

**UNIVERSIDAD NACIONAL
JOSÉ FAUSTINO SÁNCHEZ CARRIÓN**



FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y METALÚRGICA

TESIS

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA RELATIVA DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN
DE LOS MINERALES DE ORO POR CIANURACIÓN Y POR TIOSULFATOS**

AUTOR:

ESPINOZA HUAMAN, JULIO MIGUEL

PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE INGENIERO METALÚRGICO

ASESOR:

NARVASTA TORRES, ISRAEL

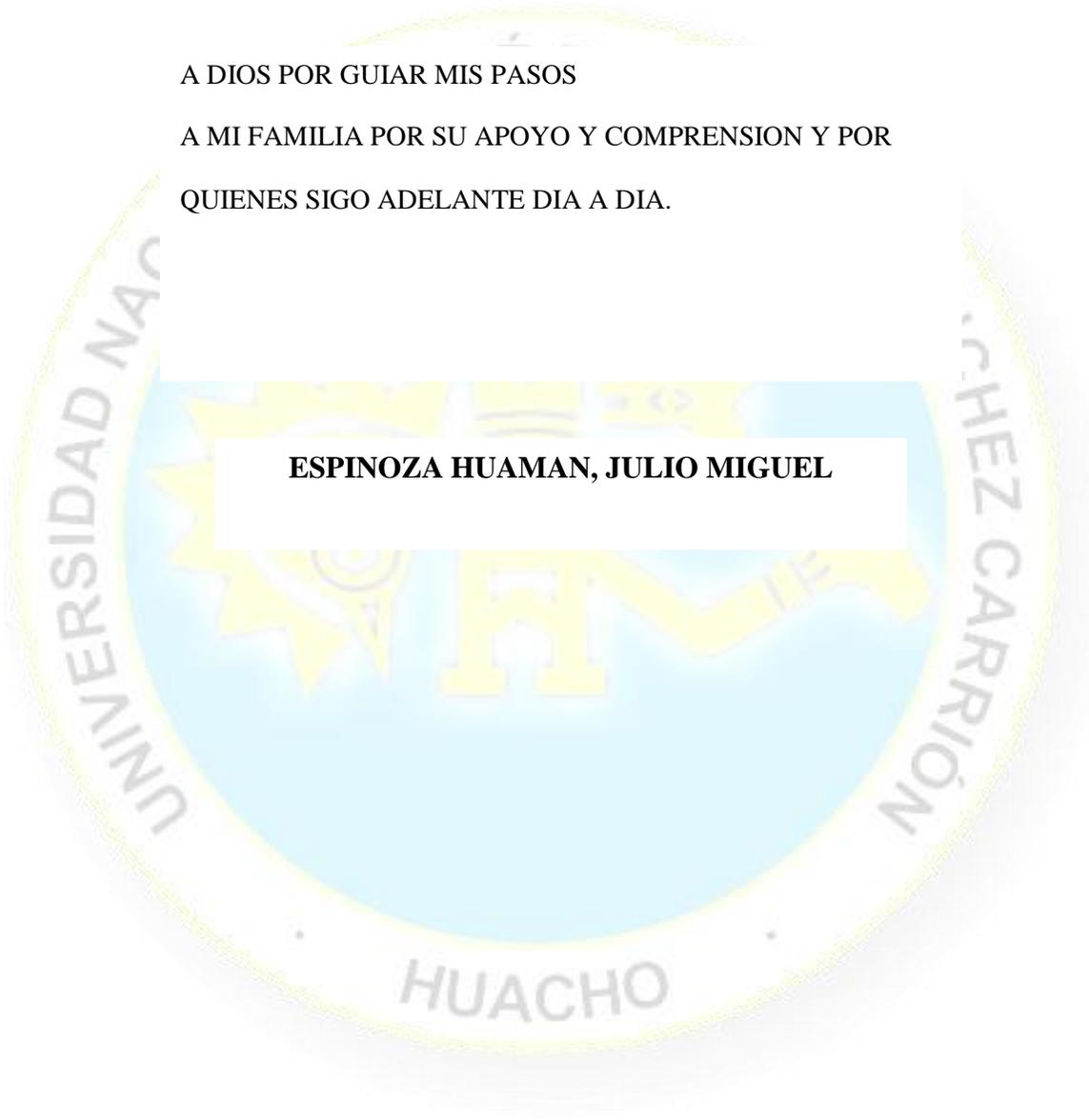
HUACHO

2018

DEDICATORIA

A DIOS POR GUIAR MIS PASOS

A MI FAMILIA POR SU APOYO Y COMPRENSION Y POR
QUIENES SIGO ADELANTE DIA A DIA.

The logo of the Universidad Nacional de Huacho is a circular emblem. It features a central sun with rays, a gear, and a stylized figure. The text "UNIVERSIDAD NACIONAL" is written along the top inner edge, "HUACHO" at the bottom, and "CARRIÓN" on the right side. A white rectangular box is superimposed over the center of the logo, containing the author's name.

ESPINOZA HUAMAN, JULIO MIGUEL

AGRADECIMIENTO

A DIOS POR SUS BENDICIONES

A MI FAMILIA, DOCENTES, AUTORIDADES Y PERSONAL

ADMINISTRATIVOS QUE SIN ELLOS NO HUBIERA SIDO

POSIBLE CONCLUIR EL PRESENTE TRABAJO DE
INVESTIGACION

AUTOR

ESPINOZA HUAMAN, JULIO MIGUEL

INDICE

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTO	iii
RESUMEN	vii
SUMMARY.....	¡Error! Marcador no definido.
INTRODUCCIÓN.....	ix
CAPITULO I.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
1.1 Descripción de la Realidad Problemática.....	1
1.2 Formulación del Problema.....	1
1.2.1 Problema General.....	1
1.2.2 Problemas específicos:.....	2
1.3 Objetivos de la Investigación	2
1.3.1 OBJETIVO GENERAL:.....	2
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
1.4 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACION DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.5 Delimitación de la Investigación	3
1.6 Viabilidad de la Investigación	3
CAPITULO II.....	4
MARCO TEORICO	4

2.1 Antecedentes de la Investigación	4
2.1.1 Investigaciones Internacionales	4
2.1.2 Investigaciones Nacionales.....	11
2.2 Bases Teóricas	15
CAPITULO III	100
METODOLOGIA.....	100
3.1 Diseño de Investigación.....	100
3.2 Población y Muestra	100
3.3 Técnicas e Instrumentos de la Investigación	100
CAPITULO IV	102
RESULTADOS	102
4.1 Ejecución experimental.	102
CAPITULO V.....	157
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	157
5.1. CONCLUSIONES:.....	157
5.2 RECOMENDACIONES	157



RESUMEN

Se ha realizado el estudio con una base teórica abundante y con estudios experimentales de diferentes autores, referidos a lixiviación de mineral de oro por cianuración y por tiosulfato de sodio, de cuyo análisis comparativo de sus respectivas performances de recuperación y de los tiempos en los que alcanzan sus mejores rendimientos correspondientes, se encontró que la lixiviación para extraer oro por cianuración presenta mejor performance que el de tiosulfato, sin embargo este último es más rápido que el primero.



