

La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castello, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Estos trabajos abarcan las siguientes especialidades: Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas; Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales; Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía; Física; Geología; Historia; Ingeniería; Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina, Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología. A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares, que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Este trabajo fue realizado con una Beca de la Convocatoria de España, 1974, en equipo.

Departamento de Química.

Centro de trabajo: Departamento de Metalurgia. Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense. Madrid.

Fundación Juan March



FJM-Uni 96-Nuñ
Lixiviación del cinabrio mediante el
Núñez Alvarez, Carlos.
1031561



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes

Carlos Núñez Alvarez

y
Antonio Ballester Pérez

FJM

Uni-
96

Nuñ

96

Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes/Carlos Núñez Alvarez y Antonio Ballester Pérez



Fundación Juan March

Serie Universitaria

96

Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes

Carlos Núñez Alvarez
y
Antonio Ballester Pérez



Fundación Juan March
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55
Madrid - 6

Fundación Juan March (Madrid)

***La Fundación Juan March no se solidariza
necesariamente con las opiniones de los
autores cuyas obras publica.***

Depósito Legal: M - 20341 - 1979
I.S.B.N. 84 - 7075 -133 - 6.
Ibérica, Tarragona, 34. - Madrid -

I N D I C E

	Página
RESUMEN	1
1. INTRODUCCION	3
2. SOLUBILIDAD DEL CINABRIO POR FORMACION DE COM- PLEJOS	9
3. ASPECTOS CINETICOS DEL ATAQUE DEL CINABRIO	14
4. PUESTA A PUNTO DE UN REACTOR PARA TRABAJAR A ESCALA SEMIPILOTO	38
5. CONCLUSIONES	44
6. BIBLIOGRAFIA	49

Resumen.

Se presenta una nueva alternativa para la lixiviación del cinabrio, concretamente, con ácido bromhídrico o iódhídrico o, en su caso, con disoluciones ácidas de iones bromuro o ioduro.

En primer lugar, se hace una breve introducción que muestra el interés de los estudios, así como, el estado actual de la hidrometalurgia del mercurio.

A continuación se estudia desde un punto de vista termodinámico y en función de la temperatura y de la concentración de los iones hidronios y bromuros o ioduros, la solubilidad del sulfuro de mercurio.

Otros estudios e investigaciones nos conducen a obtener las curvas conversión-tiempo para la disolución del sulfuro de mercurio, bien puro o bien natural. Estos ensayos nos muestran como evoluciona la velocidad de reacción con las cuatro variables básicas que condicionan la cinética de un proceso, es decir, temperatura, concentración, tamaño del sólido y velocidad de agitación y nos permiten fijar los valores óptimos de estas variables para un mejor ataque.

Por último, se describe un reactor para la lixivación de mineral a escalas superiores a las de laboratorio.

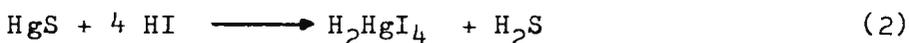
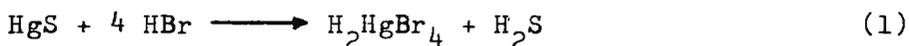
1. Introducción.

1.1. Interés de los estudios.

A pesar de contar España con los recursos mineros más ricos de mercurio de todo el mundo, la metalurgia de este metal apenas ha merecido la atención que esta situación reclama.

Actualmente el mercurio se obtiene por descomposición térmica del cinabrio (sulfuro de mercurio, HgS) y aunque la reacción comienza a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, es necesario alcanzar, para que se complete, los $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los gases producidos contienen el metal y precisamente a partir de aquí comienzan los problemas, pues en la condensación de aquellos el mercurio forma aerosoles que se pierden y además, el condensado, una vez tratado, deja un residuo que contiene al metal en gran proporción. Este residuo se incorpora de nuevo a los hornos, dificultando progresivamente la marcha de estos. Es necesario indicar también, que el tratamiento integral del mineral supone el alcanzar unas temperaturas muy altas y por otro lado no debemos de olvidar los graves problemas de contaminación atmosférica que se producen con los vertidos del anhídrido sulfuroso, SO_2 , que se obtiene en la tostación.

Con nuestras investigaciones se ofrece una nueva alternativa de vía húmeda para la obtención del Hg. En este caso y debido a la tremenda insolubilidad del HgS ($P_s \simeq 10^{-53,1}$) se emplea, en medio ácido, un agente complejante o en su caso un ácido cuyo anión forma complejo al mercurio. El medio ácido actúa sobre el S y forma H_2S y el anión forma el correspondiente complejo con el mercurio. Concretamente los iones complejantes pueden ser indistintamente los aniones bromuro o ioduro según las reacciones:



Los rendimientos de este proceso de vía húmeda son muy elevados.

Además, el interés de los trabajos se acrecienta al considerar que la química de los complejos de mercurio y, más concretamente, su aplicación a la hidrometalurgia del mercurio, ha sido poco estudiada y sobre todo un aspecto muy importante del problema cual es el cinético.

En otro orden de cosas, es necesario indicar aquí que al ser España, seguida de Italia, Yugoslavia,

Méjico, Rusia y Estados Unidos, poseedora de los yacimientos más importantes, en cuanto a ley del mineral y facilidad de laboreo y además no poseer un método de extracción integral tal como en la actualidad se entiende este concepto, cualquier progreso en este sentido, no sólo marcaría una pauta mundial, sino que repercutiría directamente en nuestra economía, evitando, por añadidura, complejos problemas como la acumulación de escombreras de mineral mal tratado y el de la palución atmosférica.

1.2. Estado actual de la hidrometalurgia del mercurio.

Al plantearse el problema de la solubilización del sulfuro de mercurio, el primer obstáculo que aparece es la tremenda insolubilidad de este compuesto, por lo que de forma general el problema se ha abordado desde múltiples ángulos, los cuales se concretan, en definitiva, en tres reacciones simples de ataque:

- i) Desplazamiento del azufre con un ácido fuerte.
- ii) Utilización de agentes oxidantes.
- iii) Uso de agentes complejantes.

En muchos casos, sin embargo, es necesario el uso combinado entre si, de alguna de estas posibles -

reacciones.

La acción de un oxidante en medio ácido fuerte ha sido utilizada por varios autores; entre ellos los hay que atacan con ácido nítrico concentrado y caliente² y otros, con hierro férrico en medio ácido³.

El ataque aislado con un agente oxidante ha sido ensayado por diversos autores² que utilizan en diversas condiciones ozono, cloro, bromo e iodo. Además Prenafeta⁴ lixivia primero con ácido nítrico y después con oxígeno en presencia de un ácido y de luz ultravioleta.

En el caso de la utilización de agentes complejantes, bien solos o bien combinados con agentes oxidantes, los trabajos son varios. Así, es corriente la utilización, por varios autores, del sulfuro sódico en medio básico, aunque se trata de un proceso reversible y es necesario mantener una alta concentración de sulfuro en el medio. Los pioneros en este sentido fueron Thor-nills^{5,6} y Bradley⁷, habiéndole seguido más tarde, en sus investigaciones Oberbillig⁸, Ersparmer y Wells⁹, -Town^{10,11}, este mismo y Stickney^{12,13}, Butler¹⁴ y Obeso y Pérez¹⁵.

La combinación de una acción oxidante con otra

complejante, ha sido otro procedimiento muy utilizado para el ataque del sulfuro de mercurio. Todos estos procesos tienen en común el utilizar lejías de hipoclorito. Entre ellos merecen mención los de varios autores como Glaeser¹⁶, Park^{17,18}, Scheiner^{19,20,21} y Calvo^{22,23}.

Sin embargo, hasta la fecha, sorprende que no se haya considerado la posibilidad de un ataque simultáneo por un ácido fuerte y un anión complejante. Esto, no obstante, es posible y constituye la alternativa que hemos desarrollado frente a algunas de las ya reseñadas, tanto por vía húmeda como por vía seca.

Por consiguiente, a forma de resumen, el reactivo actúa combinadamente así:

i) El ácido separa el azufre del sulfuro de mercurio formando sulfuro de hidrógeno.

ii) el anión complejante separa el mercurio del sulfuro de mercurio formando un halomercuriato.

Es evidente que esta doble misión la puede realizar un solo compuesto químico, es decir, el ácido bromhídrico o bien el ácido iodhídrico, por ser ácidos fuertes cuyo anión compleja al mercurio.

1.3. Plan de trabajo.

El plan de trabajo quedó estructurado de tal forma, que inicialmente se realizaron una serie de experiencias preliminares para comprobar, fehacientemente, la viabilidad de utilizar el agente lixiviante propuesto. Asegurado este extremo, nuestra investigación consistirá en desarrollar las posibilidades de tal proceso, como una nueva alternativa en la metalurgia extractiva del mercurio.

Para ello, hemos creído conveniente realizar un estudio termodinámico de las reacciones de lixiviación, con el fin de encontrar como varía la solubilidad del cinabrio en función tanto de la temperatura, como de las concentraciones de iones hidronio y bromuros o ioduros.

A continuación se estudiará la evolución de las reacciones con el tiempo, profundizando en la influencia de las variables temperatura, concentración, tamaño de partícula del sólido y velocidad de agitación, sobre la velocidad del ataque del cinabrio, bien puro o bien natural.

Por último, en función de lo que nos deparen los estudios termodinámicos y cinéticos que se realizau

rán, se estudia el diseño de un reactor adecuado para la lixiviación de mineral de mercurio a escalas superiores a las de laboratorio.

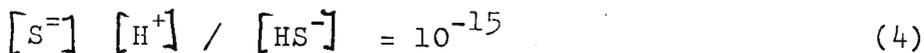
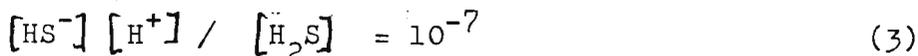
2. Solubilidad del cinabrio por formación de complejos.

Antes de considerar este nuevo capítulo, diremos que los datos que se manejan en él, sobre todo de constantes de equilibrio y productos de solubilidad, se han obtenido de los libros de los autores Lewis y Randall²⁴ y Rock²⁵.

Hemos tenido, antes, la oportunidad de reseñar la tremenda influencia que tanto los iones hidronio como los bromuros o ioduros, tienen sobre el ataque que estamos considerando. Por todo ello, se va a estudiar la influencia del pH, después la del pI ó pBr y posteriormente la influencia de pH y pI ó pBr conjuntamente.

2.1. Influencia del pH.

En el sistema S-H, en solución acuosa, se pueden establecer las siguientes constantes de equilibrio a 25 °C:



$$[S^{=}] [H^{+}]^2 / [H_2S] = 10^{-22} \quad (5)$$

La solubilidad, además, del sulfuro se puede establecer por la actividad del catión que se libera en solución y en esta solución habrá tanto Hg^{++} como la suma de todas las especies iónicas que forma el a zufre, con lo que:

$$\text{Sol.} = [Hg^{++}] = [S^{=}] + [HS^{-}] + [H_2S] \quad (6)$$

expresión en la que se pueden sustituir $[HS^{-}]$ y $[H_2S]$ por sus equivalentes según las expresiones (4) y (5), con lo que si además multiplicamos ambos miembros de la ecuación resultante, por $[Hg^{++}]$ y sacamos factor co mún a $[S^{=}]$, nos queda:

$$\begin{aligned} \text{Sol.}^2 &= [Hg^{++}]^2 = \\ &= [S^{=}] [Hg^{++}] (1 + [H^{+}] 10^{15} + [H^{+}]^2 10^{22}) \end{aligned} \quad (7)$$

y extrayendo la raíz cuadrada e introduciendo el valor del producto de solubilidad del sulfuro de mercurio, nos queda:

$$\text{Sol.} = 10^{-26,11} \sqrt{1 + [H^{+}] 10^{15} + [H^{+}]^2 10^{22}} \quad (8)$$

expresión que nos muestra a 25 °C la solubilidad del sulfuro de mercurio en función del pH. De igual forma se puede calcular la solubilidad a 75 °C, encontrando

se una expresión tal como esta:

$$\text{Sol.} = 10^{-22,36} \sqrt{1 + [\text{H}^+] 10^{12,8} + [\text{H}^+]^2 10^{18,8}} \quad (9)$$

Del estudio de estos datos se puede ver que en el caso de poder tener un pH de -1 a 25 °C, el mercurio en solución sería de 10^{-13} gramos por litro, luego la acción aislada del ácido no es eficaz.

