{\circ}\text{C}$, sin la formación de gránulos de azufre, lo que se alcanzaba al añadir a la pulpa sustancias

superficialmente activas (lignosulfanatos), antes de empezar la lixiviación. Esto permitió hacer el proceso varias veces más rápido. En calidad de ácido se suministra a la lixiviación el electrolito usado contenedor de ácido sulfúrico libre. En el proceso de lixiviación se obtiene el azufre que reprecente un producto comercial. Las soluciones cincíferas de autoclaves se utilizan para la obtención electrolítica de zinc metálico. La desventaja de este proceso conciste en que no existe la tecnología elaborada para el procesamiento del cake de autoclave contenedor de plomo y plata.

El instituto de Mejanoobr realizaba los estudios con el objetivo de elaborar la tecnología del beneficio de las menas polimetálicas complejas de disseminación finas con utilización de los procesos químicos y termoquímicos a fin de procesar las menas de difícil beneficio del yacimiento de Santa Lucía en Cuba, así como para algunas muestras procedentes de los yacimientos de nuestro país. Los ensayos llevados a cabo demostraron lo efectivo que es utilizar la lixiviación oxidante en autoclaves para procesar los productos del beneficio de estas menas.

III- BREVES CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS.

Para la realización de este trabajo contamos con tres muestras cuya composición química aparece en la tabla #1.

III-1- VARIEDADES Y PARTICULARIDADES DE LA MUESTRA ESTUDIADA.

De forma particular se estudió la muestra #1, que a la vez responde a una concentración representativa de varias muestras del yacimiento, tales como: D-101A, D-4, D-81A, D-125I, D-24, D-126II, D-81, D-37, D-79, D-19, D-103 [2].

Los contenidos de los principales minerales en estas muestras se exponen en la tabla #2.

En las menas pirito-polimetálicas sin barita, predominan los disulfuros de hierro representados por pirita, con menores cantidades de marcasita y sulfuro fibroso [4]. El contenido de pirita en las muestras oscila entre 29 y 51%. Las muestras D-4, D-37 y D-19 se caracterizan por un contenido relativamente mayor de sulfuro fibroso. La pirrotina se detecta en muy pequeñas cantidades en las muestras D-101A Y D-24.

El contenido de galena en las muestras oscila entre 1.6 y 2.76%, y el de esfalerita entre 5.5 hasta 12.8%. Microscópicamente no se detecta la presencia de minerales oxidados de plomo y zinc, los óxidos de hierro (magnetita y hematita) se encuentran en cantidades insignificantes.

Los minerales no metálicos están representados fundamentalmente por carbonatos de hierro y magnesio (siderita y

austenita), la calcita aparece en cantidad significativa en las muestras D-4 y D-24, donde las menas bandeadas son atravezadas por vetillas de calcita de hasta 5 a 8 mm de espesor. En las restantes muestras predomina la siderita tanto primaria como secundaria en forma de vetillas cortantes, a veces con diseminación de sulfuros. El segundo lugar entre los minerales no metálicos corresponde a la clorita. Las intercalaciones de roca estéril se componen fundamentalmente de esquistos sericíticos carbonosos. El cuarzo generalmente forma parte de la composición de las rocas encajantes.

Por el carácter de las variedades morfológicas de los principales minerales, las muestras investigadas no se diferencian de las estudiadas anteriormente. Las características comunes a todas las muestras de menas pirito-polimetálicas sin barita son, la relación estrecha de la esfalerita y la galena con la pirita, la presencia de galena finamente diseminada en la esfalerita y en el carbonato. Todo esto crea las dificultades conocidas en el beneficio y las pérdidas de los componentes útiles en las colas de flotación.

Tabla #:1 Composición química de las muestras.

Nro	Dil.	Pb	Zn	Fe	S	Al2O3	Na2O	MgO	CaO	K2O	SiO2	BaSO4	Cu	Cd
1	28	1,50	4,38	25,30	28,73	4,03	0,10	0,66	0,30	2,93	14,80	0,39	0,01	0,06
2	40	1,66	5,10	23,36	28,60	5,06	0,10	0,80	0,36	3,57	16,84	0,40	0,01	0,05
3	50	1,81	5,40	22,52	23,88	31,43	0,10	1,01	0,42	4,28	19,74	0,42	0,01	0,05

Tabla #2: Contenido de los principales minerales en la muestra estudiada.

Mineral	Número de Muestras										
	D-101A	D-4	D-81A	D-125	D-24	D-12611	D-81	D-37	D-79	D-19	D-103
Galena	2,10	1,70	1,60	2,79	1,60	1,66	2,70	1,72	2,19	1,71	2,40
Esfalerit	9,70	6,80	5,50	10,20	8,00	6,80	12,80	7,20	11,50	8,00	11,10
Pirita	45,50	29,20	31,00	8,00	43,90	49,11	51,00	35,90	44,30	42,40	43,90

IV- METODOLOGIA Y MATERIALES UTILIZADOS EN LOS EXPERIMENTOS.

Los experimentos fueron realizados en un sistema como el que se muestra en la figura #1.

Para realizar las diferentes pruebas se pesaron 250 gramos de mineral crudo y se molieron en un molino de bolas de acero, la relación líquido sólido dentro del molino fué de 1:1 y el tiempo de molienda de 50 minutos, pasado este tiempo el mineral alcanzaba una fineza de 98% -0.044 mm. A la pulpa de mineral molido se le adicionó 625 gramos de cloruro de sodio y el volumen de solución se ajustó a 4 litros, vertida la pulpa en el reactor, éste se cerraba herméticamente y comenzaba la agitación y el suministro de calor.

Cuando el sistema alcanzaba la temperatura preestablecida se le inyectaba ácido sulfúrico al 50% hasta lograr un PH < 1. En estas condiciones comenzaba la alimentación de la mezcla gaseosa de SO₂ / O₂ en el rango establecido según el experimento.

Como el equipo estaba previsto para la toma de muestra, en ocasiones, siguiendo un determinado objetivo, se realizaron tomas de muestras intermedias durante el tiempo de duración de la prueba.

Concluido el tiempo preestablecido para la prueba, se procedía a la separación líquido sólido de la pulpa en un embudo instalado en un kitazato que a la vez estaba conectado a una bomba de filtración al vacío. El licor producto obtenido en la filtración se utilizó para la medición de PH, ácido libre, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe total. El sólido (cake) se lavaba con una relación

de lavado de 10:1 en 6 ciclos hasta eliminar todo el licor embebido en el cake.