Palabras Clave: Lixiviación, cianuro, tiosulfato, análisis, hidrometalurgia

Abstract

The study was carried out with an abundant theoretical base and with experimental studies by different authors, referring to leaching of gold ore by and by thiosulfate, from whose comparative analysis of their respective recovery performances and times in the that reach their best corresponding yields, it was found that the leaching to extract gold by cyanidation shows better performance than the thiosulfate, however the latter is faster than the first.

Key words: Leaching, cyanide, thiosulfate, analysis, hydrometallurgy.



INTRODUCCIÓN

El presente estudio se basó en una exhaustiva información, teórica y experimental de los procesos de lixiviación de minerales de oro por cianuración y tiosulfato; como base de análisis se tomaron estudios correspondientes a cada uno de los procesos en mención, a partir de los cuales se realizó el análisis comparativo de tales procesos.

El estudio se realizó en cinco capítulos:

Capítulo I: Generalidades

Capítulo II: Marco teórico

Capítulo III: aspecto experimental de lixiviación del oro con cianuro

Capítulo IV: comparación de los procesos de lixiviación del oro mediante el uso de cianuro y tiosulfato.

Capítulo V: Conclusiones y recomendaciones

Capítulo VI: Bibliografía

Se analizaron los procedimientos y resultados de los estudios tomados como base, encontrándose que los estudios experimentales de esta naturaleza permiten identificar posibles problemas que progresivamente se irán abordando a medida que vayan siendo identificados.

Los procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de minerales de oro han incluido diferentes tecnologías como el beneficio de patio, los tanque Pachuca y molienda-flotación–cianuración; sin embargo, actualmente se siguen buscando agentes complejantes alternativos al cianuro, debido principalmente a los bajos porcentajes de disolución obtenidos en minerales

refractarios y de baja ley en este medio (Jeffrey et al., 2002) y al alto impacto ambiental que presenta el cianuro.

Los problemas que no permiten que los resultados experimentales para ambos métodos sean los esperados, son diversos, entre ellos que frecuentemente estos minerales contienen minerales piríticos y cuarcíferos en donde los valores metálicos se encuentran encapsulados en las partículas de cuarzo, lo cual complica la extracción de los metales preciosos. Por otro lado, también la presencia de algunos elementos y especies consumidoras de cianuro (cianicidas), no permiten en muchos casos lograr una extracción adecuada de los valores metálicos, contenidos en compuestos refractarios, lo cual constituye un problema metalúrgico de los procesos convencionales (Patiño y Ramirez, 1991).

Se encontró que (Kuzugüdenli, O. E., Kantar, C., 1999), evaluaron varias alternativas para mejorar los procesos actualmente utilizados para la extracción de oro y plata, según estos investigadores los tiosulfatos son una buena alternativa para la lixiviación del oro y que el proceso se ve favorecido con la presencia de iones de cobre, además que la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto, son los principales factores que afectan la velocidad de disolución del metal.

Evidentemente el proceso más resistido debido a la contaminación que genera es el de cianuración, sin embargo aún se sigue utilizando.

Finalmente se concluye que los rendimientos de recuperación de oro, para ambos procesos, es bajo, sin embargo el proceso de lixiviación por tiosulfato es más rápido y menos contaminante que el proceso de cianuración.

CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Descripción de la Realidad Problemática

La Metalurgia Extractiva es la rama de la ingeniería que involucra las operaciones asociadas al beneficio, concentración y extracción de metales y/o compuestos, aplicando las leyes de la mecánica y la termodinámica a las operaciones de reducción de tamaño, separación sólido/sólido, sólido/líquido. En general, la metalurgia extractiva se define como el arte de extracción mediante métodos físico - químicos; cuando estos métodos se desarrollan en medio acuoso, se define como HIDROMETALURGIA; cuando se desarrollan a altas temperaturas, tenemos a la PIROMETALURGIA y, por último la ELECTROMETALURGIA, corresponde a los métodos electrolíticos; aunque esta última se ubica generalmente integrada con la hidro y piro-metalurgia.

1.2 Formulación del Problema

1.2.1 Problema General

¿Cuál es el comportamiento cinético comparativo de los procesos de lixiviación de mineral de oro por cianuración y por tiosulfato?

1.2.2 Problemas específicos:

- ¿En qué consisten el proceso de lixiviación de oro por cianuración?
- ¿Cuáles con las principales características cinéticas del proceso de lixiviación de oro por cianuración y por tiosulfato?
- ¿En qué consisten el proceso de lixiviación de oro por cianuración y tiosulfato?
- ¿Cuáles con las principales características cinéticas del proceso de lixiviación de oro por cianuración y tiosulfato?
- ¿En qué consiste la comparación de los parámetros cinéticos de ambos procesos de lixiviación?

1.3 Objetivos de la Investigación

1.3.1 OBJETIVO GENERAL:

Estudiar el el comportamiento cinético comparativo de los procesos de lixiviación de mineral de oro por cianuración y por tiosulfato

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el proceso de lixiviación de oro por cianuración
- Determinar las principales características cinéticas del proceso de lixiviación de oro por cianuración y por tiosulfato.
- Estudiar el proceso de lixiviación de oro por tiosulfato

- Determinar las principales características cinéticas del proceso de lixiviación de oro por cianuración y por tiosulfato.
- Realizar el análisis comparativo de los parámetros cinéticos de ambos procesos de lixiviación.

1.4 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACION DE LA INVESTIGACIÓN

Los procesos de extracción del oro mediante lixiviación mediante cianuración y por tiosulfato, son utilizados actualmente cada uno de ellos tienen sus particularidades, ventajas y desventajas y se hace necesario conocer cuáles son los parámetros que analíticamente inclinan una decisión a favor de uno u otro de los métodos en una situación concreta. Naturalmente esta respuesta incluye conocer los parámetros que caracterizan la marcha de tales procesos, de allí la importancia del estudio.