2.2. Influencia del pI o pBr.

En el caso de los iones ioduro, se puede establecer la siguiente constante de equilibrio a 25 °C:

$$[\text{Hg}^{++}] [\text{I}^-]^4 / [\text{HgI}_4^{=}] = 10^{-30,2} \quad (10)$$

y en este caso la solubilidad será igual a:

$$\text{Sol.} = [\text{Hg}^{++}] + [\text{HgI}_4^{=}] \quad (11)$$

con lo que sustituyendo en (11) el valor de $[\text{HgI}_4^{=}]$ que nos dá la expresión (10), sacando factor común a $[\text{Hg}^{++}]$, multiplicando ambos miembros por la actividad de todas las especies iónicas de azufre equivalentes al Hg^{++} que proporciona el sulfuro y extrayendo la raíz cuadrada, nos queda:

$$\text{Sol.} = 10^{-26,11} \sqrt{1 + [\text{I}^-]^4 10^{30,2}} \quad (12)$$

y a 75 °C.

$$\text{Sol.} = 10^{-22,36} \sqrt{1 + [\text{I}^-]^4 10^{25,8}} \quad (13)$$

De forma similar, en el caso de los iones bromuro nos queda a 25 °C:

$$\text{Sol.} = 10^{-26,11} \sqrt{1 + [\text{Br}^-]^4 10^{21,7}} \quad (14)$$

y a 75 °C:

$$\text{Sol.} = 10^{-22,36} \sqrt{1 + [\text{Br}^-]^4 10^{18,6}} \quad (15)$$

De los últimos datos se deduce que tanto ioduros como bromuros, son insuficientes por si solos para solubilizar al cinabrio, además de que los bromuros - son peores complejantes del mercurio que los ioduros.

2.3. Influencia simultánea del pH y del pI ó pBr.

Para alcanzar este extremo, es necesario multiplicar entre sí dos expresiones intermedias que se obtienen en los aparados anteriores y que son las siguientes:

$$\text{Sol.} = [\text{S}^=] (1 + [\text{H}^+] 10^{15} + [\text{H}^+]^2 10^{22}) \quad (16)$$

$$\text{Sol.} = [\text{Hg}^{++}] (1 + [\text{I}^-]^4 10^{30,2}) \quad (17)$$

con lo cual al final nos queda que a 25 °C:

$$\text{Sol.} = 10^{-26,11}.$$

$$\cdot \sqrt{(1 + [\text{H}^+] 10^{15} + [\text{H}^+]^2 10^{22})(1 + [\text{I}^-]^4 10^{30,2})} \quad (18)$$

y a 75 °C:

$$\text{Sol.} = 10^{-22,36}.$$

$$\cdot \sqrt{(1 + [\text{H}^+] 10^{12,8} + [\text{H}^+]^2 10^{18,8})(1 + [\text{I}^-]^4 10^{25,8})} \quad (19)$$

Y en el caso de que se utilicen bromuros, nos quedaría a 25 °C:

$$\text{Sol.} = 10^{-26,11}.$$

$$\cdot \sqrt{(1 + [\text{H}^+] 10^{15} + [\text{H}^+]^2 10^{22})(1 + [\text{Br}^-]^4 10^{21,7})} \quad (20)$$

y a 75 °C:

$$\text{Sol.} = 10^{-22,36}.$$

$$\cdot \sqrt{(1 + [\text{H}^+] 10^{12,8} + [\text{H}^+]^2 10^{18,8})(1 + [\text{Br}^-]^4 10^{18,6})} \quad (21)$$

Estos resultados suponen que utilizando el peor de los complejantes, es decir, los iones bromuro, junto con los iones hidronio, en actividades iguales a diez para ambos y a 75 °C, la solubilidad es de unos 40 gramos por litro, con lo que vemos que el ataque del sulfuro de mercurio ya es posible, aunque si bien es cierto que en condiciones muy **enérgicas**.

En función, precisamente, de los hechos anteriores, se eligió como reactivo de ataque el ácido bromhídrico frente al ácido iodhídrico, pues como se puede advertir es suficiente, aunque en concentraciones altas, para solubilizar al sulfuro de mercurio. Además, el ácido iodhídrico es más corrosivo, tiene más dificultad su manejo, se descompone con mayor facilidad y, sobre todo, porque es más caro.

3. Aspectos cinéticos del ataque del cinabrio.

3.1. Parte experimental.

3.1.1. Descripción del aparato.

El aparato experimental consta, en esencia, de un reactor construido en vidrio, de 700 mls. de capacidad, el cual incorpora una tapa, también de vidrio, con cinco bocas. En la boca central se instala un cierre de agitación, el cual incorpora la varilla de agitación y el tubo guía para ésta. Las otras bocas se utilizan, dos, para la entrada y salida, respectivamente, de gases al matraz, otra, para un termómetro y la otra, para introducir los sólidos en el reactor. El matraz, así mismo, incorpora, en su interior, cuatro cortacorrientes o deflectores con el fin de obtener el régimen de agitación adecuado y todo él, se

encuentra sumergido en un baño termostático.

El sistema analizador para el control de la reacción con el tiempo, está constituido por una bureta de Hempel para la medida del volumen de gas desprendido en el tiempo de ataque, la cual permite un control continuo de la conversión del sólido y más concretamente de su evolución con el tiempo.

La agitación se efectúa mediante un motor, con capacidad para alcanzar unas revoluciones por minuto comprendidas entre 100 y 6000. Este motor incorpora un contador óptico para medir revoluciones.

3.1.2. Productos de partida.

Las disoluciones del reactivo de ataque, es decir, del fluido reaccionante, se han preparado utilizando reactivos con calidad "para análisis" y concretamente han sido un ácido bromhídrico concentrado, con una riqueza aproximada del 48 % y una densidad de 1,49 gramos por centímetro cúbico. En cualquier caso, estos datos han sido comprobados mediante los correspondientes análisis. A veces y para atacar el cinabrio natural, se han utilizado disoluciones ácidas de bromuro sódico, también reactivo de análisis y en algunas oca-

siones bromuro mercúrico de la misma calidad. Todas las disoluciones se han obtenido por dilución con agua destilada.

En cuanto al sólido utilizado, su procedencia ha sido distinta en función del tipo de ensayo que se fuese a realizar. Así, se han realizado ensayos tanto con sulfuro de mercurio puro y comercial, como con sulfuro de mercurio natural y concretamente con un concentrado por flotación obtenido a partir de un mineral extraído de las minas de Almadén (Ciudad Real) y por tanto con ganga ácida, es decir, sílice. Este producto flotado posee una ley media del 44,45 % en sulfuro de mercurio. En cuanto a su distribución granulométrica, se constata que unas tres cuartas partes en peso del mineral tienen un tamaño inferior a los 60 micrómetros y que prácticamente el 80 % del sulfuro se encuentra en las fracciones menores a estos 60 micrómetros.

Por otro lado, hemos de decir que el sulfuro de mercurio comercial es un producto extraordinariamente subdividido, por lo que fué necesario, con el fin de poder disponer de distintos tamaños de partícula superiores, fundirlo y posteriormente solidificarlo. Pero precisamente debido a que este compuesto no funde, sino que sublima a presión atmosférica, fué necesario realizar la operación a presión superior a la

ambiente. Esto se realizó en ampollas de cuarzo cerradas a vacío y sometidas a calentamiento en el horno - apropiado. Así, fué necesario alcanzar temperaturas del orden de 850 °C, para que junto a la presión que se crea dentro de la ampolla, se alcanzasen las condiciones requeridas para la fusión. Las masas ya fundidas y posteriormente solidificadas, fueron trituradas y molidas, para ulteriormente ser clasificadas por tamizado en fracciones comprendidas entre 60 y 400 micrómetros.

3.2. Resultados y discusión.

3.2.1. Ensayos sobre cinabrio comercial.

El número de experiencias realizadas se puede cifrar en unas 110, con lo que se cubren, casi en su totalidad, las combinaciones más importantes entre las cuatro variables a considerar, es decir, temperatura de reacción, concentración de ácido bromhídrico, tamaño de partícula del sulfuro de mercurio y velocidad de agitación de la solución.

Previamente, como es obvio suponer, se han realizado ensayos preliminares para fijar los intervalos más adecuados de variación de las citadas variables, habiendo resultado ser los siguientes:

- Concentración: para atacar el sólido puro se utilizará ácido bromhídrico con concentraciones entre 6 y 8 molar y para atacar el concentrado de flotación se utilizan soluciones con distinto contenido en iones hidronio y en iones bromuro, así, estos varían entre 6,5 y 8 moles por litro y aquellos entre 5 y 6,5 moles por litro.

- Temperatura: oscilará entre 20 y 50 °C.

- Tamaño de partícula: entre 100 y 400 micrómetros para el sólido puro y entre 0 y 400 micrómetros para el mineral flotado.

- Velocidad de agitación: 1200, 1800 y 2400 revoluciones por minuto.

La base de nuestra experimentación ha sido la realización de series de ensayos, en donde estos difieren entre sí en el valor de una de las variables, lo que permite conocer, por comparación entre todas las experiencias de una serie, la influencia de cada una de las condiciones de ataque en la velocidad de reacción. De esta forma se han podido constatar los siguientes hechos:

- Influencia de la temperatura: En la figura 1 se encuentran representados los datos correspondientes

a una serie de experiencias en que la variable es la temperatura. De ellos se deduce, con claridad, que el ataque se hace rápidamente más efectivo cuanto más aumenta la temperatura. No hemos de omitir, no obstante, que esta influencia es más manifiesta a bajas que a altas concentraciones.

- Influencia de la concentración: se pone de manifiesto observando lo representado en la figura 2. A partir de ella, se puede constatar que la velocidad de reacción aumenta cuando aumenta la concentración, aunque a partir de un valor 7 molar este aumento no es tan apreciable. Se observará así mismo, que cuando se trabaja a 20 °C y con concentraciones 6 ó 6,5 molar, la reacción no se completa e incluso en algunos casos llega a detenerse el ataque. Este hecho se estudia, en profundidad, más adelante.

- Influencia de la velocidad de agitación: los resultados de una serie de experiencias, representativa de todas las realizadas, se encuentra en la figura 3. En esta serie la variable que cambia es, por supuesto, la velocidad de agitación. Estos resultados nos muestran, como era de esperar, que la velocidad de reacción aumenta cuando lo hace la de agitación. Es, sin

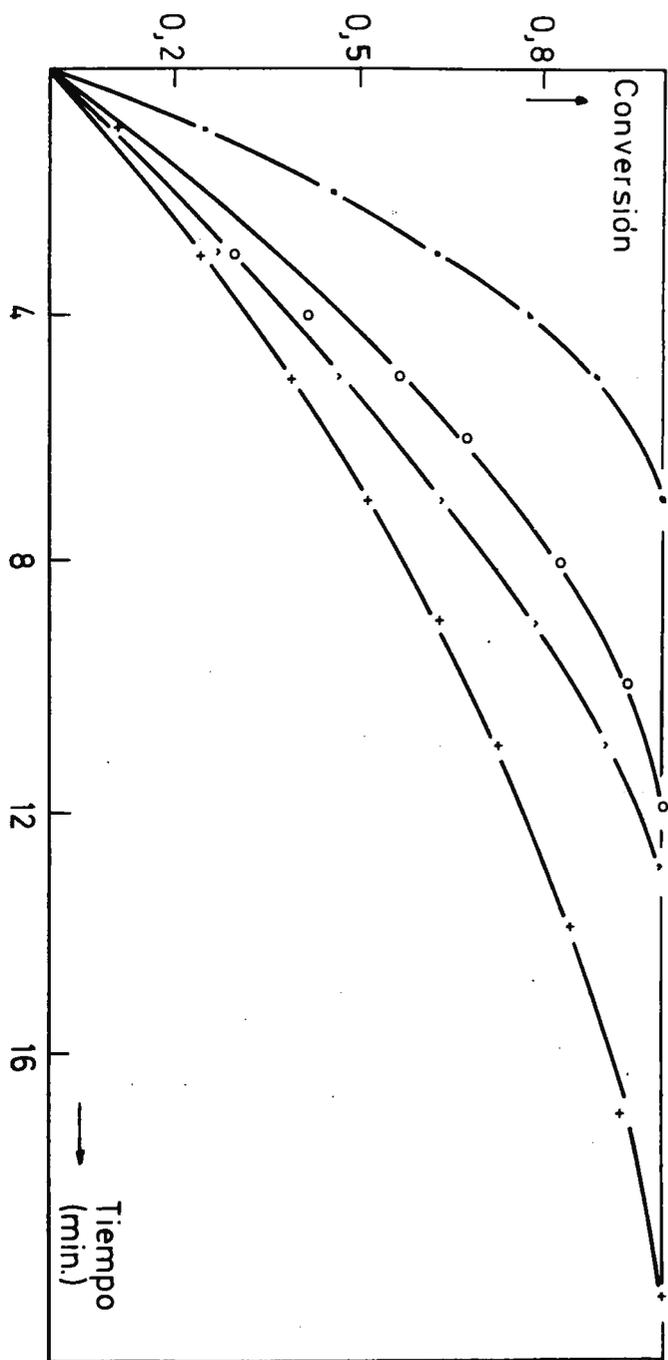


Figura 1. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función de la temperatura. Sólido de 200-250 μ m. Concentración 7 M en HBr. 1200 rev. p. min. Temperatura: + 20 °C, x 30 °C, o 40 °C y • 50 °C.