El cake lavado se secaba durante ocho horas como mínimo en una estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$. El sólido seco se molía hasta una fineza de 100% $-0,074$ mm para realizarle análisis químico de plomo y zinc. Estos análisis fueron realizados mediante la disolución de la muestra sólida en una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico, y su lectura posterior en un equipo de absorción atómica, modelo *PYE UNICAN SPG Series Atomic Absorption Spectrophotometers*.

Por último se determinaba el % de disolución de plomo y zinc que tuvo lugar en cada prueba mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{Rec} = \left(1 - \frac{C_{\text{mef}}}{C_{\text{mei}}} \cdot \Gamma \right) \cdot 100 ; [\%]$$

donde;

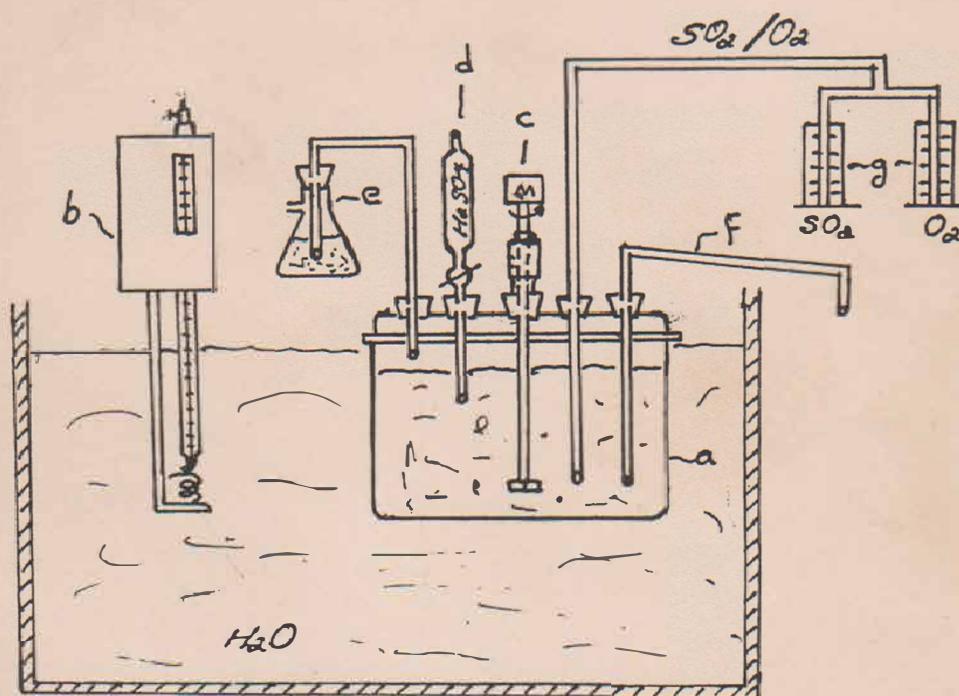
$\% \text{Rec}$ --> Porcentaje del metal en la solución.

C_{mef} --> Concentración del metal en el cake de lixiviación.

C_{mei} --> Concentración del metal en el mineral crudo.

Γ --> Porcentaje en peso.

FIGURA # 1 SISTEMA EMPLEADO EN LA REALIZACION DE LOS EXPERIMENTOS.



- a) REACTOR .
- b) SISTEMA DE CONTROL DE LA TEMPERATURA .
- c) SISTEMA DE AGITACION MECANICA .
- d) BURETRA PARA INYECCION DE ACIDO .
- e) SISTEMA DE ADSORCION DE GASES .
- f) TUBO PARA TOMA DE MUESTRAS .
- g) ROTAMETROS PARA MEDICION DEL FLUJO DE GASES .

V- ESTUDIO DE LA DISOLUCION DE PLOMO Y ZINC.

Se ha planteado [1,2,3], que entre los parámetros que influyen en este sistema de disolución de plomo y zinc se encuentran; la temperatura de la reacción, el tiempo de residencia, la granulometría, la acidez del medio y la fortaleza iónica de la solución y que además la reacción de disolución pasa por diferentes etapas de oxidación que puede ser lograda con aire, oxígeno [5], y más recientemente se ha planteado [6] la mezcla SO₂ / O₂. Con la idea de conocer la influencia de algunos de estos parámetros en el proceso, se realizó un diseño de experimentos con la ayuda del método Box and Wilson.

V-1- DISEÑO DE EXPERIMENTOS BOX AND WILSON PARA LA DISOLUCION DE PLOMO Y ZINC.

Se escogió un diseño 2³, los niveles y parámetros de las variables se observan en la tabla #3.

Tabla #3: Parámetros y niveles para el diseño.

Nro	Variable	Nivel Medio	Valor de Cambio	Nivel Máxima	Nivel Mínimo
1	Temp. (°C)	75	15	90	60
2	% SO ₂	23	6	29	17
3	Tiemp(min)	150	90	240	60

La matriz experimental así como los resultados de los experimentos aparecen en la tabla #4.

Tabla #4: Matriz experimental y resultados.

Nro	X1	X2	X3	% de disoluc. de plomo	% de disoluc. de zinc
1	-1	-1	-1	78,69	36,50
2	+1	-1	-1	76,81	29,38
3	-1	+1	-1	92,64	48,17
4	+1	+1	-1	91,60	45,20
5	-1	-1	+1	82,08	35,85
6	+1	-1	+1	94,79	58,83
7	-1	+1	+1	93,93	47,91
8	+1	+1	+1	93,17	55,55

V-2- EXPERIMENTOS EN EL PUNTO CENTRAL.

La matriz experimental así como los experimentos realizados en el punto central aparecen en la tabla #5.

Tabla #5: Matriz experimental y resultados en el punto central.

Nro	X1	X2	X3	% de disoluc. de plomo	% de disoluc. de zinc
9	0	0	0	94,19	51,66
10	0	0	0	93,14	53,39
11	0	0	0	93,00	49,49

V-3- RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

El cálculo de los coeficientes, la varianza, el valor de T de Student, así como el nivel de significación de las variables

estudiadas, aparecen en las tablas #6 y #7, estos cálculos se realizaron mediante un programa de computación.

Tabla #6: Resultados del diseño para la disolución del plomo.

Coeficientes	Varianza	Valor de T	Significac.
$B(0,0,0)=87,96374$	$VB=0,05405$	$TB=378,345$	0,99
$B(1,0,0)= 1,12875$	$VB=0,05405$	$TB= 4,855$	0,95
$B(2,0,0)= 4,87125$	$VB=0,05405$	$TB= 20,952$	0,99
$B(3,0,0)= 3,02875$	$VB=0,05405$	$TB= 13,027$	0,99
$B(1,2,0)=-1,57875$	$VB=0,05405$	$TB= -6,790$	0,95
$B(1,3,0)= 1,85875$	$VB=0,05405$	$TB= 7,995$	0,95
$B(2,3,0)=-2,31375$	$VB=0,05405$	$TB= -9,952$	0,99
$B(1,2,3)=-1,78875$	$VB=0,05405$	$TB= -7,694$	0,95

Tabla #7: Resultados del diseño para la disolución del zinc.