1.5 Delimitación de la Investigación

1.6 Viabilidad de la Investigación

CAPITULO II

MARCO TEORICO

2.1 Antecedentes de la Investigación

2.1.1 Investigaciones Internacionales

Perea, C. (2016) Medellín- Colombia, realizo la tesis: Evaluación de una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro utilizando solventes orgánicos, y llego a las siguientes conclusiones: Los métodos alternativos a la cianuración se convierten en una necesidad de recuperar el oro, de forma eficiente y amigable con el medio ambiente, ya que el cianuro es un reactivo altamente toxico. Estos métodos alternativos se han desarrollado con buenos resultados a escala de laboratorio, pero en la actualidad ninguno ha sido implementado a escala industrial debido a la inversión inicial y altos costos de operación que estos acarrear en el funcionamiento de una planta de tratamiento metalúrgico. (Perea, 2016) Se espera que con el desarrollo de nuevas tecnologías más eficientes se pueda llegar a un momento donde los costos de operación sean muchos más bajos, siendo más rentable para el negocio minero, amigable con el medio ambiente, en pocas palabras siendo métodos más sostenibles. Existe una afinidad entre los reactivos orgánicos y el cobre que afecta la selectividad de éstos y el proceso de disolución del oro, aunque según Eksteen y Oraby el tiempo para evaluar la disolución de oro con estos aminoácidos está alrededor de las 150 o 200 horas. Lo anterior demuestra que estos reactivos poseen una cinética muy lenta en

comparación con el cianuro y hace que por el momento no sea posible aplicarlos en la industria extractiva del oro. Las predicciones termodinámicas obtenidas utilizando el software Hydra-Medusa fueron aproximadas al comportamiento y los resultados obtenidos experimentalmente, demostrándose que se forma complejos con oro en bajas fracciones de concentración en el rango de pH determinado por éste y la gran afinidad de los reactivos por el cobre. Se ha demostrado que el tipo de agente oxidante y su concentración afectan la cinética de lixiviación de oro, logrando obtener el mayor porcentaje de extracción con glutamato y permanganato de potasio al 0.03 M como agente oxidante en pH 9.4. La adición de Cu^{+} a los sistemas glicina -permanganato y glutamato -permanganato mejora el porcentaje de extracción de oro. También se ha demostrado para el sistema oro -Glicina -permanganato que la cinética de lixiviación es afectada por la temperatura y que el mecanismo de reacción está químicamente controlado. Es necesario seguir investigando y evaluando métodos alternativos a la cianuración que permitan recuperar el oro de forma más eficiente y amigable con el medio ambiente, ya que el cianuro cuenta con una mala percepción social.

Suarez, C. (2016) Machala- Ecuador realizó la tesis: Modelación y Simulación del Proceso de Lixiviación de Mineral de AU, Ocupando el Método(a) de Cianuración y Método (b) de Tiourea. Comparación Técnica – Económica entre Ambos Métodos Considerando la Influencia de la Fuerza Iónica del Sistema y Especies Acuáticas Expectantes en la Dinámica de Lixiviación, y llegó a las siguientes conclusiones : En el tema de lixiviación de mineral flotado, se desarrolló en forma sistemática

métodos de análisis que permitieron definir de manera técnica la naturaleza de físico – química de los procesos involucrados en la disolución de minerales que contienen Oro en sus diversas formas geológicas. (Suarez C. , 2015) En efecto, el estudio llevado a cabo develó el control y actividad cinética del proceso oxidativo en la matriz del material concentrado, encontrándose que el modo de ataque lixiviativo de los agentes químicos involucrados en el proceso corresponde a limitación de la velocidad de reacción ocurre por transferencia de masa del lixivante en el interior de la estructura mineral hasta alcanzar la superficie activa del oro. Del mismo modo, se verificó que este control es exclusivo y no combinado con otro tipo de controles ya que el proceso de lixiviación es insensible a cambios en la velocidad de agitación del sistema, descartándose por completo la posibilidad de control combinado con transferencia de masa al exterior de partícula, el cual está íntimamente ligado a la condición hidrodinámica del sistema. Por otra parte, se evidenció que la transferencia de masa al interior de las partículas ocurre con dos resistencias conectadas en serie lo cual produce un cambio de control de la velocidad de lixiviación debido probablemente a diferentes fases minerales presentes en las cercanías del núcleo de las partículas. Estas evidencias conducen a la estructuración de un modelo disolutivo que da cuenta de manera cualitativa y cuantitativa del proceso de lixiviación en medio cianurado y tiourea e medio ácido sulfúrico, respectivamente.

2. En el tema de adsorción de oro soluble, se desarrolló en forma sistemática métodos de análisis que permitieron definir de manera técnica la naturaleza de físico – química de los procesos involucrados en la adsorción de Oro en carbón activado para recuperación de oro desde pulpas lixiviadas. En efecto, en este caso se determinó que el proceso de absorción ocurre con una cinética

controlada fuertemente por procesos difusionales. De este modo, los datos experimentales se ajustaron a un modelo de comportamiento difusional no lineal en capa límite que considera la difusión de especies solubles hacia la superficie de la fase adsorbente, concentración inicial de especies, características físico – química del material adsorbente, relación de líquido – sólido en el sistema reactivo y condiciones hidrodinámicas imperantes en el sistema de reacción. Se verificó que la composición de la solución tiene una influencia mínima en el transporte de masa y el proceso predominante 85 de la difusividad del sistema fuertemente ligada a la condición hidrodinámica del reactor. Estas evidencias conducen a la estructuración de un modelo de adsorción en tanque agitado, el cual da cuenta de manera cualitativa y cuantitativa del proceso de adsorción de oro en carbón activo. 3. En el tema de abatimiento de RIL, se desarrolló en forma sistemática métodos de análisis que permitieron definir de manera técnica la naturaleza de físico – química de los procesos involucrados en tratamiento de cianuro y Tiourea en soluciones líquidas. En ambos casos, se logró estructurar los modelos cinéticos de abatimiento de cianuro y Tiourea, respectivamente. 4. El desarrollo de modelos, permite diseñar y evaluar proyectos de mejora y nuevos proyectos de inversión en el sector industrial y minero. En este caso particular, con los modelos fenomenológicos desarrollados se realizarán estudios de evaluación, en conjunto con la empresa minera FRANROMEC, para realizar mejoras tecnológicas y propuestas de diseños de nuevos procesos que mejoren la performance de los procesos actuales y que tengan un comportamiento más amigable con el medio ambiente. Del mismo modo, este modelo de análisis ha sido transferido a la academia y al sector productivo, afianzando los criterios comunes de ambos para producir nuevas y futuras

investigaciones tendientes a producción científica aplicada, mejoras en el sector productivo, procesos bien diseñados, medioambientalmente viables, generación de talento humano académico – técnico y mejorar la calidad de vida de la población en general