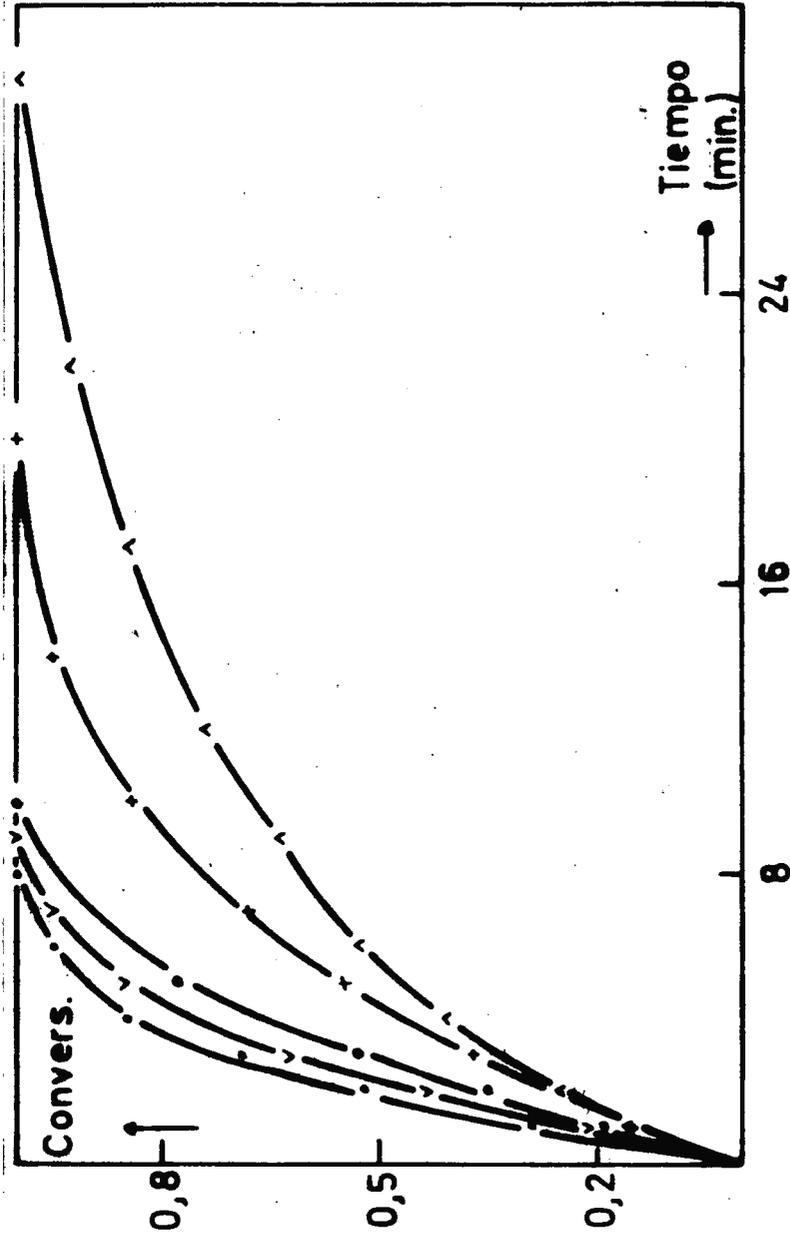


Figura 2. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función de la concentración. Sólido de 150-177 μ m. Temperatura de 30 $^{\circ}$ C. 1800 rev. p. min. Concentración de HBr: Δ 6 M, + 6,5, \circ 7 M, ∇ 7,5 M, \bullet 8 M.

embargo, muy significativo el hecho de que el cambio en la velocidad de ataque es mayor al pasar de 1200 a 1800 revoluciones por minuto, que al pasar de 1800 a 2400 revoluciones por minuto, pues esto nos viene a indicar un posible cambio en el mecanismo del proceso de disolución del cinabrio.

- Influencia del tamaño de partícula del sólido: el grado de división del sólido, influye de una forma inversa a como lo hacen las tres variables discutidas, es decir, conforme aumenta, disminuye la velocidad de reacción. Este hecho queda bien patente al estudiar lo representado en la figura 4, esto es, la variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la variable que ahora se discute.

Con anterioridad se señaló el hecho de que en determinadas condiciones, concretamente a temperaturas y concentraciones bajas, el ataque del cinabrio puro era muy dificultoso y que, incluso, en algun caso se había observado que no se completaba. Este es un fenómeno menor que nos preocupó desde su aparición, pues se pensó que podía influir, de alguna forma, en el mecanismo de la disolución. Esta es la razón de que se pensase en estudiar la evolución de la reacción de forma gradual, para tiempos crecientes y así poder observar si

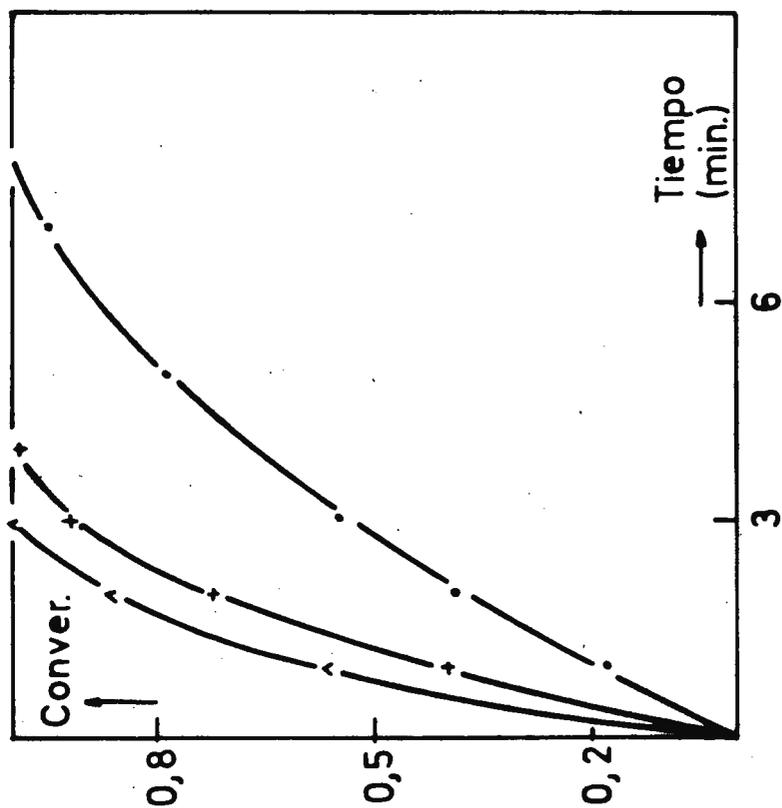


Figura 3. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función de la velocidad de agitación. Sólido de 200-250- μ m. Temperatura de 40 $^{\circ}$ C. Concentración 8 M en HBr. Velocidad de agitación de: ● 1200 rpm, + 1800 rpm, ▲ 2400 rpm.

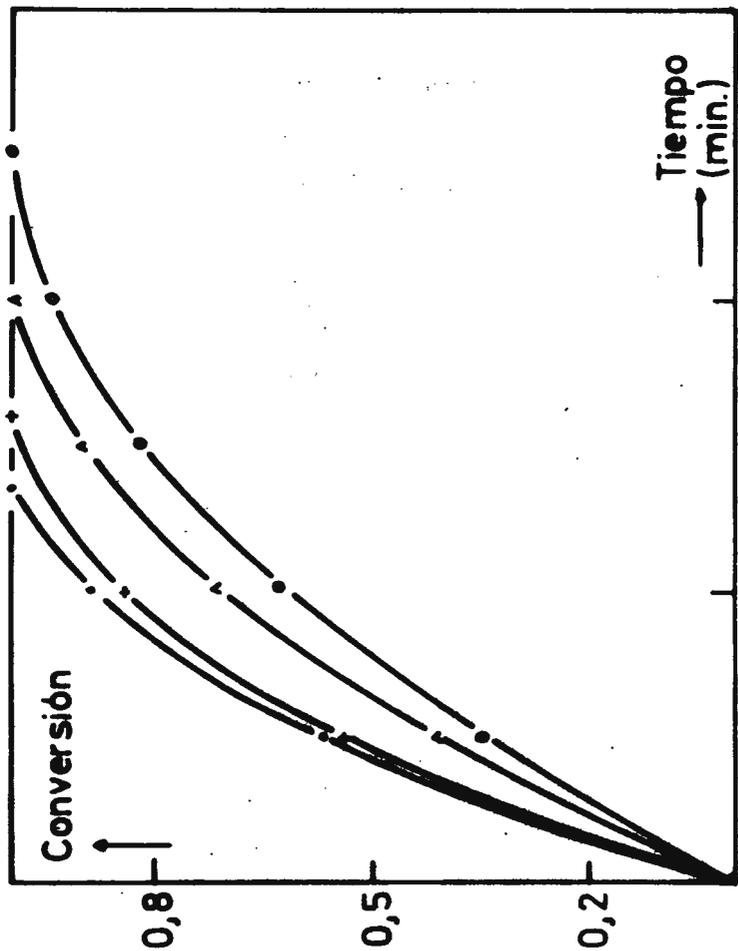


Figura 4. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función del tamaño del sólido. Temperatura de 50 °C. Concentración 7 M en HBr. 2400 rev. p. min. Tamaño del sólido: • 100-120 μm., + 150-177 μm., Δ 200-250 μm., ◊ 300-400 μm.

sobre el sólido se producía algún fenómeno extraño y no previsto con anterioridad.

En este sentido, se hicieron una serie de experiencias, todas ellas en las mismas condiciones respecto a las distintas variables, que eran detenidas para tiempos crecientes de ataque. Una vez que la reacción se había detenido, las partículas sólidas parcialmente atacadas, eran sacadas del reactor y ulteriormente observadas con la ayuda de un estereomicroscopio. La serie de ensayos se realizó con una concentración baja de ácido bromhídrico, 6,5 molar, con una temperatura de igual forma baja, 20 °C, con una agitación de 1800 revoluciones por minuto y sobre partículas de sulfuro de mercurio con un tamaño comprendido entre 250 y 300 micrómetros. De cada experiencia se tomaban un grupo de partículas al azar y una vez secas, se observaban al microscopio y se fotografiaban.