Coeficientes	Varianza	Valor de T	Significac.
$B(0,0,0)=44,67375$	$VB=0,47733$	$TB= 64,661$	0,99
$B(1,0,0)= 2,56625$	$VB=0,47733$	$TB= 3,714$	0,90
$B(2,0,0)= 4,53375$	$VB=0,47733$	$TB= 6,562$	0,95
$B(3,0,0)= 4,86125$	$VB=0,47733$	$TB= 7,036$	0,95
$B(1,2,0)=-1,39875$	$VB=0,47733$	$TB= -2,025$	0,80
$B(1,3,0)= 5,08875$	$VB=0,47733$	$TB= 7,366$	0,95
$B(2,3,0)=-2,33875$	$VB=0,47733$	$TB= -3,385$	0,90
$B(1,2,3)=-2,43625$	$VB=0,47733$	$TB= -3,526$	0,90

Como se observa en las tablas #6 y #7, todas las variables tienen una significación superior al 80% escogido como valor

mínimo, también se nota que la varianza de los coeficientes tiene un valor apropiado.

V-4- COMPROBACION DEL MODELO EXPERIMENTAL PARA LA DISOLUCION DE PLOMO Y ZINC.

La ecuación general de pronóstico para la disolución de plomo y del zinc es la siguiente:

$$Y_j = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_1B_2X_1X_2 + B_1B_3X_1X_3 + B_2B_3X_2X_3 + B_1B_2B_3X_1X_2X_3. \quad (1)$$

donde:

Y_j --> Respuesta del experimento j calculada según el modelo matemático.

B_0 --> Respuesta media.

$B_{1,2,3}$ --> Efectos de las variables independientes reales.

$X_{1,2,3}$ --> Variables independientes reales.

La ecuación particular de pronóstico para la disolución de plomo y del zinc es la siguiente.

$$Y_j(\text{Pb}) = 87,96 + 1,13X_1 + 4,87X_2 + 3,03X_3 - 1,58X_1X_2 + 1,86X_1X_3 - 2,31X_2X_3 - 1,79X_1X_2X_3. \quad (2)$$

$$Y_j(\text{Zn}) = 44,67 + 2,57X_1 + 4,53X_2 + 4,86X_3 - 1,40X_1X_2 + 5,09X_1X_3 - 2,34X_2X_3 - 2,44X_1X_2X_3. \quad (3)$$

$$X_1 = \frac{T - 75}{15} \quad (4)$$

$$X_2 = \frac{\%SO_2 - 23}{6} \quad (5)$$

$$X_3 = \frac{\tau - 150}{90} \quad (6)$$

Los resultados obtenidos del cálculo de las ecuaciones 2 y 3 aparecen en la tabla #8.

Tabla #8: Resultados pronósticos según la ecuación 2 y 3

$Y_j \setminus$ Nro	1	2	3	4	5	6	7	8
$Y_j(Pb)$	78,69	76,81	92,63	91,59	82,07	94,79	93,93	93,17
$Y_j(Zn)$	36,50	29,38	48,16	45,20	35,84	58,84	49,90	55,54

La ecuación utilizada para comprobar el modelo fue la siguiente:

$$F_{I-L, K-1} = \frac{\frac{1}{I-L} \sum_{j=1}^I (Y_j - \bar{Y}_j)^2}{\frac{1}{K-1} \sum_{i=1}^K (Y_i - \bar{Y}_i)^2} \quad (7)$$

donde:

I --> Número total de experimentos en el diseño.

L --> Número de coeficientes (efectos) en el modelo matemático.

K --> Número total de experimentos en el punto central.

Y_j --> Respuesta media del experimento j del diseño.

Y_i --> Respuesta del experimento i en el punto central.

\bar{Y}_i --> Respuesta media del experimento i en el punto central.

Los resultados obtenidos del cálculo de la ecuación 7, son los siguientes:

$F=2,62 \cdot 10^{-5}$ para el zinc.

$F=3,50 \cdot 10^{-4}$ para el plomo.

En la tabla # A-7a página 384 del texto "Introducción al análisis estadístico" de Wilfrid J. Dixon, aparece el valor de F correspondiente a este diseño, o sea:

$$F_{tb}=19,3$$

Comparando los valores de F calculado y F tabulado, resultó lo siguiente:

$$2,62 \cdot 10^{-5} < 19,3 \text{ para el zinc.}$$

$$3,50 \cdot 10^{-4} < 19,3 \text{ para el plomo.}$$

De esta forma se demostró que el modelo matemático empleado para el estudio de la disolución del plomo y el zinc es adecuado.

V-5- ASCENSION POR EL GRADIENTE Y OPTIMIZACION.

Para determinar las condiciones de los nuevos experimentos se seleccionó la variable de mayor significación; X_1 , cuyo rango es:

$$\text{Rango } X_1 = 90 - 75 = 15^\circ \text{C.}$$

Seguidamente se asume el paso de variación para X_1 :

$$PX_1 = 5^\circ \text{C.}$$

Estos valores nos dan una relación adimensional igual a:

$$R = \frac{PX_1}{\text{Rango } X_1} = \frac{5^\circ \text{C}}{15^\circ \text{C}} = 0.33.$$

Los pasos de variación para el resto de las variables se calculan de la siguiente manera [7]:

$$PX_2 = \text{Rango } X_2 \cdot R \cdot \frac{\beta_2}{\beta_1} = 8,54 \approx 9\%.$$

$$PX3 = \text{Rango } X3 \cdot R \cdot \frac{\beta_3}{\beta_1} = 53,09 \approx 53 \text{ minutos.}$$

De esta forma las condiciones y los resultados de los experimentos de la ascensión por el gradiente aparecen en la tabla #9.

Tabla #9: Condiciones y resultados de los experimentos de la ascensión por el gradiente.

Nro	X1	X2	X3	% de disoluc. de plomo	% de disoluc. de zinc
12	90	29	240	93,17	55,55
13	95	38	293	94,01	57,52
14	100	47	346	94,01	57,52

El primer experimento no se realiza debido a que se incluye dentro del rango del diseño precedente.

Como se puede observar en la tabla #9, los experimentos de la asceción no releva un incremento adicional importante en la recuperación de plomo dado que aparentemente estamos en una zona optima de disolución de plomo. Sin embargo la baja disolución de zinc si nos pone ante el imperativo de continuar el estudio con vista a lograr un aumento de la misma.