Gamez, S. (2015) Quito, Ecuador, realizo la tesis :, Diseño de una Planta para Recuperación de Oro a Partir de Minerales Sulfurados con Tiosulfato de Sodio como Agente Lixivante. (Games, 2015) Y llego a las siguientes conclusiones: La presencia de la cuprotetramina, responsable de catalizar la disolución de oro, se da a valores de pH comprendidos entre 10,0 y 11,0; su beneficio se comprobó en los ensayos realizados a un valor de pH de 10,5 en donde la recuperación de oro fue de 28 %, mientras que a un pH de 12,0; la recuperación de oro disminuye a 18 %. Un excesivo incremento de iones cobre puede desembocar en una baja recuperación de oro en el lixiviado, esto se confirmó en los ensayos realizados a una concentración de cobre de 127 y 381 mg/L en los cuales se obtuvieron recuperaciones de oro de 46 y 30 % respectivamente. Un aumento en la concentración de tiosulfato tiene un efecto positivo en la recuperación de oro en el lixiviado, al incrementar la concentración de tiosulfato de 0,2 a 0,4 y 0,7 M se consiguieron recuperaciones de oro de 46, 48 y 81 % respectivamente. Además, al incrementar la concentración del agente lixivante, se consigue el máximo de recuperación de oro a la primera hora de iniciado el proceso, lo que indica que se requiere menos tiempo para disolver el oro contenido en el mineral. Al incrementar el porcentaje de sólidos de 15 % a 33 % en los ensayos de lixiviación, la recuperación de oro en el lixiviado baja de 81 % a 24 % para una

concentración de tiosulfato de sodio de 0,7 M. Lo que confirma que al aumentar la cantidad de mineral se requiere mayor cantidad del agente lixivante para disolver el oro metálico. ·El tamaño de partícula también afecta notablemente la recuperación de oro en los ensayos de lixiviación, al usar un tamaño de 132 MM la recuperación 138 de oro fue de 58 % mientras que a un tamaño de partícula de 100 MM la recuperación de oro aumentó a 81 %. Una excesiva cantidad de tiosulfato también es perjudicial para la recuperación de oro en los ensayos de lixiviación con soluciones amoniacaes de tiosulfato, al incrementar la concentración del agente lixivante a valores de 1,3 y 1,5 M la recuperación de oro en el lixiviado desciende de 85 % a 75 %. ·La máxima recuperación de oro conseguida en el lixiviado se da a un valor de pH de 10,5; un porcentaje de sólidos del 15 %, una concentración de iones cúprico de 127 mg/L y una concentración de tiosulfato de sodio de 0,7 M. Lo importante de este proceso es que se obtiene un 93 % de recuperación de oro en tan solo una hora de agitación. En la lixiviación con soluciones amoniacaes de tiosulfato de sodio se obtienen el máximo de recuperación de oro en la primera hora de iniciado el proceso, mientras que el proceso de cianuración el máximo de recuperación de consigue después de un día de lixiviación. ·Al trabajar con pulpas de 15 % sólidos, se consigue una recuperación de oro de 93 % en la lixiviación con tiosulfato en tan solo una hora, mientras que en la cianuración se obtiene una recuperación de 85 % a las 24 horas de iniciado el proceso. ·Con pulpas de 33 % sólidos la brecha en las recuperaciones de ambos procesos es más pequeña; en una hora de lixiviación con soluciones amoniacaes de tiosulfato de sodio se obtuvo una recuperación de 81 %, mientras que en la cianuración se consiguió una recuperación de 79 % a las 24 horas de agitación. ·La adsorción de oro en carbón activado fue del 40 % luego de dos horas de realizado

el proceso a una concentración de carbón activado de 23,8 g/L; 139 mientras que a una concentración de 60,0 g/L la adsorción de oro desciende a 24 % en el mismo tiempo. Al impregnar el 18 % de la superficie del carbón activado con cobre metálico, la recuperación de oro se incrementa de 40 % a 46 % con respecto a la máxima recuperación obtenida en los ensayos de adsorción de oro con carbón activado. ·Con el uso de polvo de cobre de 38 μm de tamaño de partícula, se consiguió una recuperación de oro de 58 % el cual es superior a las recuperaciones obtenidas con carbón activado y carbón activado impregnado con cobre metálico. ·El proceso de flotación iónica es el más efectivo de todas las técnicas de post-recuperación aplicadas en este proyecto debido a que se consiguió la recuperación más alta de oro la cual fue de 84 %. ·La presencia de sulfito de sodio en los ensayos de electrólisis estabiliza el ion tiosulfato al evitar que el complejo oro-tiosulfato precipite en forma de sulfuro de oro. No obstante, la recuperación de oro disminuye de 28 % a 25 %. ·Se puede aplicar la técnica de electrólisis tanto a los lixiviados como a los concentrados de flotación iónica ya que la recuperación de oro en el área catódica fue de 28 % con lixiviados de tiosulfato mientras que la recuperación de oro fue de 29 % al emplear concentrados de flotación iónica. Un incremento en la corriente aplicada permite aumentar el porcentaje de recuperación de oro en los experimentos de electrólisis ya que al variar el voltaje de 0,35 a 1,50 V la recuperación de oro en el área catódica se incrementó de 63 % a 82 %. 140 ·Con el fin de procesar 100 t/d del mineral se determinó que se requieren 5 tanques de agitación abiertos en la parte superior para permitir la entrada de aire a fin de oxidar los iones cuprosos a iones cúpricos. Se determinó que se requeriría de cinco celdas electrolíticas de 8,8 m de largo y 1,8 m de ancho para someter el concentrado de

flotación iónica a electrólisis. ·El proyecto de extracción de oro con tiosulfato de sodio como agente lixivante entregó un VAN de 782 509 USD que, al ser mayor a cero, indica que el proyecto es rentable. ·La tasa interna de retorno que entrega el proyecto es de 22,46 % la cual es superior a la tasa de oportunidad del proyecto (15,25 %). Por lo tanto se puede afirmar que el proyecto es atractivo para inversionistas.

2.1.2 Investigaciones Nacionales

Manrique, J. (2005) Lima Peru, realizo la tesis MANEJO DE PILAS DE LIXIVIACIÓN DE ORO EN MINERA YANACocha S.R.L. y llego a las siguientes conclusiones: El manejo de una pila de lixiviación estática es muy complejo debido al incremento de inventario de oro. El inventario de oro se incrementa debido a que el mineral no es removido de la pila, ni se cumple con el ratio de solución/mineral (S/O) que es necesaria para tener la recuperación de 72 % obtenida a nivel de laboratorio. Reducir el porcentaje de mangueras obstruidas en una celda de lixiviación nueva de 10,000 m² de área, de 35% a 1% significa incrementar la lixiviación de aproximadamente 780 onzas de oro y no se quedaría como inventario. Durante las pruebas la eficiencia de aplicación de la solución se incrementó de 78% a 92 % al usar las mangueras Leach Line. (Manrique, 2005) Las mangueras Leach Line mantienen el coeficiente de uniformidad a medida que transcurren los días, mientras que en las otras mangueras se reduce. Sin embargo el dato más importante es el porcentaje de emisores obstruidos (tapados) en el período de 60 días (ciclo de lixiviación), en las pruebas con las mangueras Leach Line llegó solo al 10% mientras que con las mangueras OREMAX fue de 51 %. El uso a nivel

industrial de las mangueras Leach Line, dio como resultado que el porcentaje de taponamiento se reduzca a 1% de taponamiento en cada celda, permitiendo el re-uso de las mangueras. Actualmente el costo por consumo de manguera se ha reducido a 25%, esto es aproximadamente 250,000 dólares de ahorro por año. El doble ciclo de lixiviación ha dado como resultado el menor consumo de cianuro de sodio