Pues bien, del estudio directo de las partículas y de la comparación entre sí de todas las fotografías, se llegó a constatar lo siguiente:

i) Sobre las partículas, en mayor o menor proporción, se observan compuestos de color blanco-amari^llento. Estos compuestos cubren una gran parte de la

superficie del sólido, retardando e incluso impidiendo el ataque del sulfuro de mercurio por el ácido. Este fenómeno podría entonces explicar el hecho de que en condiciones, llamemos, suaves de ataque, el tiempo de reacción sea extraordinaria y relativamente elevado, puesto que en estas circunstancias el sólido que se forma es insoluble, mientras que en condiciones enérgicas de ataque, la formación del compuesto no es posible o, en su caso, no interfiere en la reacción.

ii) Desde otro punto de vista, también se pudo constatar que las partículas, conforme transcurre el tiempo de reacción, se van redondeando, al mismo tiempo que se hacen más pequeñas y tienden, de alguna forma, a la esfericidad. Además, sobre la superficie de las partículas, que antes del ataque es compacta y uniforme, aparecen grietas y hendiduras de irregular profundidad. Estas grietas en condiciones enérgicas llegan a producir el fraccionamiento de las partículas.

Pero volviendo a lo expuesto en el punto i) y abundando en lo que la bibliografía nos puede ofrecer, se encuentra que Franceschi²⁶ estudia una serie de reacciones en que toman parte todos los compuestos que lo hacen, a su vez, en nuestra reacción de ataque y además algunos otros que no se habían tenido en cuenta. Entre

estos, destaca el sulfobromuromercúrico, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{HgS}$, que es un compuesto, también, blanco-amarillento y que en distintas épocas sintetizaron Rose²⁷, Palm²⁸ y Deniges²⁹. Además, también es posible la formación según Franceschi, de azufre elemental de color, como se sabe, amarillento. En cualquiera de los casos no se han llegado a analizar estos compuestos, es decir, que lo que aquí se expone son solamente hipótesis, - aunque eso sí, estos fenómenos está claro que se producen y por lo tanto creemos que son la causa de los bajos rendimientos que se alcanzan en algunas condiciones de ataque y también, de los elevados tiempos de reacción en las mismas condiciones.

Otro aspecto interesante para estudiar, es el de la influencia relativa en el ataque, y por separado, de los iones hidronio y de los iones bromuro. Para profundizar en este extremo se han realizado una serie de ensayos con distintas concentraciones en ácido y en bromuros, concretamente se hicieron dos series de ensayos. En una, se mantenía constante la concentración de ácido y variando, tan sólo, la de bromuro y en la otra, ocurría al contrario. Las curvas conversión-tiempo que se obtienen en ambos casos, se pueden observar en las figuras 5 y 6. De su estudio se

constata que la influencia de los iones bromuro en el ataque es más importante que la de los iones hidronio.

3.2.2. Ensayos sobre cinabrio concentrado por flotación.

Como es bien sabido, la hidrometalurgia puede jugar papeles bien distintos según se aplique a minerales pobres, difícilmente concentrables o bien a minerales ricos o fácilmente concentrables. En el primer caso, la metalurgia por vía húmeda es indispensable - para la obtención del metal y en el segundo caso, como ocurre con el cinabrio de Almadén, tanto la vía húmeda como la seca son competitivas entre sí. Por eso, es necesario presentar nuevas alternativas hidrometalúrgicas sobre productos concentrados por flotación.

En esta línea, se han realizado distintas series de ensayos en los cuales se ha estudiado la influencia de la concentración de agente lixiviante y del contenido de mercurio en solución, habiéndose trabajado siempre, como consecuencia de los resultados - alcanzados con cinabrio puro, con temperatura y velocidad de agitación constantes y de valores respectivos de 40 °C y 1800 revoluciones por minuto.

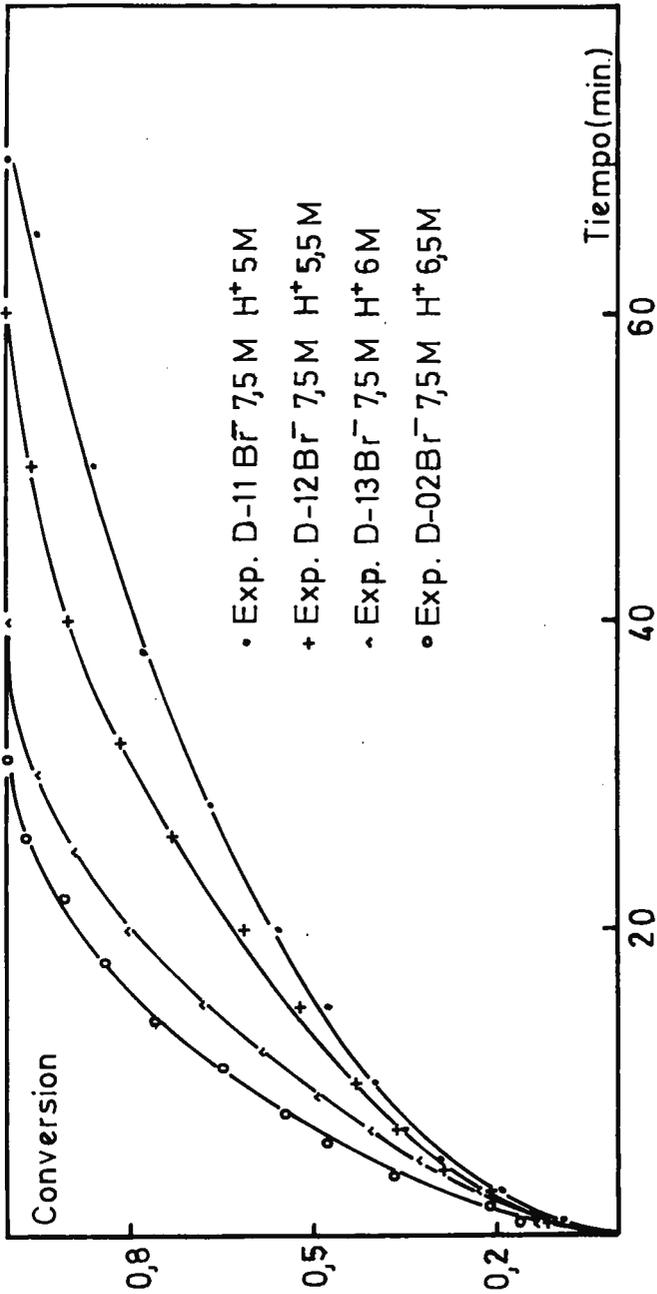


Figura 3. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función de la concentración de iones bromuro. Temperatura de 20 °C. Sólido de 300-400 μm . 1800 rev. p. min.

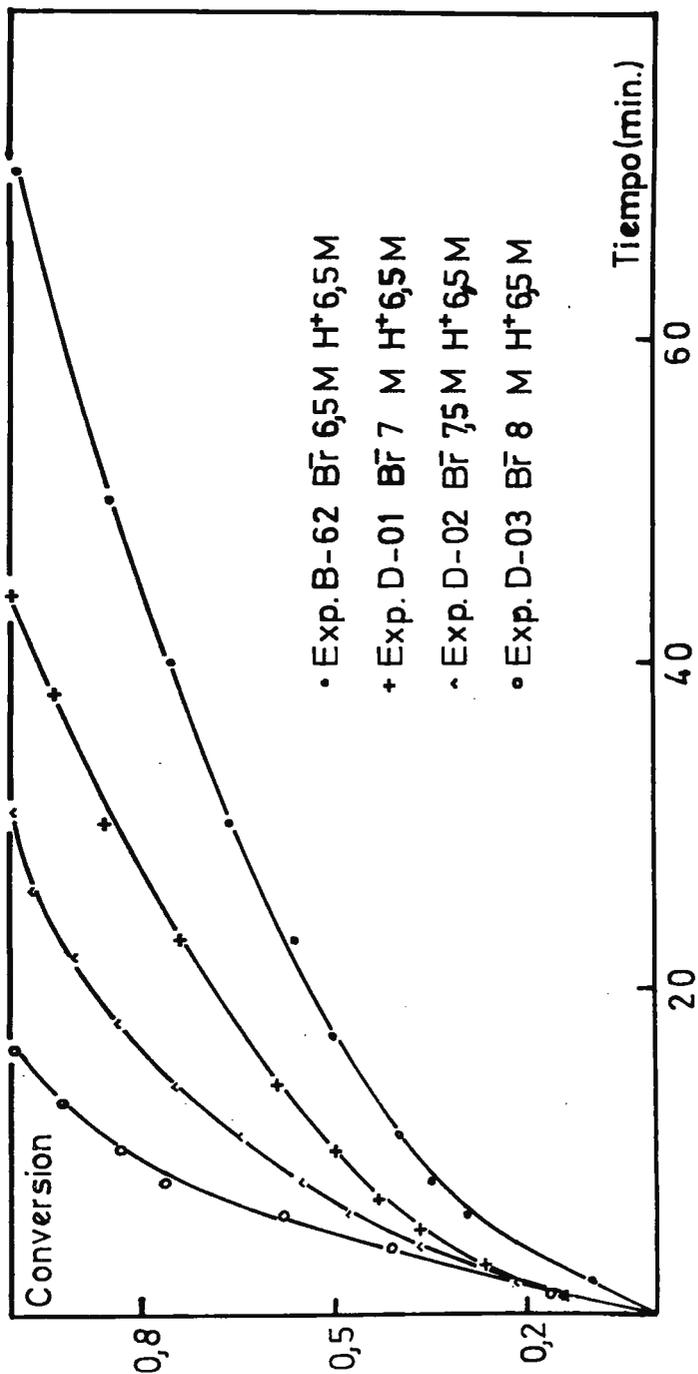


Figura 6. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función de la concentración de iones hidronio. Temperatura de 20 °C. Sólido de 300-400 μ m. 1800 rev. p. min.

Con estos ensayos se han puesto de manifiesto una serie de influencias, pensamos que muy importantes y que nos acercan a una situación real. Estas influencias se concretan y desarrollan en los siguientes apartados.

- Influencia de la concentración de agente lixivante: La concentración ha variado desde un valor 5,5 molar hasta otro 7,5 molar, habiéndose encontrado los resultados que se muestran graficamente en la figura 7. De ellos se puede decir que la velocidad de reacción aumenta cuando lo hace la concentración, siendo esta velocidad muy parecida a las dos concentraciones más altas y descendiendo apreciablemente con la otra. Estos resultados están de acuerdo con los del ataque del sulfuro de mercurio puro, pero se observa, no obstante, que debido al hecho de que casi todo el sólido tiene un tamaño menor a 60 micrómetros, se puede bajar un poco el límite inferior de concentración, es decir, de 6 molar a 5,5 molar, sin que el rendimiento del ataque sea menor del 100 %.

- Influencia de la concentración de mercurio cuando permanece constante la de agente lixivante: Esto al fin y al cabo, nos permite conocer como influirá el que la disolución de ataque se vaya cargando

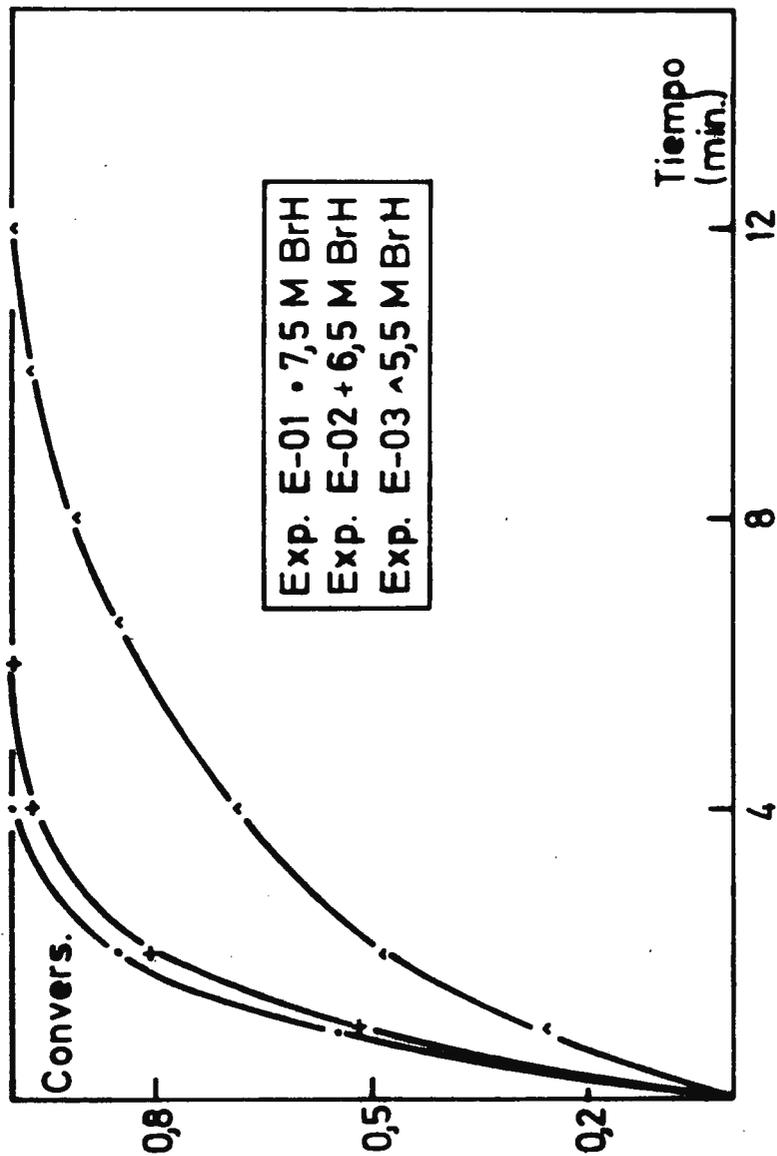


Figura 7. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función de la concentración de HBr. Temperatura de 40 °C. 1800 rev. p. min.