V-6- EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Para los experimentos se escogió un rango de temperatura de 60°C y 90°C de nivel mínimo y máximo respectivamente, como se observa de los resultados, esta variable tiene una significación de 95% para la recuperación de plomo y 90% para la de zinc, la varianza de los coeficientes es de 0.05 y 0,47 respectivamente para el plomo y el zinc, de manera que, el incremento de la temperatura en la dirección del gradiente tiene una relación directa con la recuperación de plomo y zinc.

V-7- EFECTO DEL PORCIENTO DE SO₂ EN EL FLUJO TOTAL DE GASES.

La influencia de la relación SO₂ / O₂ está relacionada con el paso del plomo y el zinc al seno de la solución, que necesariamente pasan por una etapa de oxidación de los sulfuros y la formación de los compuestos solubles de Pb²⁺ y Zn²⁺, el rango escogido fué de un 17 % de SO₂ como nivel mínimo y de un 29 % de SO₂ como nivel máximo, manteniendo el flujo total de gas constante. Se observa que la significación de esta variable es de un 99% y 95% para el plomo y el zinc respectivamente, la varianza de los coeficientes se mantiene en el mismo valor.

V-8-EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA.

La significación de esta variable es de 99% y 95% para el plomo y el zinc respectivamente, el rango escogido fué de 60 minutos como nivel mínimo y 240 minutos como nivel máximo, de manera que es necesario un estudio adicional para disminuir al

máximo esta variable dado que al tratar el mineral crudo en la lixiviación con bajo contenido de metal se requiere un tiempo de residencia mínimo.

VI- PRINCIPALES ASPECTOS QUIMICOS Y METALURGICOS DEL PROCESO DE DISOLUCION.

Durante el proceso de disolución de la galena, la esfalerita y la pirita, el sistema reaccionante forma varios productos como son Fe^{2+} , Fe^{3+} , azufre elemental, ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico, tiosulfatos, tionatos, así como los productos finales de cloruro de plomo y sulfato de zinc, entre otros.

Los valores de la variación de la energía libre, la entalpia, y la entropía a la temperatura de $298^{\circ}K$ de las sustancias que intervienen en el sistema reaccionante de este proceso, aparecen en la tabla #10.

VI-1- DISOLUCION DE LA PIRITA.

Durante la disolución de la pirita pueden ocurrir las siguientes reacciones:



$$\Delta G_1 = -1,45 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_2 = -105,55 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_3 = -123,41 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_4 = -85,24 \text{ Kcal/mol.}$$

La reacción 2, se caracteriza por ser una reacción lenta, por tanto la descomposición de la pirita hasta la formación de

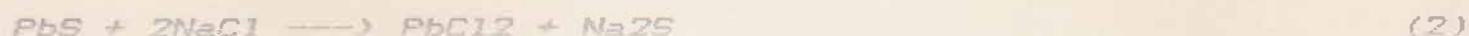
sulfato ferroso, en los primeros minutos de lixiviación, se supone que no ocurre.

VI-2- DISOLUCION DE LA GALENA.

Podemos plantear que la disolución de la galena y la formación de cloruro de plomo, tiene lugar mediante las siguientes reacciones.



$$\Delta G_1 = -167.53 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_2 = 48.39 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_3 = 2.02 \text{ Kcal/mol.}$$

Analizando los valores de variación de la energía libre, llegamos a la conclusión de que la disolución de la galena tiene mayores probabilidades de ocurrir mediante la reacción #1.

VI-3- DISOLUCION DE LA ESFALERITA.

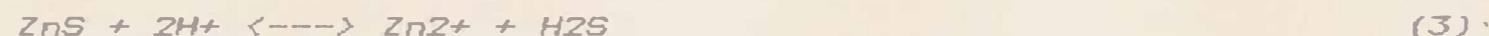
Se han planteado [8] varias reacciones que ocurren durante la disolución de la esfalerita, entre ellas tenemos:



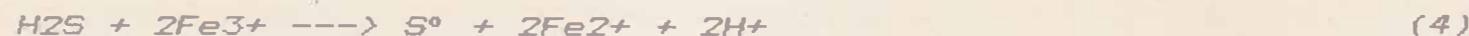
$$\Delta G_1 = 306.42 \text{ Kcal/mol.}$$



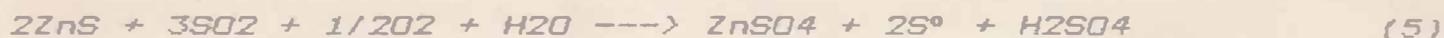
$$\Delta G_2 = -23.32 \text{ Kcal/mol.}$$



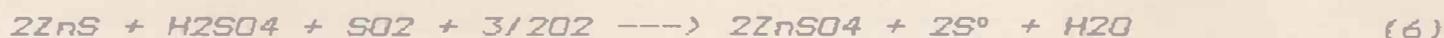
$$\Delta G_3 = 4.33 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_4 = -27,25 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_5 = -66,19 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_6 = -129,38 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta G_7 = -98,72 \text{ Kcal/mol.}$$

Termodinámicamente llegamos a la conclusión de que la disolución de la esfalerita tiene mayores probabilidades de ocurrir hasta la formación de sulfato de zinc mediante las reacciones 5 y 6.

Tabla #10: Valores de ΔG° , ΔH° y S° de las sustancias.

Sustancia	ΔH° Kcal/mol	ΔG° Kcal/mol	S° Kcal/mol $^\circ C$
Fe ²⁺	- 21,00	- 20,30	- 27,10
Fe ³⁺	- 11,40	- 2,53	- 70,10
Zn ²⁺	- 36,43	- 35,18	- 25,45
SO ₂	- 70,76	- 71,79	59,20
SO ₄	-216,90	-177,34	4,10
H ₂ O	- 68,32	- 56,69	16,72
H ₂ S	- 4,81	- 7,89	49,15
H ₂ SO ₄	-216,90	-177,34	4,10
PbS	- 22,54	- 22,15	21,80
PbCl ₂	- 85,85	- 75,04	32,60
PbSO ₄	-219,50	-193,89	35,80
Na ₂ S	- 89,20	- 86,60	23,60
NaCl	- 97,30	- 93,94	27,60
Na ₂ SO ₄	-331,46	-302,52	32,90
ZnS	- 48,50	- 47,40	13,80
ZnSO ₄	-233,88	-208,31	29,80
FeS ₂	-42,52	-39,84	12,70
FeSO ₄	-220,50	-198,30	12,70
Fe ₂ (SO ₄)	-718,70	-597,00	93,40

VII- PRINCIPALES ASPECTOS CINETICOS DEL PROCESO DE DISOLUCION DEL MINERAL POLIMETALICO.