Layme, M. (2015) Arequipa realizo la tesis : ESTUDIO DE INVESTIGACIÓN PARA ADSORCIÓN DE ORO USANDO RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA PLANTA DEL CONSORCIO MINERO HORIZONTE S. A. (Layme, 2015) y llego a las siguientes conclusiones: 1. Al aumentar la concentración de tiosulfato de amonio de 0.00674, 0.03, 0.04 Molar se favorece la extracción de oro, debido a una mayor presencia de tiosulfato libre. 2. Cuando de aumenta el valor de pH por encima de 11, los iones hidroxilo promueven la degradación de iones tiosulfato, causando la precipitación de oro. Con tiosulfato, se obtuvo que para 0.04 M, se obtuvo un 99% de adsorción mientras que con 0.03 M de tiosulfato, la adsorción disminuyó al 98%. 3. La velocidad de agitación del sistema es una variable muy importante porque permite la suspensión de las partículas en movimiento, y so facilita la transferencia de masa. 4. Las concentraciones de oro como afectan de 1 mg/1, 2 mg/1, y 8 mg/1, los porcentajes de recuperación respectivamente fueron similares de 99 %, 94 % y 98 % de recuperación de oro. 5. La resina AuRIX 100, tiene características particulares, como para poder competir o en su caso desplazar el uso de carbón activado, al tener ventajas en la extracción del oro. 6. Como la resina no requiere un proceso de regeneración a altas temperaturas y presiones como el carbón activado, el cual

además de tener un costo extra, arrastra problemas medioambientales. 7. En un futuro cercano se pudieran convertir las plantas de carbón en pulpa (CIP), en plantas de resina en pulpa (RIP), cuyos cambios no involucren grandes cambios para su reconversión. .. 8. La resina AuRIX®1 00 tiene las ventajas de que puede trabajar a pH altos típicos de las soluciones industriales (9-11.5), dando como resultado el pH óptimo de 10.5 y para pH del orden de 9 disminuye la disolución de oro con tiosulfato de amonio. Lo cual es atribuido a la inestabilidad en la disolución de oro. 9. Se puede deducir que se requiere una buena combinación de las variables de proceso, para manejar a la resina AuRIX 1 00, como una alternativa tecnológica, eficiente y económica, donde se obtienen eficiencia del 99% de extracción para el oro

Astuhuaman, C. (2009) Huancayo – Perú, realizo la tesis: ESTUDIO DE PARÁMETROS EN LA LIXIVIACIÓN EN PILAS PARA OPTIMIZAR LA EXTRACCIÓN DE ORO Y llego las siguientes conclusiones : Los procesos de lixiviación son únicos para cada característica de mineral por lo que la evaluación metalúrgica determinará la forma de tratamiento. •Las variables del proceso van entrelazadas ya que al disminuir la alcalinidad de las soluciones tendremos mayores consumos de cianuro. •El tipo de riego aplicar será según las características del mineral ya que un mineral de granulometría fina y con contenido de material arcilloso tendrá que ser lixiviado mediante riego por goteo. Y los minerales de granulometría más gruesa con aspersion. •Se ve las eficiencias de extracción de oro variándose los parámetros alcanzándose recuperaciones superiores al 80 % ,hacen la disminución de los costos en la lixiviación por lo que materiales aun marginados podrían entrar a ser

reservas minables para un futuro y con el cálculo de costos totales por onza de oro a estas características llegarían a tener valores de 650\$ a 700 \$ americanos por onza de oro producida al valor actual de la onza promedio de 900 hay un margen del 22 % En la recuperación obtenida influye determinante mente el hecho de que la ley del mineral es más alta lo que hace que la comparación entre las muestras tenga que ser homogénea homogéneo y uniforme posible para ser aceptable La permeabilidad de la pila durante la operación de lixiviación, es el mayor factor a considerar para obtener máxima recuperación del mineral. La 91 aglomeración de grandes cantidades de mineral con arcilla mejora la permeabilidad y hacen el proceso efectivo. El método para la aplicación de la solución de lixiviación, como anteriormente se declaró, puede significativamente influenciar en la porosidad cerca de la superficie, el movimiento de la solución a través de éste, y el resultado en obtener el oro y la plata. Es importante determinar los ratios de lixiviación ya que se puede llevar el control de soluciones y mantener el circuito cerrado en cuanto al manejo de soluciones de la planta. La dosificación de cianuro en cantidades menores hace que la lixiviación sea más selectiva con respecto a la plata y el licor obtenido saturara menos a los carbones en el proceso de adsorción con el ion plata Por la formación de carbonatos es necesario controlar los consumos de óxido de calcio ya que estos carbonatos perjudican los procesos subsiguientes •El mineral debe cumplir un ciclo de riego sin pasarse ya que el producto de esto va diluir las soluciones pregnant. El curado de los módulos es alternativa pendiente para acelerar las recuperaciones de mineral en menor tiempo.

2.2 Bases Teóricas

LA HIDROMETALURGIA

Históricamente, el desarrollo de la humanidad existen evidencias de la pirometalurgia como técnica para la obtención de metales, así a través de la historia y prehistoria en la Edad de los Metales, hacia los años 4000 a 3000 AC. (Gaviria, 2007) En cambio la Hidrometalurgia solo aparece referenciada mucho después, por lo que puede ubicarse dentro de la historia de la humanidad como reciente. Un primer reporte de la Hidrometalurgia se muestra en el libro escrito por el rey de Huian (Liu-An, perteneciente a la dinastía Han de China) en su libro “Huinancius”, reportado entre los años 100 AC, el cual referencia la transformación del hierro en cobre metálico al ponerlo en contacto con el sulfato de cobre o Calcantita; sin embargo, la Lixiviación como tal de los minerales de cobre, aparece referenciada en este mismo país hacia el siglo VII DC. El mundo occidental solo presenta reportes asociados a los desarrollos hidrometalúrgicos desde el siglo VII, cuando los alquimistas de la edad media, mostraron la transmutación de hierro en cobre al ponerlo en contacto con una solución de sulfato de cobre (vitriolo azul), hoy sabemos que la reacción es como se presenta a continuación, pero desconociendo la reacción, los alquimistas llegaron a pensar en la transmutación del hierro en cobre o en oro.



Entre los hechos más relevantes de la evolución de la Hidrometalurgia podemos citar:

El descubrimiento en el siglo VIII, del agua regia, constituida por una mezcla de HCl-HNO₃, en proporciones de 3:1 o de 5:2, como disolvente del oro, lo que permitió, la

lixiviación de este metal valioso hasta finales del siglo XIX, cuando apareció el cianuro como alternativa.