do de mercurio conforme progresa la reacción. Puesto que habíamos visto en su momento que es más importante la acción de los iones bromuro que la de los iones hidronio, en la nueva serie de experiencias se ha trabajado con una concentración en ácido de 5 moles por litro y de bromuro de 6,5 moles por litro. La diferencia entonces en cuanto a las condiciones de cada ensayo se manifiesta en una cantidad distinta de mercurio en solución, pues se pusieron en cada caso 0,005, -- 0,150 y 0,250 moles por litro de mercurio.

Los resultados conversión-tiempo que se obtienen se resumen gráficamente en la figura 9.

En primer lugar, y de la comparación de las figuras 7 y 8, concretamente de la comparación de los ensayos E-20 y E-01, E-02, se puede observar que aunque en la experiencia E-20 la concentración de ácido es menor, al ser la concentración de bromuros parecida, la velocidad de ataque se mantiene en niveles similares.

En cuanto a la cantidad de mercurio en solución, se observa que esta influye negativamente en el ataque, es decir, que conforme hay más mercurio en solución el ataque es más lento, llegando incluso a

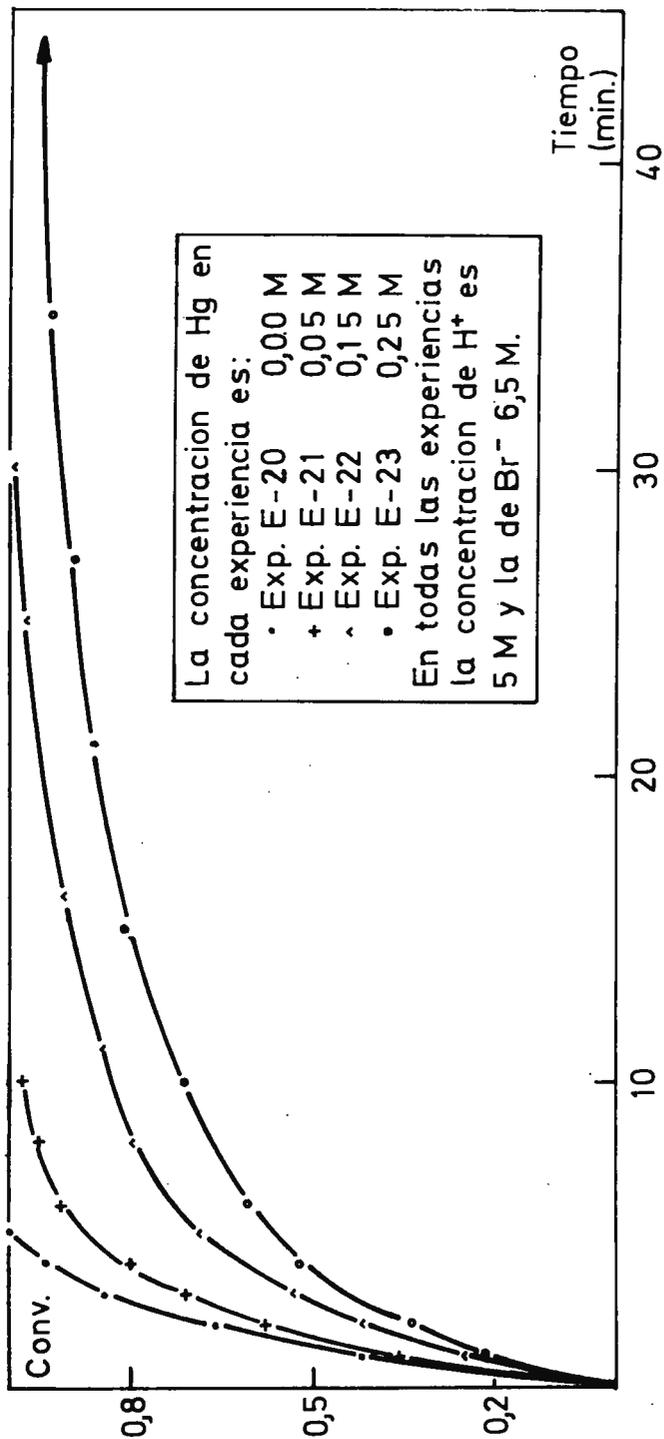


Figura 8. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, en función de la concentración de mercurio en solución. Temperatura de 40 °C. 1800 rev. p. min.

una situación (0,25 molar en iones mercúricos) en que la reacción no se completa. De todo ello debemos concluir que no será conveniente obtener soluciones con concentraciones superiores a 40 gramos por litro de mercurio, pues la capacidad de lixiviación del reactivo, en estas condiciones, disminuye bastante.

- Influencia de la concentración de mercurio cuando varia proporcionalmente a esta la del agente lixivante: Es decir, que por cada mol de mercurio disuelto, la disolución disminuye su concentración molar en bromuros en cuatro, mientras que la de ácido lo hace en dos unidades. Con la situación que se estudia se observa como influyen simultáneamente el que la solución se enriquezca en mercurio y que al mismo tiempo se empobrezca en ácido y en bromuro.

Entonces los resultados que se alcanzan se encuentran en la figura 9, en la cual también se indican, para cada caso, los valores de concentración de las distintas especies en solución. En este caso las concentraciones iniciales son superiores a las de experiencias anteriores, con el fin de que cuando la concentración de mercurio suba en solución, la de ácido y bromuro sea similar a la de series de ensayos anteriores y por tanto comparativos los resultados.

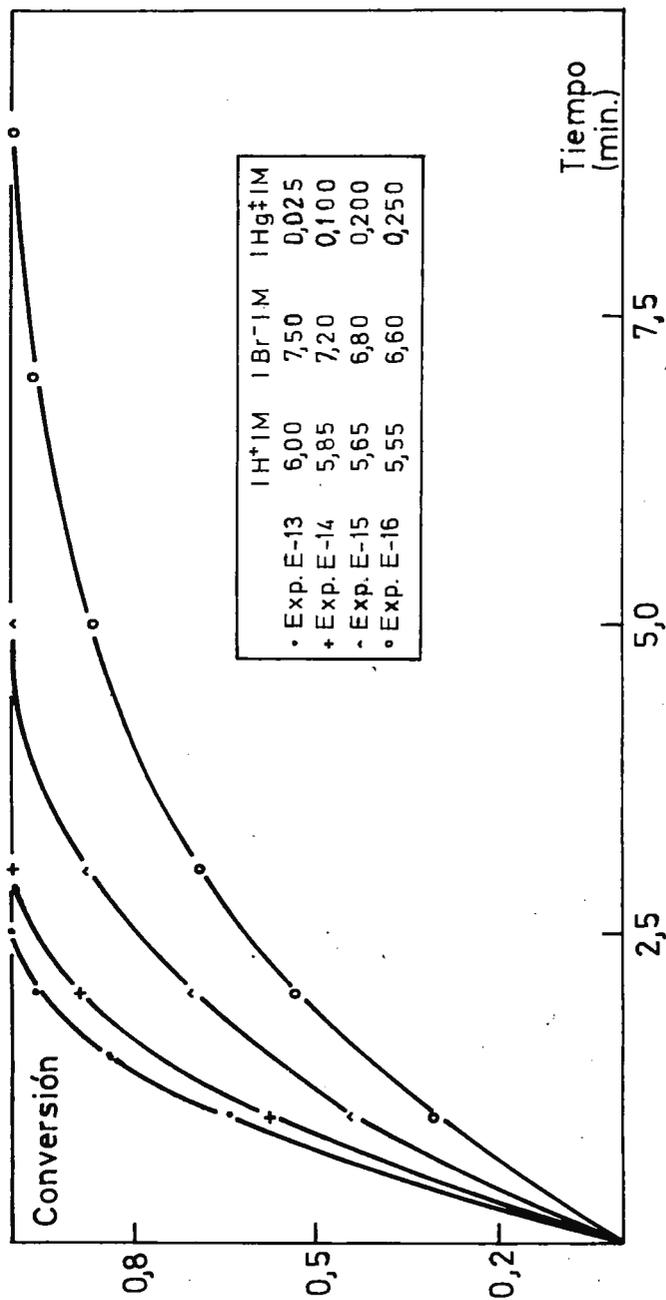


Figura 9. Variación de la conversión con el tiempo de reacción, - en función de las concentraciones de hidronios, bromuros y mercurio en solución. Temperatura de 40 °C. 1800 rev. p. min.

El estudio de los datos que se obtienen, nos muestra una gran velocidad de reacción, como era de esperar a partir de condiciones tan enérgicas de ataque. En el peor de los casos, con disoluciones concentradas en mercurio, el tiempo máximo de ataque son - unos 8 ó 9 minutos. En función, pues, de estos resultados, cuando se ataque mineral a una escala superior a la de laboratorio, se fijará la concentración inicial de ácido en 6 molar y la de bromuros en 7,5 molar. En cuanto a la temperatura, se fijó en 40 °C y la velocidad de agitación en 1800 revoluciones por minuto. Estas condiciones, evidentemente, para un sólido concentrado por flotación y con un tamaño de partícula, en un porcentaje del orden del 80 %, inferior a 60 micrómetros.

- Ataque continuo de mineral a escala de labo-ratorio: La experiencia que se realizó con este fin, se ha dividido, a su vez, en otras 18 etapas, de tal forma que en cada una de estas se han atacado 1,5 gramos del concentrado, habiendose tratado en total, con 200 mililitros de solución, unos 27 gramos de sólido. La experiencia se realizó en etapas sucesivas para ver la variación de la conversión con el tiempo en cada una de ellas, ya que en cada nueva etapa las concentra

ciones de las distintas especies han variado. El peso de concentrado atacado equivale, despues de total disolución, a 51,9 gramos de mercurio en solución.

Los resultados de alguna de las etapas de que consta el ensayo, se representan en las gráficas de la figura 10. Del estudio de estos datos se deducen los siguientes puntos:

i) La velocidad de ataque disminuye conforme transcurre este, según los criterios ya expuestos en párrafos anteriores.

ii) En la etapa más desfavorable, la última, el tiempo de reacción es de 8 minutos, es decir, el ataque es bastante rápido.

iii) En el peor de los casos, el 75 % de rendimiento se alcanza a los tres minutos de reacción, sobre todo, debido a la gran subdivisión del sulfuro de mercurio que hace que la lixiviación esté muy favorecida.