El procedimiento que se muestra en este trabajo está encaminado a evaluar la disolución del plomo conjuntamente con el zinc, independientemente del grado de entrecimiento, y de como estén diseminados los compuestos de galena y esfalerita dentro de la pirita.

VII-1- EXPRESION GENERAL PARA EL MODELO PROPUESTO.

Considerando que la galena y la esfalerita aparecen en la pirita como muestra la figura #2, formando pequeñísimas incrustaciones cilíndricas, podemos plantear la expresión siguiente :

$$D_{me} \frac{d^2 C_{me}}{dx^2} = \frac{dC_{me}}{dt} \quad \text{VII-1}$$

donde :

D_{me} ---> Coeficiente de difusión del metal (Zn, Pb).

C_{me} ---> Concentración del metal en cierta posición del eje x.

La velocidad de la reacción heterogénea de disolución del metal Φ_{me} , puede experimentalmente determinarse, utilizando un tamaño de partícula tan pequeño que brinde una apropiada significación al término de difusión en la ecuación VII-1, de modo que dicha ecuación puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dC_{me}}{dt} = S\Phi_{me} \quad \text{VII-2}$$

donde :

S ----> Area donde tiene lugar la lixiviación.

Se supone que las reacciones de disolución del plomo y zinc son irreversibles debido a que estas se realizan en condiciones muy diluídas, de manera que cualquier ión disuelto en la superficie de los poros, debido al gradiente de concentración, es transportado al seno de la solución.

Una expresión general para expresar la reacción de las especies metálicas en la fase sólida, en un medio ácido de iones de hidrógeno, puede expresarse como sigue :

$$\frac{dC'_{me}}{dt} = -K (CH^+)^m (C'_{me})^n \quad \text{VII-3}$$

donde:

C'_{me} ----> Concentración del metal de la superficie, expresada en moles por unidad de área.

CH^+ ----> Concentración de iones de hidrógeno.

K ----> Constante de velocidad de la reacción.

m, n ----> Orden de la reacción.

Si los experimentos se realizan a una concentración constante de iones de hidrógeno, entonces la ecuación VII-3 se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dC'_{me}}{dt} = -K_1 (C'_{me})^n \quad \text{VII-4}$$

donde:

$$K_1 = K (CH^+)^m$$

Considerando $n=1$, entonces:

$$\frac{dC'me}{dt} = -K1 C'me. \quad \text{VII-5}$$

Considerando que $C'me = C'me^0$.

$$C'me(t) = C'me^0 \text{EXP}(-K1t). \quad \text{VII-6}$$

De manera que de las ecuaciones VII-2, VII-5, VII-6 se desprende que:

$$-\frac{dC'me}{dt} = -\frac{V}{S} \frac{dCme}{dt} = K1C'me = K1C'me^0 \text{EXP}(-K1t). \quad \text{VII-7}$$

donde:

$V \rightarrow$ Volumen total de solución.

Partiendo de la condición inicial de que $Cme = 0$ y $t = 0$ entonces la ecuación VII-7, puede resolverse de la siguiente manera.

$$\frac{dCme}{dt} = -\frac{S}{V} K1C'me^0 \text{EXP}(-K1t). \quad \text{VII-8}$$

$$Cme = -\frac{S}{V} C'me^0 [1 - \text{EXP}(-K1t)]. \quad \text{VII-9}$$

Reagrupando los términos de la ecuación VII-9 y aplicando logaritmo, tenemos:

$$\log\left(1 - \frac{Cme}{S - C'me^0}\right) = -\frac{K1}{2,3} t. \quad \text{VII-10}$$

Si toda la especie metálica (plomo y zinc) reacciona con los iones de hidrógeno, siendo más tarde transportada al seno de la solución, se puede demostrar que:

$$\frac{S}{V} C'me^0 = Cme(\infty).$$

Es decir la concentración inicial del metal en la superficie es proporcional a la concentración final de este en el seno de la solución. Esta aproximación es válida a elevadas concentraciones de iones de hidrógeno ($PH < 1$) y a pequeñas concentraciones de sólido, de manera que la ecuación VII-10 se transforma en:

$$\log\left(1 - \frac{C_{me}(t)}{C_{me}(\infty)}\right) = - \frac{K_1}{2,3} t. \quad \text{VII-11}$$

Al graficar el miembro izquierdo de la ecuación VII-11 vs t, obtendremos una línea recta de pendiente $- K_1/2,3$.

Para el estudio cinético del proceso de disolución se realizó un conjunto de experimentos, bajo las condiciones siguientes:

Volumen de solución - 4 l.

Peso del mineral - 250 gr.

Concentración de cloruro de sodio - 250 gr/l.

Relación L:S - 16:1.

Flujo SO_2 / O_2 - 300 / 500.

$PH < 1$.

Los principales resultados de la disolución, aparecen en las figuras #4 y #5. En base a estos resultados se determinó las constantes de velocidad de las reacciones de disolución del plomo y el zinc, las cuales aparecen en la tabla #11.