La producción de potasa, para la fabricación de jabones, obtenida de la lixiviación de la ceniza de la madera en agua y posteriormente evaporación a sequedad, durante el siglo XVIII.

El siglo XIX, es importante para la historia de la Hidrometalurgia, puesto que surgen los procesos extractivos para la lixiviación de metales preciosos empleando cianuro en medio alcalino, desarrollado por los hermanos William y Robert Forrest y el señor John MacArthur y, la lixiviación de bauxitas, para la obtención del hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), conocido con el nombre de su inventor el señor Karl J. Bayer. En el siglo XX frecuentes avances Hidrometalúrgicos han sido reportados, tales como la lixiviación en pilas, la extracción por solventes, la electro obtención, las aplicaciones del carbón activado, la biooxidación seguida de lixiviación etc., además de las combinaciones de estos procesos, aplicados fundamentalmente a depósitos abandonados por su bajo contenido de mineral de interés.

APLICACIÓN DE LA HIDROMETALURGIA

La etimología de la palabra HIDROMETALURGIA proviene de la raíz “Hidro” y puede entonces decirse que es el arte y la ciencia de la extracción en un ambiente acuoso, de los metales desde los minerales y/o materiales que los contienen. Varios son las etapas que involucra un procesos hidrometalúrgicos, tal y como se presenta en la Figura 1. (Gaviria, 2007) En esta figura, la primera etapa, LIXIVIACIÓN, corresponde a la

disolución selectiva de los metales de interés, contenidos en los minerales hacia el medio acuoso, el cual porta los reactivos modificadores adecuados y claro, el agente lixivante encargado de realizar la disolución por reacciones de óxido/ reducción. La etapa de SEPARACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO se encarga de recoger adecuadamente, bien sea por decantación, sedimentación y/o filtración, la solución enriquecida con los metales disueltos, mientras que el sólido agotado es enviado para tratamiento y desecho, teniendo cuidado de neutralizar la acción de reactivos que puedan afectar el entorno. La solución cargada con los metales disueltos, pasa a la etapa de recuperación selectiva o precipitación de donde pasa a otros procesos metalúrgicos (pirometalúrgicos o electrometalúrgicos), en donde se recupera el metal como un producto sólido. (Gaviria, 2007) La solución estéril, es enviada luego de su regeneración, al proceso en la etapa de LIXIVIACIÓN o bien, si su capacidad se ha agotado, es desechada como purga del sistema y debidamente neutralizada antes de su descarga al medio ambiente. Como puede inferirse entonces, tres etapas físico-químicas distintas y secuenciales son necesarias en todo proceso Hidrometalúrgicos.

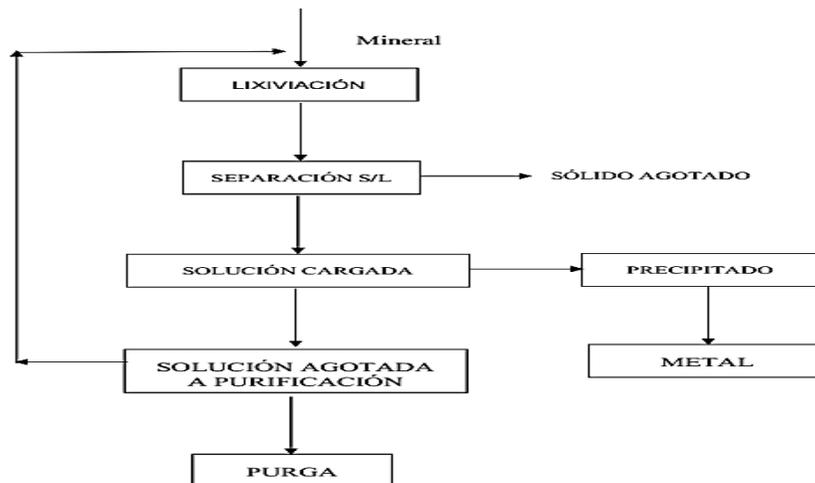


Figura 1: Secuencia de etapas físicas-químicas de la hidrometalurgia

ASPECTOS COMPARATIVOS ENTRE LA HIDROMETALURGIA Y LA PIROMETALURGIA

Realizar una comparación entre estas dos ramas de la metalurgia extractiva, es hoy posible dado el descenso de la Ley o Tenor de los metales dentro de los depósitos naturales.. (Gaviria, 2007)

Debemos resaltar que estas variables consideradas, como ventajosas o desventajosas no pueden hacer excluyente cualquier tipo de metalurgia, más bien es normal encontrar en los procesos extractivos combinaciones de las diferentes ramas, por ejemplo: Es frecuente encontrar la tostación de un concentrado de sulfuros metálicos, para posteriormente lixiviar las calcinas, con el objeto de la extracción metálica específica.

La lixiviación de residuos pirometalúrgicos (escorias) de metales básicos, para la recuperación selectiva de cobre, níquel o cinc. (C., Gaviria; B., Restrepo; R., Bustamante R., 2018), (Gaviria, 2007)

FUNDAMENTOS DE LA HIDROMETALURGIA

- a) El agua.- es una sustancia líquida formada por la combinación de dos volúmenes de hidrógeno y un volumen de oxígeno, que constituye el componente más abundante en la superficie terrestre.

Hasta el siglo XVIII se creyó que el agua era un elemento, fue el químico inglés Cavendish quien sintetizó agua a partir de una combustión de aire e hidrógeno. Sin embargo, los resultados de este experimento no fueron interpretados hasta años más tarde, cuando Lavoisier propuso que el agua no era un elemento sino un compuesto

formado por oxígeno y por hidrógeno, siendo su fórmula H₂O. El agua es la única sustancia que existe a temperaturas ordinarias en los tres estados de la materia: sólido en los polos, glaciares, nieve, granizo y escarcha principalmente; líquido en la lluvia, el rocío, lagos, ríos, océanos y mares; gas en la niebla y las nubes.

Propiedades:

- **FÍSICAS.**- El agua es un líquido inodoro e insípido. Tiene un cierto color azul cuando se concentra en grandes masas. A la presión atmosférica (760 mm de mercurio), el punto de fusión del agua pura es de 0°C y el punto de ebullición es de 100°C, cristaliza en el sistema hexagonal, llamándose nieve o hielo según se presente de forma esponjosa o compacta, se expande al congelarse, es decir aumenta volumen, de ahí que la densidad del hielo sea menor que el agua y por ello el hielo flota en el agua líquida.

El agua alcanza su densidad máxima a una temperatura de 4°C, que es de 1g/cm³.