4. Puesta a punto de un reactor para trabajar a escala semipiloto.

El diseño del reactor se ha hecho en función

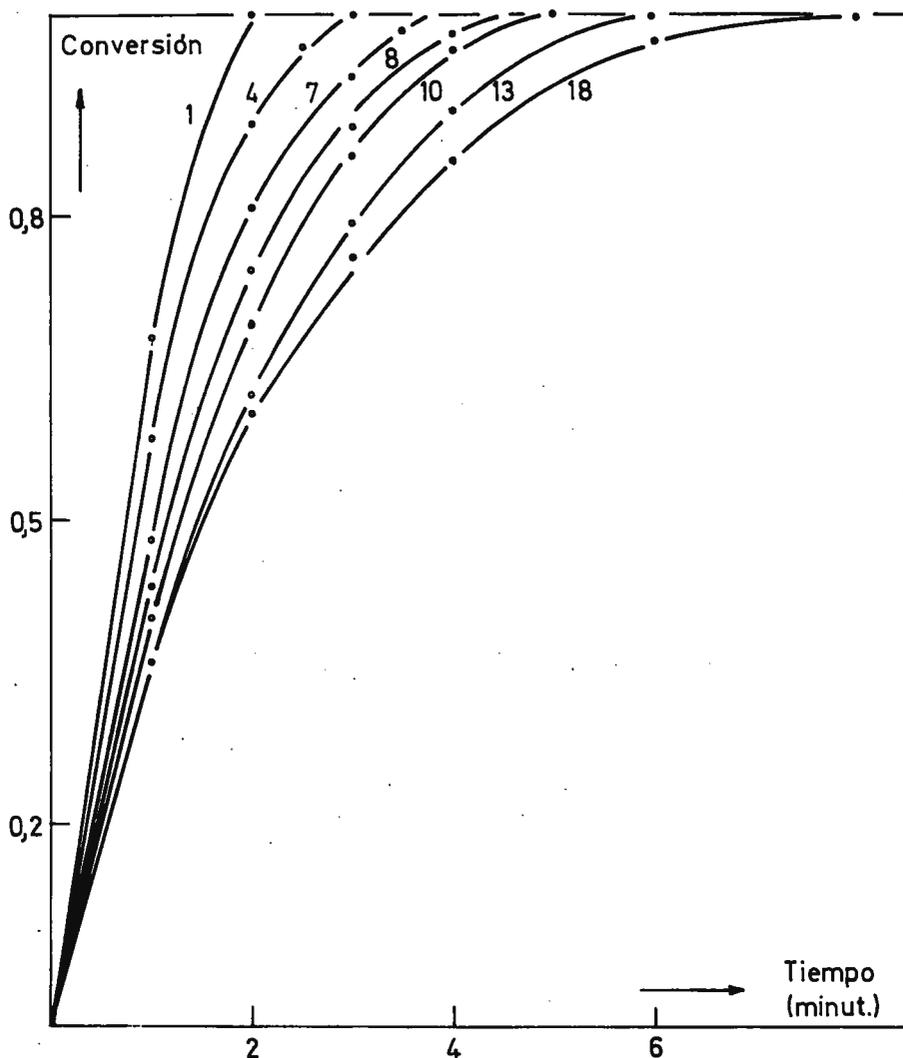


Figura 10. Variación de la conversión con el tiempo de reacción en el ataque continuo de mineral concentrado por flotación y a escala de laboratorio. Concentración 7,5 M en bromuro y 6 M en ácido. Temperatura de 40 °C. 1800 rev. p. min.

de todos los datos obtenidos en el transcurso de la experimentación. Así, se han tenido en cuenta primordialmente dos variables: la primera, relativa a la - variación de la conversión con el tiempo y la segunda, el tiempo que tarda en atacarse una determinada cantidad de sólido. Con aquella, diseñamos en cuanto a la forma, con esta, en cuanto al tamaño del reactor, puesto que se conoce el tiempo de residencia.

En nuestro caso, la conversión alcanza un alto valor a los pocos minutos de comenzado el ataque. Por esto pensamos que, en un comienzo, no sería necesario tener una excesiva agitación e incluso ninguna, para que conforme progresase el ataque y la velocidad de este se hiciese menor, ir subiendo el número de revoluciones en el agitador. De esta forma el reactor se ha diseñado dividido en dos partes. En la primera parte se establece un flujo de pistón y en la segunda parte un flujo de mezcla completa.

El segundo factor, tiempo máximo de ataque, ha condicionado el tamaño del reactor, tanto en flujo de pistón como de mezcla.

En función de estas consideraciones, el reactor quedó diseñado según el esquema que se muestra en

la figura 11. Esencialmente consta de las siguientes partes:

i) Boca de alimentación (A), para introducir de forma continua y simultáneamente el líquido lixiviante y el sólido a atacar. Esta parte del reactor tiene una sección más grande que el resto, con el fin de facilitar la ruptura de las posibles burbujas de gases que se produzcan durante el ataque.

ii) Cuerpo del reactor en flujo de pistón, (D), (E) y (F). Está constituida esta parte del reactor, a su vez, por otras tres, a través de las cuales los reactivos se moverán, en la primera y tercera, por gravedad y en la segunda, porque se provoca, por inyección en (G) de un gas inerte, una especie de lecho fluidizado que -arrastra hacia arriba a la pulpa. La longitud de esta -parte del reactor es de unos 7 metros, lo cual nos dá un tiempo de residencia de unos tres minutos, consiguiendo se entonces, según los ensayos de laboratorio, solubili-zar, en esta parte, un 70 % del mercurio. El ensancha-miento en (B) tiene la misma misión que el que se tiene en (A).

iii) Reactor de mezcla, (C). A esta parte va a parar la pulpa que proviene del reactor en flujo de pistón y que esta atacada parcialmente. Este es un reactor de unos 8 litros de capacidad, agitado y en el cual debe

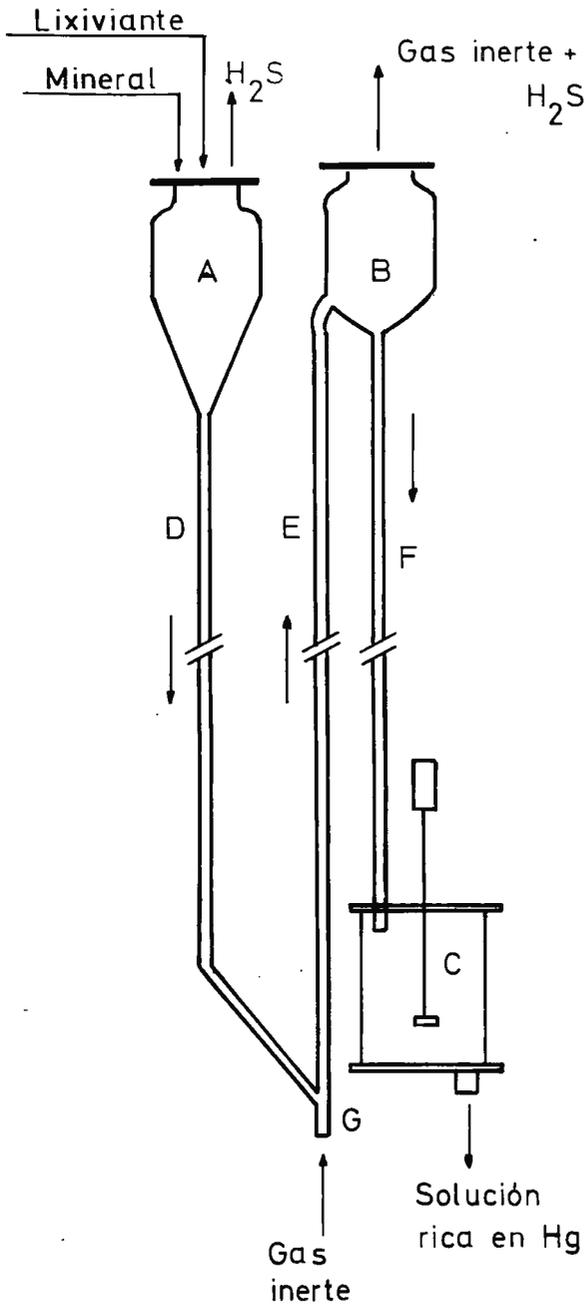


Figura 11. Esquema del reactor utilizado para el ataque del cinabrio a escalas superiores a las de laboratorio.

permanecer la pulpa durante 5 ó 6 minutos.

El producto sólido que se lixivió en el reactor, fué un mineral sin concentrar, con una ley media del 1,28 % en sulfuro de mercurio. Además, su distribución granulométrica nos muestra que más o menos un 81 % del sólido está comprendido en las fracciones menores de 120 micrómetros y que la fracción menor de 60 micrómetros contiene el 79,4 % del sulfuro. Por otro lado, las soluciones lixiviantes tiene una concentración 6 molar en ácido y 7,5 molar en bromuro y la temperatura se ha fijado en 40 °C.

El reactor se puso a funcionar, en un principio, tan solo con la parte que trabaja en flujo de pistón, - con el fin de analizar su eficacia. Esta resultó ser muy alta, tanto que los ensayos previos aconsejaron realizar el ataque sin poner en marcha la segunda parte, agitada, del reactor.

En otro orden de cosas, diremos que se trabajó con caudales de sólido y de líquido, respectivamente, de unos 270 gramos por minuto y de 1 litro por minuto. Este caudal de líquido permite un tiempo de residencia de 3 ó 4 minutos en función de la longitud y la sección del reactor. Estos caudales suponen una solubilización a partir de la materia prima utilizada, de unos 170 a -

200 gramos por hora de mercurio.

Por fin , señalaremos que en las experiencias realizadas con el reactor , la recuperación del mercurio ha resultado ser completa.

5. CONCLUSIONES.

i) La reacción de ataque del sulfuro de mercurio(II) con ácido bromhídrico es una reacción endotérmica y por lo tanto se favorece, de una forma apreciable, al aumentar la temperatura, pues la variación de entalpía estandar que la acompaña es positiva y de valor absoluto relativamente grande (+ 18.760 cal./mol.).

ii) La constante de equilibrio para la referida reacción, es relativamente baja, tanto a 25°C : $1,62 \cdot 10^{-12}$; como a 50 °C: $2,04 \cdot 10^{-11}$ y a 100 °C ; $1,20 \cdot 10^{-9}$ respectivamente, lo que nos indica, según la expresión de dicha constante, que será necesario trabajar con concentraciones altas de iones bromuro e hidronio, o lo que es lo mismo, con concentraciones altas de ácido bromhídrico, si se quiere que la concentración de mercurio en la solución , en forma de bromomercuriato, sea apreciable y por lo tanto, el ataque posible.

iii) Se pone de manifiesto que , para la lixiviación del cinabrio, es necesaria la acción conjunta de un fuerte complejante del Hg (II) en medio acido fuerte y no oxidante, o sea de los iones bromuro e hidronio, con lo que estamos en presencia de un agente lixiviante del mineral de mercurio que actúa de una forma combinada sobre el HgS: los iones bromuro complejan al mercurio y los iones hidro-

no se unen al azufre para formar el sulfuro de hidrogeno, simultaneamente.

iv) De las variables físicas, velocidad de agitación y tamaño de partícula, la que más importancia tiene es la primera, lo cual ha permitido fijar las condiciones de trabajo en 1200 y 2400 r.p.m.. Un aumento en la velocidad de agitación por encima de las 2000 r.p.m. no produce una modificación apreciable en la velocidad de reacción, lo que indica que que tiene lugar un cambio, en ese limite, en el mecanismo del ataque, al pasarse de un control de transferencia de materia en la película de fluido a bajas revoluciones, a otro control por la reacción química en la superficie del sólido, a altas revoluciones.

v) Tanto a 1200, como a 2400 r.p.m., se estudia la influencia de las variables : temperatura, concentración y tamaño de partícula del sólido . En amnas situaciones de agitación, se pone de manifiesto que un aumento de la temperatura desde 20 hasta 50 °C o de la concentración desde 6 hasta 8 molar, provoca un aumento muy apreciable en la velocidad de ataque del cinabrio. Este hecho está perfectamente de acuerdo con lo que cabía esperar de los calculos tremodinamicos. Por el contrario, un aumento del tamaño de partícula del sólido, a ambos regímenes de agitación, provoca una disminución en la velocidad de reacción, si bien es cierto, que esta dependencia es mucho menos acusada que en el caso de las otras dos variables.

vi) Se pone de manifiesto que casi todas las experiencias realizadas a 1.200 r.p.m., se ajustan al modelo cinético de "nucleo sin reaccuonar" para partículas de tamaño decreciente, cuando la etapa controlante es la difusión y cuando el solido es de tamaño relativamente grande y se

mueve a gran velocidad con respecto al fluido. La expresión de dicho modelo es :: $1 - (1 - x)^{\frac{1}{2}} = K_D \cdot t$ (4.1)