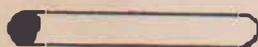
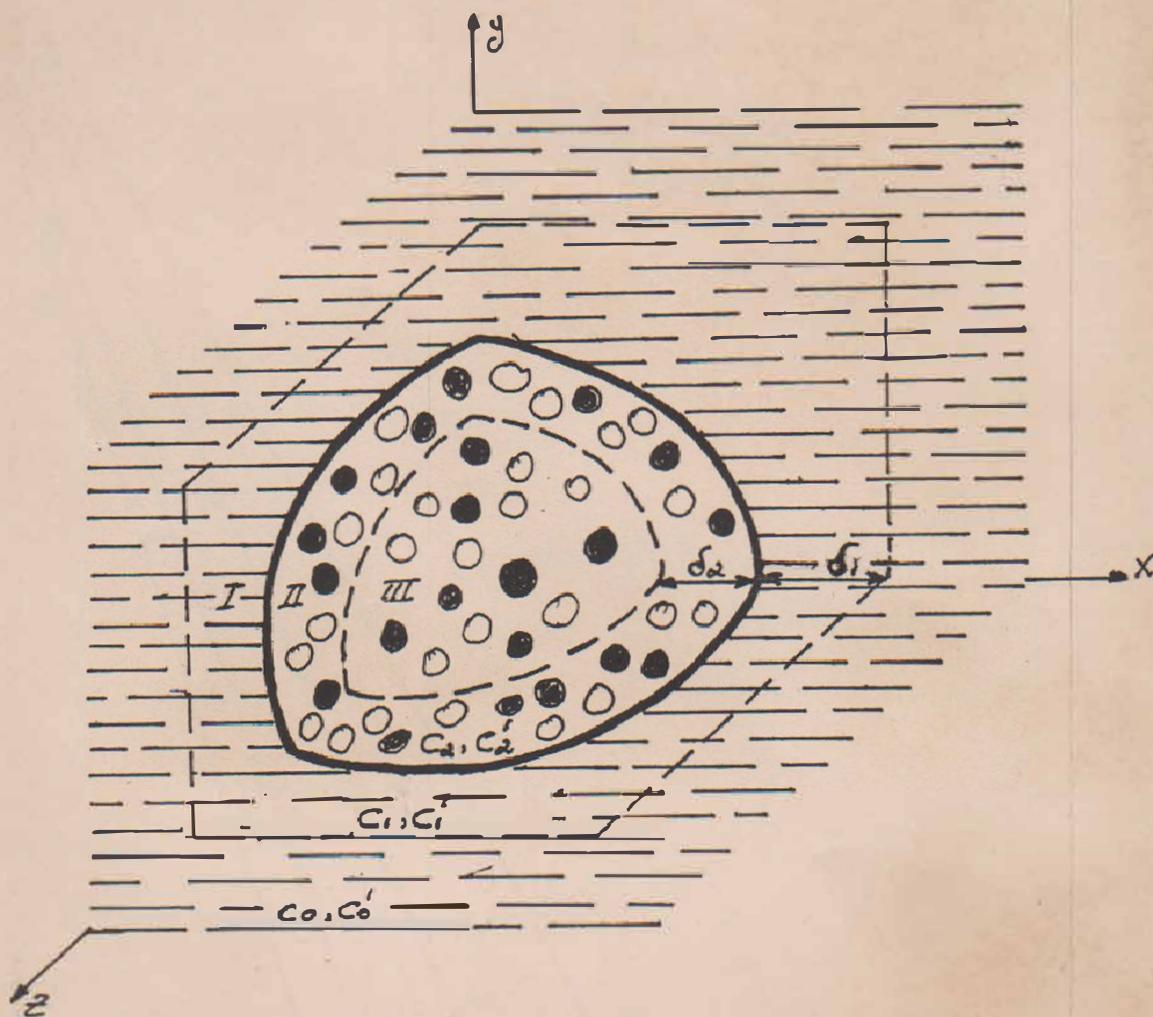
Tabla #11: Constantes de velocidad de la reacción de disolución del plomo y el zinc.

Elemento	Constante de velocidad K_i . (S).			
	30 °C	60 °C	80 °C	90 °C
Plomo	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$
Zinc	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Pb/Zn	6	8	8	14

De la tabla #11 se observa que el plomo se disuelve 6 y 14 veces más rápido que el zinc, y que es necesario estudiar el comportamiento de la reacción a un tiempo menor de 30 minutos.

Al analizar el efecto de la temperatura notamos que la constante de velocidad de reacción se incrementa con el aumento de la misma, en el rango estudiado.

FIGURA #2 MODELO REPRESENTATIVO DE LA PARTICULA DE MINERAL (GALENA Y ESFALERITA ENTRECRECIDA EN LA PIRITA) EN EL SENO DE LA SOLUCION .



MICROPARTICULA DE PbS



MICROPARTICULA DE ZnS

- I-- CAPA DE SOLUCION ADYACENTE A LA SUPERFICIE DE LA PARTICULA SOLIDA, CON ESPESOR δ_1 .
- II-- CAPA DE PRODUCTO SOLIDO DE LA REACCION, ESPESOR δ_2 .
- III-- PARTE DE PARTICULA SOLIDA QUE NO HA REACCIONADO (NUCLEO).
- C_0 y C_0' -- CONCENTRACIONES DE REACTIVO Y DE PRODUCTO DE LA REACCION EN LA SOLUCION .
- C_1 y C_1' -- CONCENTRACIONES DE REACTIVO Y DE PRODUCTO DE LA REACCION EN LA SUPERFICIE LIMITE ENTRE LA FASE SOLIDA Y LA SOLUCION
- C_2 y C_2' -- CONCENTRACIONES DE REACTIVO Y DE PRODUCTO DE LA REACCION EN LA SUPERFICIE DEL NUCLEO .