VARIABLE	HIDRO	PIRO	OBSERVACIONES
Consumo de energía	V	D	Las plantas Hidrometalúrgicas tienen bajo consumo de combustible, dado que las reacciones se llevan a cabo a temperaturas ambiente o menores a 100°C
Velocidad o tiempo de proceso.	D	V	Como en Hidrometalurgia las temperaturas son bajas, los tiempos de reacción son mayores, sin embargo, esto se compensa con el bajo consumo de energía.
Tto de minerales complejos	V	D	La Pirometalurgia requiere múltiples etapas para el retiro de impurezas; mientras que en la Hidrometalurgia, es relativamente fácil lograr la extracción selectiva del metal de interés
Tto de minerales de baja Ley o Tenor	V	D	Si se cuenta con un reactivo de extracción adecuadamente selectivo, la extracción por vía hidrometalúrgica es más eficiente y directa. En cambio, la Pirometalurgia requeriría etapas de concentración adicionales y costos mayores.
Contaminación	D	D	Si bien los residuos sólidos hidrometalúrgicos presentan menores dificultades ambientales, existen algunos problemas con el manejo de residuos de tamaño fino. Los residuos líquidos deben también ser neutralizados y si es posible deberán ser aprovechados como fuente natural de subproductos; no existe normalmente emisiones de gases en los procesos hidrometalúrgicos. En los procesos Pirometalúrgicos se presentan problemas con el manejo de escorias y con la emisión de gases a la atmósfera
Economía	V	D	Los proyectos Pirometalúrgicos adquieren rentabilidad cuando se consideran economías de escala, puesto que no son rentables a pequeñas escalas debido a los elevados costos de inversión requeridos en cada fundición. En cambio las plantas Hidrometalúrgicas pueden diseñarse en forma económica a cualquier escala.

Tabla 1: Aspectos comparativos entre hidro y pirometalurgia.

Su capacidad calorífica es superior a la de cualquier otro líquido o sólido, siendo su calor específico de 1 cal/g, esto significa que una masa de agua puede absorber o desprender grandes cantidades de calor, sin experimentar apenas cambios de temperatura, lo que tiene gran influencia en el clima (las grandes masas de agua de los océanos tardan más tiempo en calentarse y enfriarse que el suelo terrestre). Sus calores latentes de vaporización y de fusión (540 y 80 cal/g, respectivamente) son también excepcionalmente elevados.

- QUÍMICAS.- El agua es el compuesto químico más familiar para nosotros, el más abundante y el de mayor significación para nuestra vida. Su excepcional importancia, desde el punto de vista químico, reside en que casi la totalidad de los procesos químicos que ocurren en la naturaleza, no solo en organismos vivos, sino también en la superficie no organizada de la tierra, así como los que se llevan a cabo en el laboratorio y en la industria, tienen lugar entre sustancias disueltas en agua, esto es en disolución. Normalmente se dice que el agua es el disolvente universal, puesto que todas las sustancias son de alguna manera solubles en ella.

No posee propiedades ácidas ni básicas, combina con ciertas sales para formar hidratos, reacciona con los óxidos de metales formando ácidos y actúa como catalizador en muchas reacciones químicas.

OPERACIONES UNITARIAS EN HIDROMETALURGIA

AGENTES LIXIVIANTES

La escogencia de un reactivo que actué como agente lixiviante, debe considerar varios factores tales como:

Costo del reactivo

Selectividad del agente lixiviante

Carácter físico / químico del elemento a lixiviar.

Efecto del reactivo en el reactor de lixiviación.

Capacidad para ser regenerado y reintegrado al proceso.

En este orden de apreciación se pueden clasificar los Agentes Lixiviantes en los siguientes grupos:

Agua

Soluciones de sales acuosas

Soluciones ácidas

Soluciones básicas

La mayoría de reacciones que se presentan en Hidrometalurgia, son del tipo sólido / sólido, con excepciones, como la extracción por solventes en donde tenemos líquido / líquido, además puede darse el caso de una reacción gas / sólido, pero en este caso la fase gaseosa estará debidamente disuelta en la fase líquida. Debido a estas

consideraciones es lógico entonces considerar que los procesos hidrometalúrgicos involucran reacciones heterogéneas.

Estructura de los Minerales

La estructura cristalina de los minerales, está basada en la unión entre átomos; estas uniones pueden realizarse por enlaces primarios o secundarios, según sea la energía de enlace que interviene. Los enlaces atómicos primarios son aquellos que desarrollan grandes fuerzas interatómicas y se pueden dividir en las 3 clases siguientes: metálicos, iónicos y covalentes, aunque no es raro encontrar estructuras cristalinas en las que se presentan diferentes enlaces primarios. Los defectos de punto y de línea en la estructura cristalina de los materiales, ocasionan desviaciones de una estructura ideal y esto a su vez, genera variaciones en las propiedades eléctricas y como consecuencia en la reactividad global del sólido, como consecuencia del movimiento de los electrones. Como ejemplo de esto se presentan en la naturaleza varios ejemplos de compuestos minerales oxidados y sulfurados, estables, pero no estequiométricos como por ejemplo la pirrotina, FeS, la esfalerita, ZnS, y la pirolusita, MnO₂, entre otros.

Enlaces Iónicos: En este actúan fuerzas intermoleculares relativamente grandes, por transferencia electrónica se producen iones positivos y negativos que se mantienen unidos por fuerzas de Coulomb (atracción entre iones positivos y negativos), el enlace iónico es un enlace no direccional y relativamente fuerte.

Enlaces Covalentes: Actúan fuerzas interatómicas relativamente grandes creadas por la compartición de electrones entre átomos dando lugar a la formación de un enlace direccional. (Lagos, 2012)

Enlace Metálico: Actúan fuerzas interatómicas relativamente grandes creadas por la compartición de electrones deslocalizados, es decir electrones que ya no pertenecen a un átomo individual sino al cristal considerado como un todo.

Enlaces Mixtos: Existen muchos sistemas minerales que parecen pertenecer a tipos de enlaces intermedios, como ejemplo tenemos: Enlace metálico – iónico se presenta en las especies Galena, Pbs. Esfalerita, ZnS, Calcopirita, FeCuS₂; enlace metálico –covalente evidente en la Pirita, FeS₂, Enlace covalente – iónico como es el caso del AgCl.

Métodos de Lixiviación

Los diferentes métodos de lixiviación que trataremos a continuación, responden al objeto fundamental de todo proyecto metalúrgicos es decir, alcanzar el máximo de beneficio económico con el mínimo de costos y procesos posibles. Por lo tanto, cada uno de estos métodos busca lograr el correcto balance entre los recursos aportados y el beneficio alcanzado al procesar estos recursos.

En esta búsqueda, es necesario involucrar operaciones unitarias cuyo carácter es fundamentalmente físico y solo en ocasiones (cuando se involucra la concentración por flotación o algún pretratamiento químico), físico – químico. Estas operaciones son:

- Explotación minera y transporte del mineral útil.
- Procesos asociados al Beneficio del Mineral tales como: trituración, clasificación en seco, molienda o conminución y clasificación en húmedo.
- Procesos de Concentración empleando la propiedad preferencial más acorde a las características entre el mineral útil y la ganga. Como son: la gravedad específica, la susceptibilidad magnética y eléctrica y aspectos asociados a la química de superficie como la concentración por flotación.