Este modelo es válido para todas las experiencias excepto para las de concentración 6 molar y a 20 ó 30 °C..

vii) Para 1200 r.p.m., 20 ó 30°C. y concentración 6 M., el modelo cinético no es válido y se detecta que las partículas de cinabrio se recubren de un polvo blanco-amarillento que disminuye su superficie activa, retardando e incluso impidiendo el ataque por el ácido. Se sospecha que este polvo es azufre.

viii) A 1200 r.p.m. y en las condiciones que se cumple el modelo la dependencia de la constante K_{DD} de la ec.(4.1) con la temperatura, da una energía de activación de 6,4 Kcal./mol., lo que sugiere un control de la reacción por la etapa de transferencia de materia.

ix) La dependencia de la constante K_D con el tamaño de partícula y la concentración a 1200 r.p.m. conduce a una expresión para K_D en función de todas las variables mencionadas y de otra $(C_{AF})_D$, la cual se calcula analíticamente y graficamente y es aquella concentración para la cual el valor de K_D , en distintas condiciones, se hace cero. A 1200 r.p.m., esta concentración es 4,6 mol./l.. La expresión para K_D en las condiciones en las que se cumple el modelo es:

$$K_D = 12,06 \cdot e^{(-3211/T)} \cdot (C_{AF} - 4,60)^{1,274} \cdot R_o^{-0,614} \quad (4.2)$$

x) La ecuación representativa del ataque del cinabrio por el ácido bromhídrico a 1200 r.p.m., para fracciones de partículas de radios medios comprendidos entre 55 y 175 micras, para temperaturas entre 20 y 50 °C. y para concentraciones entre 6 y 8 molar, es:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{2}} = 12,06 e^{(-3211/T)} (C_{AF} - 4,6)^{1,274} R_o^{-0,614} \quad (4.3)$$

con la única excepción de los ataques realizados a 20 ó 30 ° C. y a concentración 6 molar en ácido.

xi) Se pone de manifiesto que la mayoría de las experiencias realizadas a 2400 r.p.m., se ajustan al modelo de "nucleo sin reaccionar" para partículas de tamaño decreciente, cuando la etapa controlante del proceso es la reacción química en la superficie del sólido. Dicho modelo es :

$$1 - (1 - x)^{1/3} = K_Q \cdot t \quad (4.4)$$

Este modelo cinético es válido para todas las experiencias que no se han realizado con una concentración 6 molar de ácido y a cualquier temperatura y tamaño de sólido.

xii) Con una concentración 6 molar, el modelo no es válido porque, tal como ocurría a 1200 r.p.m., a 2400 r.p.m. se observa también la formación de compuestos sólidos, sobre la superficie de las partículas y con idéntica influencia sobre el ataque, es decir retardándolo y hasta anulándolo.

xiii) En las condiciones en las que se ensaya el modelo cuya ecuación es la (4.4), se estudia la dependencia de K_Q con la temperatura, encontrándose para el ataque, según la reacción de lixiviación, una energía de activación de 11,5 Kcal./mol., lo que indica un control del proceso por la etapa de reacción química en la superficie del sólido.

xiv) La dependencia de K_Q con la temperatura, tamaño de partícula y concentración, teniendo en cuenta el valor que hace que K_Q se anule en las distintas condiciones, nos conduce a la siguiente expresión general:

$$K_Q = 426.930 \cdot e^{(-5778/T)} (C_{Af} - 6,08)^{0,89} R_o^{-0,473} \quad (4.5)$$

a partir de la cual se calcula el factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius, que es : $5,945 \cdot 10^7$.

xv) La ecuación representativa del ataque del cinabrio por el bromuro de hidrogeno en función del tiempo, a 2400 r.p.m. ,para partículas comprendidas entre 55 y 175 micras para temperaturas entre 20 y 50 °C. y para concentraciones entre 7 y 8 molar es :

$$1-(1-x)^{1/3} = 426.930e^{(-5778/T)} (C_{Af} - 6,08)^{0,890} R_0^{-0,473} t \quad (4.6)$$

xvi) Se ha conseguido fundir el sulfuro de mercurio, a una temperatura de 850°C. y bajo su propia presión de vapor, en una ampolla de cuarzo de unos 12,6 mls.

xvii) Las masas de cinabrio fundidas, solidifican formando grandes cristales orientados hacia la zona en la que se inició la solidificación. Estas masas han sido identificadas como la variedad hexagonal del HgS mediante difracción de rayos X. La diferencia de color (oscuro) se interpreta como un fenómeno de policristalinidad.

6 . BIBLIOGRAFIA

1. L.G. Sillen and A.E. Martell. "Stability constants of ion complexes". The Chemical Society. Special Publication no. 17. London. 1964.
2. P. Pascal. "Nouveau traité de chimie minerale" Tomo V. Masson et Cia. Editeurs. Paris. 1962.
3. ---. "Process for the treatment of materials containing metallic sulphides". United Kingdom Patent no. 492.621. (1937).
4. F.J. Prenafeta. "Tratamiento químico del mineral de Almadén". Fundación Juan March. (1974) (Sin publicar).
5. E.B. Thornills. "Process for extraction of mercury from its ores and others materials". U.S. Patent no. 1.119.377. (1914).
6. E.B. Thornills. "Recovery of mercury from amalgamation tailing, Buffalo Mines, Cobalt". Bull. Amer. Inst. Min. Eng., 104, 1653-70, (1958).
7. W.W. Bradley. "Quicksilver resources of California". California State Mining Bureau, Bull. no. 78. (1918)
8. E. Oberbillig, J. Fyfe, W. Aitkenhed and J. Jaekel. "Holly Mineral's new three-step process for im

pure mercury ores". Mining World, 20, 53-6, (1958).

9. E.G. Erspamer and R.R. Wells. "Selective extraction of Hg and Sb from cinnabar-stibnite ores". U.S. Department Interior, Bureau of Mines, Rep. Invest. 5243 (1956).

10. J.W. Town, R.F. Link and W.A. Stickney. "Caustic sulphide leaching of mercury products" U.S. Department Interior, Bureau of Mines, Report Invest. 5748. - (1961).

11. J.W. Town, R.F. Link and W.A. Stickney. "Precipitation and electrodeposition of mercury in caustic solutions". U.S. Depart. Interior, Bureau of Mines, Report Invest. 5960. (1962).

12. J.W. Town and W.A. Stickney. "Cost estimates and optimum conditions for continuous circuit leaching of mercury". U.S. Depart. Interior Bureau of Mines, Report Invest. 6459. (1964).

13. J.W. Town and W.A. Stickney. "Beneficiation and hydrometallurgical treatment of complex mercury sulphide products". U.S. Depart. Int. Bureau of Mines, Report Invest. 6569. (1964).

14. J.N. Butler. "Studies in the hydrometallurgy of mercury sulfide ores". Nevada Bureau of Mines, Rep. 5 (1963).

15. R. Obeso e I. Pérez. "Lixiviación de un mineral de mercurio". Revista de la Facultad de Ciencias. Universidad de Oviedo, 14, 21 págs., --- (1973).

16. W. Glaeser. "Method of producing mercury". U.S. Patent 1937. 481. (1927).

17. G.A. Parks. "Mercury process". U.S. Patent 3.467.552. (1969).

18. G.A. Parks and N.A. Fittinghoff. "Mercury extraction now possible via hypochlorite leaching". Eng. Min. J., June, 107-9, (1970).

19. B.J. Scheiner, R.E. Lindstrom, D.E. Shanks and T.A. Henrie. "Electrolytic oxidation of cinnabar ores for mercury recovery". U.S. Depart. Interior, Bureau of Mines, Techn. Prog. Rep. 26. (1970).

20. B.J. Scheiner, D.L. Pool and R.E. Lindstrom. "Recovery of silver and mercury from mill tailings by electrooxidation". U.S. Depart. Interior, Bureau of Mines, Rep. Invest. 7660. (1972).

21. B.J. Scheiner, R.E. Lindstrom and D. E. Shanks. "Recovery of mercury from cinnabar ores by electrooxidation". U.S. Depart. Interior, Bureau of Mines, Rep. Invest. 7750. (1973).

22. F.A. Calvo y A. Forn. "Recuperación de mercurio a partir de sus minerales por oxidación en medio acuoso". 1^{er} Congreso Internacional del Mercurio. Tomo 1. Barcelona. 1974.

23. F.A. Calvo y A. Forn. Patente española 385.237 (1970).

24. G.N. Lewis and M. Randall. "Thermodynamics". McGraw-Hill. 1961.

25. P.A. Rock. "Chemical thermodynamics". McMillan Co. 1969.

26. G.Franceschi. "Azione dell'acido solfidrico sul bromuro mercurico". Bollt. Chim. Farmac., no. 12, 221-3, (1918).

27. Rose. Pogg. Ann., 13, 59, (1828).

28. Palm. Pharm. Z. Russland, 1, 47, (1862).

29. Denigés. Bull. Soc. Chi.,., 17, 553, (1915).



FUNDACION JUAN MARCH
SERIE UNIVERSITARIA

Títulos Publicados:

- 1.— *Semántica del lenguaje religioso.* / A. Fierro
(*Teología. España, 1973*)
- 2.— *Calculador en una operación de rectificación discontinua.* / A. Mulet
(*Química. Extranjero, 1974*)
- 3.— *Skarns en el batolito de Santa Olalla.* / F. Velasco
(*Geología. España, 1974*)
- 4.— *Combustión de compuestos oxigenados.* / J. M. Santiuste
(*Química. España, 1974*)
- 5.— *Películas ferromagnéticas a baja temperatura.* / José Luis Vicent López
(*Física. España, 1974*)
- 6.— *Flujo inestable de los polímeros fundidos.* / José Alemán Vega
(*Ingeniería. Extranjero, 1975*)
- 7.— *Mantenimiento del hígado dador in vitro en cirugía experimental.* /
José Antonio Salva Lacombe (*Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1973*)
- 8.— *Estructuras algebraicas de los sistemas lógicos deductivos.* / José Plá Carrera
(*Matemáticas. España, 1974*)
- 9.— *El fenómeno de inercia en la renovación de la estructura urbana.* /
Francisco Fernández-Longoria Pinazo (*Urbanización del Plan Europa 2.000
a través de la Fundación Europea de la Cultura*)
- 10.— *El teatro español en Francia (1935—1973).* / F. Torres Monreal
(*Literatura y Filología. Extranjero, 1971*)
- 11.— *Simulación electrónica del aparato vestibular.* / J. M. Drake Moyano
(*Métodos Físicos aplicados a la Biología. España, 1974*)
- 12.— *Estructura de los libros españoles de caballerías en el siglo XVI.* /
Federico Francisco Curto Herrero (*Literatura y Filología. España, 1972*)
- 13.— *Estudio geomorfológico del Macizo Central de Gredos.* /
M. Paloma Fernández García (*Geología. España, 1975*)
- 14.— *La obra gramatical de Abraham Ibn ^c Ezra.* / Carlos del Valle Rodríguez
(*Literatura y Filología. Extranjero, 1970*)