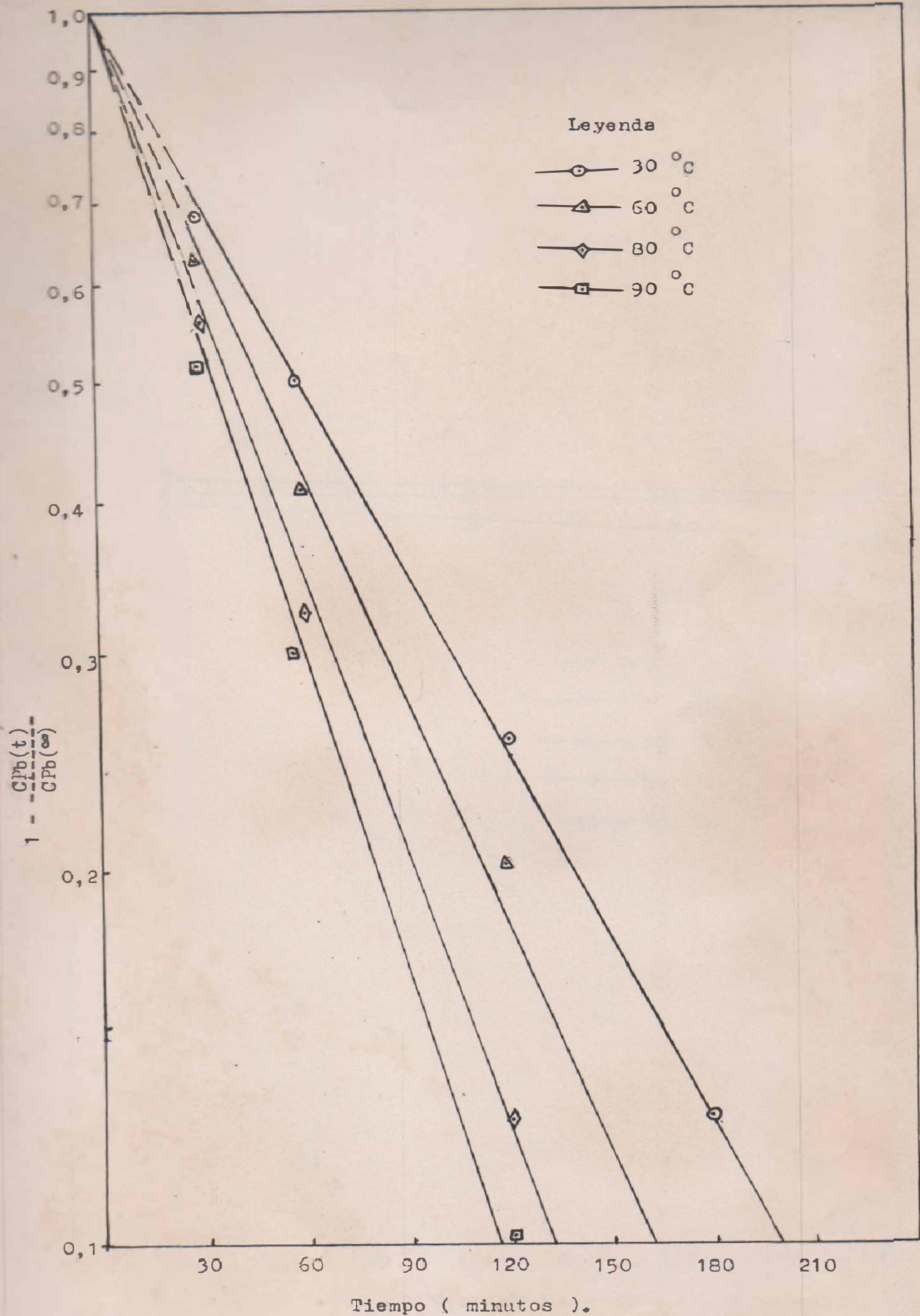


FIGURA # 3 CINETICA DE LA DISOLUCION DEL PLOMO.

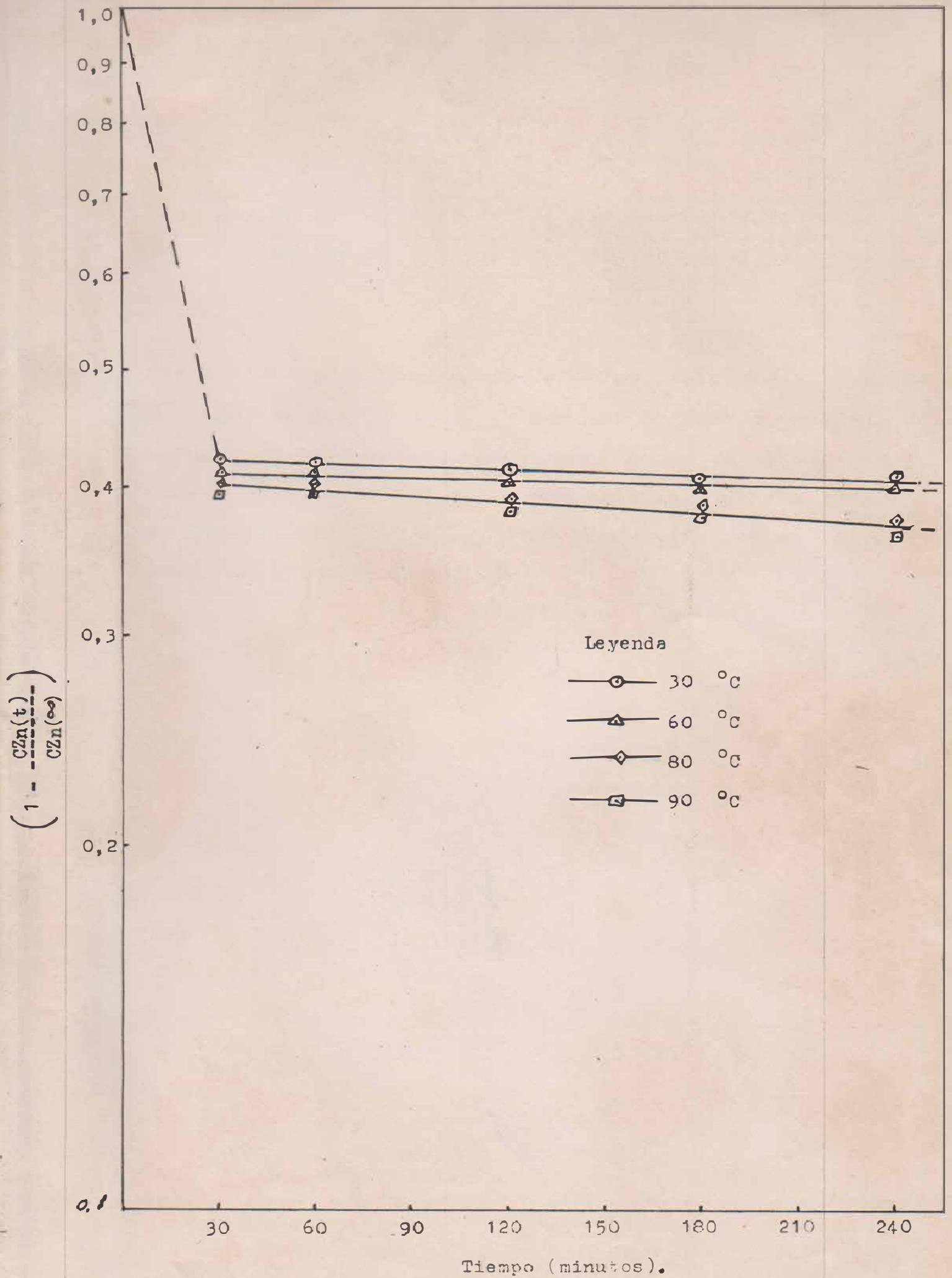
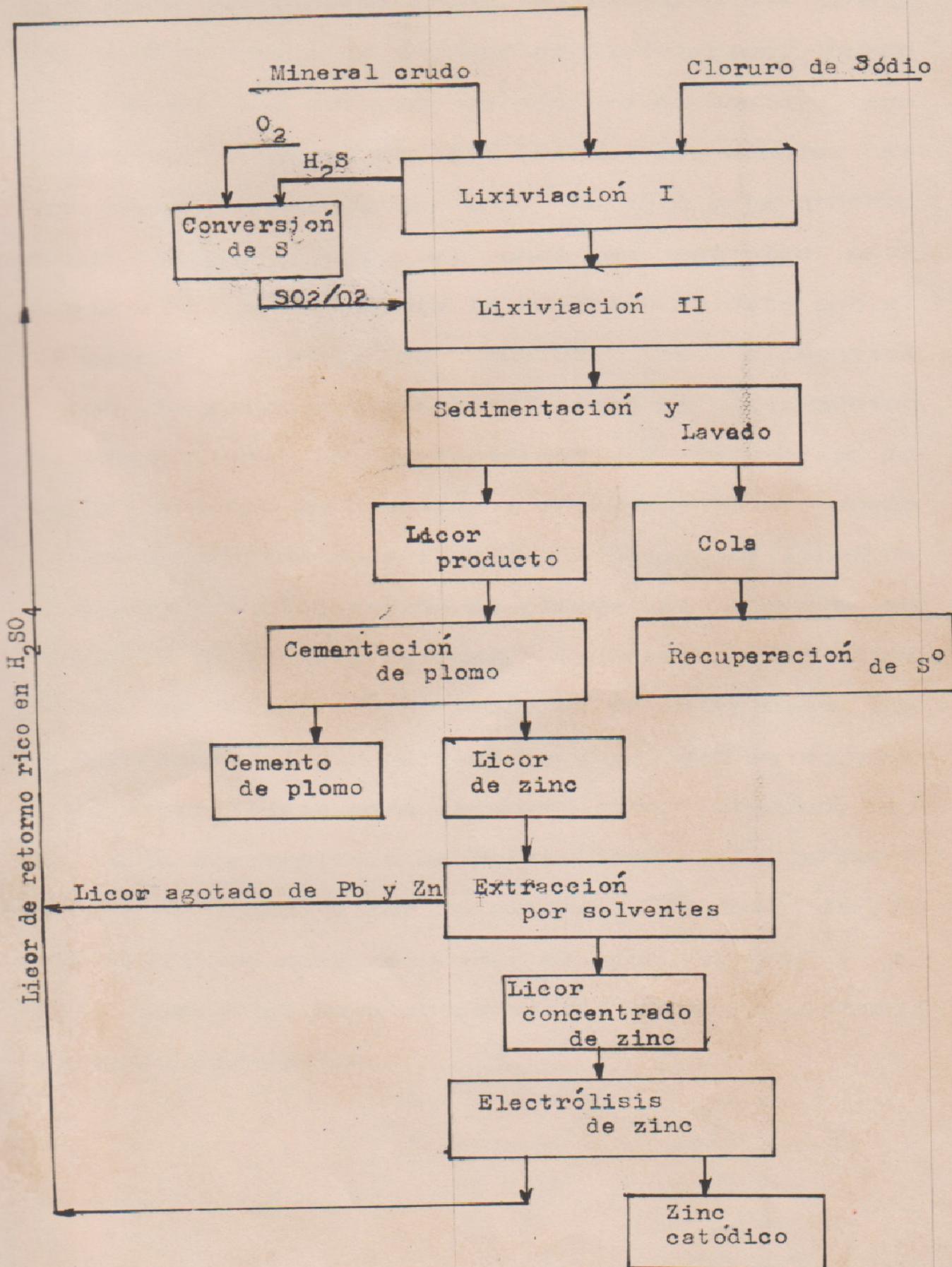