- 15.— *Evaluación de Proyectos de Inversión en una Empresa de producción y distribución de Energía Eléctrica.*/ Felipe Ruíz López (Ingeniería. Extranjero, 1974)
- 16.— *El significado teórico de los términos descriptivos.*/ Carlos Solís Santos (Filosofía. España, 1973)
- 17.— *Encaje de los modelos econométricos en el enfoque objetivos-instrumentos relativos de política económica.*/ Gumersindo Ruíz Bravo (Economía. España, 1971)
- 18.— *La imaginación natural (estudios sobre la literatura fantástica norteamericana).*/ Pedro García Montalvo (Literatura y Filología. Extranjero, 1974)
- 19.— *Estudios sobre la hormona Natriurética.*/ Andrés Purroy Unanua (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1973)
- 20.— *Análisis farmacológico de las acciones miocárdicas de bloqueantes Beta-adrenérgicos.*/ José Salvador Serrano Molina (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1970)
- 21.— *El hombre y el diseño industrial.*/ Miguel Durán-Lóriga (Artes Plásticas. España, 1974)
- 22.— *Algunos tópicos sobre teoría de la información.*/ Antonio Pascual Acosta (Matemáticas. España, 1975)
- 23.— *Un modelo simple estático. Aplicación a Santiago de Chile.*/ Manuel Bastarache Alfaro (Arquitectura y Urbanismo. Extranjero, 1973)
- 24.— *Moderna teoría de control: método adaptativo-predictivo. Teoría y realizaciones.*/ Juan Manuel Martín Sánchez (Ingeniería. España, 1973)
- 25.— *Neurobiología (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
- 26.— *Genética (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
- 27.— *Genética (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
- 28.— *Investigación y desarrollo de un analizador diferencial digital (A.D.D.) para control en tiempo real.*/ Vicente Zugasti Arbizu (Física. España, 1975)
- 29.— *Transferencia de carga en aleaciones binarias.*/ Julio A. Alonso (Física. Extranjero, 1975)
- 30.— *Estabilidad de osciladores no sinusoidales en el rango de microondas.*/ José Luis Sebastián Franco (Física. Extranjero, 1974)

- 31.— *Estudio de los transistores FET de microondas en puerta común.*/ Juan Zapata Ferrer. (Ingeniería. Extranjero, 1975).
- 32.— *Estudios sobre la moral de Epicuro y el Aristóteles esotérico.*/ Eduardo Acosta Méndez. (Filosofía. España, 1973).
- 33.— *Las Bauxitas Españolas como mena de aluminio.*/ Salvador Ordóñez Delgado. (Geología. España, 1975).
- 34.— *Los grupos profesionales en la prestación de trabajo: obreros y empleados.*/Federico Durán López. (Derecho. España, 1975).
- 35.— *Obtención de Series aneuploides (monosómicas y ditelosómicas) en variedades españolas de trigo común.*/Nicolás Jouve de la Barreda. (Ciencias Agrarias. España, 1975).
- 36.— *Efectos dinámicos aleatorios en túneles y obras subterráneas.*/ Enrique Alarcón Alvarez. (Ingeniería. España, 1975).
- 37.— *Lenguaje en periodismo escrito.*/Fernando Lázaro Carreter, Luis Michelena Elissalt, Robert Escarpit, Eugenio de Bustos. Víctor de la Serna, Emilio Alarcos Llorach y Juan Luis Cebrián. (Seminario organizado por la Fundación Juan March los días 30 y 31 de mayo de 1977).
- 38.— *Factores que influyen en el espigado de la remolacha azucarera, Beta vulgaris L.*/José Manuel Lasa Dolhagaray y Antonio Silván López. (Ciencias Agrarias. España, 1974).
- 39.— *Compacidad numerable y pseudocompacidad del producto de dos espacios topológicos. Productos finitos de espacios con topologías proyectivas de funciones reales.*/José Luis Blasco Olcina. (Matemáticas. España, 1975).
- 40.— *Estructuras de la épica latina.*/M^a. del Dulce Nombre Estefanía Alvarez. (Literatura y Filología. España, 1971).
- 41.— *Comunicación por fibras ópticas.*/Francisco Sandoval Hernández. (Ingeniería. España, 1975).
- 42.— *Representación tridimensional de texturas en chapas metálicas del sistema cúbico.*/José Antonio Pero-Sanz Elorz. (Ingeniería. España, 1974).
- 43.— *Virus de insectos: multiplicación, aislamiento y bioensayo de Baculovirus.*/Cándido Santiago-Alvarez. (Ciencias Agrarias. Extranjero, 1976).
- 44.— *Estudio de mutantes de saccharomyces cerevisiae alterados en la biosíntesis de proteínas.*/Lucas Sánchez Rodríguez. (Biología. España, 1976).

- 45.— *Sistema automático para la exploración del campo visual.* José Ignacio Acha Catalina. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1975).
- 46.— *Propiedades físicas de las variedades de tomate para recolección mecánica.* Margarita Ruiz Altisent. (Ciencias Agrarias. España 1975).
- 47.— *El uso del ácido salicílico para la medida del pH intracelular en las células de Ehrlich y en escherichia coli.* Francisco Javier García-Sancho Martín. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1974).
- 48.— *Relación entre iones calcio, fármacos ionóforos y liberación de noradrenalina en la neurona adrenérgica periférica.* Antonio García García. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1975).
- 49.— *Introducción a los espacios métricos generalizados.* Enrique Trillas y Claudi Alsina. (Matemáticas. España, 1974).
- 50.— *Síntesis de antibióticos aminoglicosídicos modificados.* Enrique Pando Ramos. (Química. España, 1975).
- 51.— *Utilización óptima de las diferencias genéticas entre razas en la mejora.* Fernando Orozco y Carlos López-Fanjul. (Biología Genética. España, 1973).
- 52.— *Mecanismos neurales de adaptación visual a nivel de la capa plexiforme externa de la retina.* Antonio Gallego Fernández. (Biología Neurobiología. España, 1975).
- 53.— *Compendio de la salud humana de Johannes de Ketham.* M^a. Teresa Herrera Hernández. (Literatura y Filología. España, 1976).
- 54.— *Breve introducción a la historia del Señorío de Buitrago.* Rafael Flaquer Montequi. (Historia. España, 1975).
- 55.— *Una contribución al estudio de las teorías de cohomología generalizadas.* Manuel Castellet Solanas. (Matemáticas. Extranjero, 1974).
- 56.— *Fructosa 1,6 Bisfosfatasa de hígado de conejo: modificación por proteasas lisosomales.* Pedro Sánchez Lazo. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1975).
- 57.— *Estudios sobre la expresión genética de virus animales.* Luis Carrasco Llamas. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1975).
- 58.— *Crecimiento, eficacia biológica y variabilidad genética en poblaciones de dípteros.* Juan M. Serradilla Manrique. (Ciencias Agrarias. Extranjero, 1974).

- 59.— *Efectos magneto-ópticos de simetría par en metales ferromagnéticos.* / Carmen Nieves Afonso Rodríguez. (Física. España, 1975).
- 60.— *El sistema de Servet.* / Angel Alcalá Galve. (Filosofía. España, 1974).
- 61.— *Dos estudios sobre literatura portuguesa contemporánea.* / David Mourão-Ferreira y Vergilio Ferreira. (Literatura y Filología, 1977).
- 62.— *Sistemas intermedios.* / María Manzano Arjona. (Filosofía. España, 1975).
- 63.— *A la escucha de los sonidos cerca de T_λ en el ^4He líquido.* / Félix Vidal Costa. (Física. Extranjero, 1974).
- 64.— *Simulación cardiovascular mediante un computador híbrido.* José Ramón Farré Muntaner. (Ingeniería. España, 1976).
- 65.— *Desnaturalización de una proteína asociada a membrana y caracterización molecular de sus subunidades.* / José Manuel Andreu Morales. (Biología. España, 1976).
- 66.— *Desarrollo ontogénico de los receptores de membrana para insulina y glucagón.* / Enrique Blázquez Fernández. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1976).
- 67.— *La teoría de los juegos semánticos. Una presentación.* / Juan José Acero Fernández. (Filosofía. Extranjero, 1974).
- 68.— *El problema de la tierra en el expediente de Ley Agraria.* / Margarita Ortega López. (Historia. España, 1976).
- 69.— *Razas vacunas autóctonas en vías de extinción. (Aportaciones al estudio genético).* / Miguel Vallejo Vicente. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1976).
- 70.— *Desviaciones del sistema y de la norma de la lengua en las construcciones pronominales españolas.* / María Antonia Martín Zorraquino. (Literatura y Filología. España, 1974).
- 71.— *Sociología del ejército español en el siglo XIX.* / Fernando Fernández Bastarreche. (Historia. España, 1977).
- 72.— *La filosofía hegeliana en la España del siglo XIX.* / Juan Francisco García Casanova. (Filosofía. España, 1976).

73. — *Procesamiento de datos lingüísticos. Modelo de traducción automática del español al alemán.* / Montserrat Meya Llopart. (Literatura y Filología. Extranjero, 1976).
74. — *La Constitución de 1931 y la autonomía regional.* / Adolfo Hernández Lafuente. (Ciencias Sociales. España, 1976).
75. — *El modelo constitucional español del siglo XIX.* / Miguel Artola Gallego. (Historia, 1979).
76. — *Estudio de la susceptibilidad magnetoeléctrica en el Cr_2O_3 policristalino, por el método de la constante dieléctrica.* / Rafael C. Martín Pérez. (Ciencias Físicas. España, 1970).
77. — *C-14 y Prehistoria de la Península Ibérica.* / M. Almagro-Gorbea, F. Bernaldo de Quirós, G. A. Clark, R. de Balbín-Behrmann, G. Delibes, J. J. Eiroa, U. Espinosa, M. Fernández-Miranda, M. D. Garralda, A. González, M. González, F. Gusi, P. López, B. Martí, C. Martín de Guzmán, A. Morales, A. Moure, C. Olaria, M. Sierra y L. G. Strauss. (Reunión celebrada en la Fundación Juan March el día 14 de abril de 1978).
78. — *Cultura en periodismo.* / Manuel Martín Serrano, Juan Ramón Masoliver, Rafael Conte Oroz, Carlos Luis Alvarez, Amando de Miguel, Manuel Seco, José Luis Abellán, André Fontaine. (Seminario de "Cultura en periodismo", celebrado en la Fundación Juan March, los días 26 y 27 de junio de 1978).
79. — *Las Giberelinas. Aportaciones al estudio de su ruta biosintética.* / Braulio M. Fraga González. (Ciencias Agrarias. Extranjero, 1976).
80. — *Reacción de Amidas con compuestos organoaluminicos.* / María Dolores Guerra Suárez. (Química. España, 1976).
81. — *Sobre Arquitectura Solar.* / Guillermo Yáñez Parareda. (Arquitectura y Urbanismo. España, 1974).
82. — *Mecanismo de las reacciones de iodación y acoplamiento en el tiroides.* / Luis Lamas de León. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1977).
83. — *La Economía y la Geomatemática en prospección geoquímica.* / Carlos Díez Viejobueno. (Geología. España, 1976).
84. — *Nitrosación de aminas secundarias como factor de carcinogénesis ambiental.* / José Repollés Moliner. (Química. Extranjero, 1975).

85. — *Las enseñanzas secundarias en el País Valenciano.* / María José Sirera Oliag. (Ciencias Sociales. España, 1977).
86. — *Flora y fauna acuáticas.* / José Manuel Viéitez Martín, Ricardo Anadón Álvarez, Jesús Angel Ortea Rato, Isabel Moreno Castillo, Manuel Rubió Lois, José Carlos Pena Álvarez, María Rosa Miracle Solé. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
87. — *Botánica.* / Salvador Rivas Martínez, Arnoldo Santos Guerra, César Gómez Campo, Miguel Carravedo Fantova, Nicolás Jouve de la Barreda, Fernando Pérez Camacho. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
88. — *Zoología.* / Miguel Cordero del Campillo, Antonio Palanca Soler, Alfredo Salvador Milla, José M. Génis Gálvez, María Teresa Alberdi Alonso. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
89. — *Zoología.* / Juan Mayol Serra, Francisco Bernis Madrazo, Miguel Delibes de Castro, Isaías Zarazaga Burillo. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
90. — *Master en Planificación y Diseño de Servicios Sanitarios.* / Francisco Pernas Gali. (Arquitectura y Urbanismo. Extranjero, 1977).
91. — *Ecología comparada de dos playas de las Rías de Pontevedra y Vigo.* / José M. Viéitez Martín. (Biología. España, 1976).
92. — *Estudios estructurales de la glucógeno fosoforilasa b.* / Manuel Cortijo Mérida y Francisco García Blanco. (Biología. España, 1973).
93. — *Regulación de la secreción de LH y prolactina en cuadros anovulatorios experimentales.* / Enrique Aguilar Benitez de Lugo. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1977).
94. — *La Catedral de Sevilla.* / Teodoro Falcón Márquez. (Artes Plásticas. España, 1976).
95. — *Empleo de polielectrolitos para la floculación de suspensiones de partículas de carbón.* / Julio Luis Bueno de las Heras. (Química. España, 1973).