FIGURA # 4 CINETICA DE LA DISOLUCION DEL ZINC.

VIII- DESCRIPCION DEL ESQUEMA TECNOLOGICO PROPUESTO.

El esquema propuesto para la disolución del mineral crudo finamente diseminado y muy entrecrecido, se muestra en la figura #5. Según este esquema, el mineral crudo, molido bajo una fineza del 98% - 0,044 mm se somete a un proceso de lixiviación, donde se pone en contacto con una solución de cloruro de sodio y con el licor de retorno proveniente de esta misma tecnología. El rango de PH debe mantenerse menor que uno. Durante este proceso se produce ácido sulfhídrico, el cual es extraído para convertirlo en gas sulfuroso mediante la reacción de este con el oxígeno, la mezcla gaseosa de SO_2/O_2 , es alimentada conjuntamente con la pulpa a una segunda etapa de lixiviación que es donde tiene lugar la disolución de la galena y la esfalerita. Luego la pulpa es bombeada a un sedimentador donde se produce la separación líquido sólido de la misma. El licor es llevado a un proceso de cementación de plomo. El cemento de plomo posteriormente se envía a refinar, mientras que el licor agotado de plomo se envía a un proceso de extracción por solventes, obteniéndose un licor cargado de zinc, que es enviado a un proceso de electrólisis para obtener zinc catódico, el electrolito de esta electrólisis es recirculado a la primera etapa de lixiviación como licor de retorno. La cola de la sedimentación es utilizada para recuperar el zinc residual y el azúfre elemental, previo al paso de obtención de un concentrado colectivo de pirita y esfalerita.

FIGURA #5 ESQUEMA TECNOLÓGICO PROPUESTO PARA LA DISOLUCION DEL PLOMO Y ZINC DE LOS MINERALES POLIMETALICOS COMPLEJOS DE BAJA LEY .



IX- CONCLUSIONES.

- El estudio de la disolución de plomo y zinc del mineral crudo finamente diseminado, demostró que es factible obtener una apropiada disolución de plomo en las condiciones estudiadas.

- El diseño del experimento realizado demostró las significaciones de las diferentes variables así como lo adecuado del mismo para el rango de las variables estudiadas.

- No se logró un incremento en la disolución del zinc al realizar la ascensión por el gradiente, de modo que requiere un estudio adicional en este sentido.

- El estudio cinético demostró que el plomo se disuelve entre 6 - 14 veces más rápido que el zinc y que el efecto de la temperatura es notable en la medida que esta se incrementa entre 30 y 90° C.

- Se demostró que la disolución de plomo y zinc no está afectada por el grado de entrecrecimiento de las partículas, de modo que al aplicar este esquema se elimina las pérdidas de plomo generalmente en el proceso de flotación.

X- RECOMENDACIONES.

- Continuar el estudio de la disolución del zinc hasta alcanzar altos valores de recuperación.

- Estudiar el efecto del tamaño de la partícula con vista a definir como el proceso se afecta por la difusión de los reactivos en las zonas cinética del proceso.

- Continuar el estudio cinético de disolución de plomo con vista a lograr que esta reacción tenga lugar en un reactor de mezcla completa (tubular).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Brelicov, V.V., Inst. Mejanobr. Elaboración de los Esquemas Tecnológicos Principales del Beneficio de las Menas Polimetálicas Finamente Diceminadas.
- [2] Brelicov, V.V., y otros, CIPIMM.
- [3] Zelikman y otros. Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos.
- [4] Mejanobr. Resultados del Análisis de Microsonda de los Sulfuros del Yacimiento "Santa Lucía".
- [5] D.R. Makay and J. Halpero. A Kinete Study of the Oxidation of Pyrite in Aqueous Suspencion (Trans. of the Metalurgical Society of AIME, June 1958-303.
- [6] Robert W. Adams, and Ian G. Matthew, Leaching of Metal Sulphide Concentrates at Atmospheric Pressure Using SO₂/O₂ Mixtures. The Australasian Institute of Minig and Metallurgy.
- [7] Alvarez Alonso. Aida. Diseño Experimental en las Investigaciones Químicas. CIPIMM.
- [8] M.T. Martin y otros. Comico's Trail Zinc Pressure Leach Operation CIM, Bulletin, April 1985.