La secuencia de estas operaciones se aplica a la lixiviación de concentrados , lo cual no corresponde al total de casos; puesto que en general, en la mayor parte de los casos de lixiviación, se aplica sobre las sustancias naturales siendo así el primer proceso de carácter químico a que es sometido el mineral. Y, con miras a mejorar el rendimiento de estos procesos químicos se involucran factores asociados a los parámetros tales como: concentración de reactivos, formas o métodos de lixiviación, variables como temperatura y presión. Sin embargo, el factor más determinante para alcanzar el objetivo de la lixiviación es el parámetro tiempo; es decir la duración del proceso extractivo.

Teniendo en cuenta lo anterior se presenta a discusión de los alumnos los principales métodos de lixiviación en orden al factor tiempo en que se desarrollan:

Lixiviación “IN – SITU”

La lixiviación “in situ”, es una técnica poco conocida en la recuperación de minerales y elementos metálicos de los yacimientos minerales. Comprende métodos de disolución

en agua y lixiviación mediante compuestos químicos acuosos que se inyectan en los depósitos minerales.

En el pasado se aplicó con éxito en depósitos minerales de uranio y en forma experimental en yacimientos oxidados de cobre y oro libre. Esta técnica presenta grandes expectativas a futuro debido a las restricciones medio ambientales introducidas en los últimos años dado que el sistema no perturba ni contamina la naturaleza, es de bajo costo operativo y baja inversión en desarrollo, equipo e infraestructura siendo sus dos restricciones principales la posible contaminación de acuíferos subterráneos y su baja recuperación.

Otras razones para intensificar la investigación y uso de esta técnica son la tendencia de los yacimientos minerales a presentar cada vez menores tenores, diseminación de la (s) especie (s) de interés y mayor profundidad de ubicación de tal manera que se aleja de su factibilidad económica de explotación por métodos convencionales.

Dependiendo de la profundidad de los yacimientos y de la localización de acuíferos, se presentan 2 modalidades de lixiviación In Situ:

Lixiviación In Situ Gravitacional: Se presenta cuando el depósito se ubica encima del nivel freático y la solución lixivante debe moverse por gravedad, lo cual requiere que la roca sea permeable y/o exista una fragmentación previa por túneles antiguos. La solución se recupera por bombeo con accesos operativos en los niveles inferiores.

Lixiviación In Situ Forzada: Cuando el yacimiento se ubica por debajo del nivel freático de los acuíferos subterráneos del lugar. En este caso se hace uso de la

permeabilidad interna de la roca y de las condiciones de presión y temperatura que genera la profundidad. La solución lixivante se inyecta a través de pozos como los desarrollados por la exploración de petróleo y, se recupera el licor lixiviado por pozos colectores ubicados adecuadamente según la descripción geológica del depósito. A mediados del Siglo XX, esta técnica permitió lixiviar depósitos de NaCl (alita), KCl (silvina), minerales de Uranio y fosfatos principalmente. El tiempo del proceso puede ser de años y alcanza recuperaciones menores al 30%.

Lixiviación en Botaderos

Se aplica al mineral estéril que debido a su bajo tenor, no clasifica para pasar a planta de beneficio; sin embargo, es llevado a superficie después de haber sido minado; también se aplica a las colas de procesos antiguos, actualmente se está realizando a las colas de lixiviación de Chuquicamata, de procesos de comienzos del Siglo XX.

El material es cargado por buldózer o camiones formando capas de 5 o 10 metros de alto, después de ser lixiviada se desgarran o “ripean”, empleando un buldózer, antes de colocar una nueva capa de mineral. La solución se riega sobre la superficie usando aspersores o goteos en movimiento, esto depende del lugar en donde se realice la lixiviación pues se deben considerar parámetros tales como la disponibilidad de líquido (agua) y de la altura sobre el nivel del mar para controlar la evaporación. El terreno para realizar la lixiviación debe ser preparado con el fin de poder coleccionar las soluciones lixiviadas con el mínimo de pérdidas. Normalmente se prepara empleando membranas plásticas de baja o media densidad o bien emplear protección de PVC,

este tipo de material es similar a los materiales empleados para el manejo y control de residuos sólidos, por los Ingenieros ambientales. El tiempo del proceso es largo puede tomar más de un año y la mayor eficiencia reportada solo alcanza el 40 o 60% de extracción; sin embargo, esto se ve compensado por los bajos costos de operación.

Lixiviación en Pilas

Básicamente es similar a la lixiviación en botaderos, pero se diferencia en que el tenor del mineral es más alto y en la mayoría de los casos, el mineral sale como colas del proceso en la etapa de concentración. El terreno, las pilas y la solución se preparan forman y adicionan como en el caso de lixiviación en botaderos. En este tipo de lixiviación, se debe evitar la inundación del lecho, debida al sello que sobre este ejercen partículas de arcillas o partículas minerales de muy pequeño diámetro. Con este fin, se debe previamente pasar la mezcla por el tambor aglomerador, el cual es un cilindro metálico revestido con neopreno provisto de elevadores que permitan el deslizamiento adecuado de la carga y la formación de aglomerados o mezclas de mineral agente lixivante y agua curados, con el fin de permitir en la pila la lixiviación no inundada, lo cual facilita el proceso y ha recibido el nombre de lixiviación TL (Thin Layers) o lixiviación por capas delgadas.

Las pilas pueden ser dinámicas, cuando el mineral, terminada la lixiviación, se envía a botaderos y la base de la pila puede ser reutilizada o permanentes en las que las nuevas pilas se cargan sobre las anteriores aprovechando la permeabilidad existente. El tiempo del proceso puede tomar varios meses, según el tipo de mineral a tratar, el tenor del elemento o especie de interés y el tamaño de las partículas a lixiviar. Han sido

reportadas extracciones del 70 al 85% por este sistema, similares a las alcanzadas en el proceso de percolación, que se verá a continuación.

Lixiviación por Percolación.

Este tipo de lixiviación es también conocido como lixiviación en batea. Básicamente se trata de un tanque construido con forma de paralelepípedo, normalmente son hechos en materiales como ladrillo y cemento, revocados en cemento y recubiertos con un material resistente al ambiente ácido o alcalino dependiendo de lo que se lixivie. El fondo del recipiente es falso y normalmente está hecho de un entramado removible el cual se recubre con un material filtrante para dar paso únicamente a la solución cargada. El mineral se carga en el tanque y luego se inunda con la solución lixivante. La solución por gravedad, atraviesa el mineral y se colecta, puede ser recirculada tantas veces como sea necesario buscando alcanzar el máximo de extracción, pero esta solución lleva un contenido de agente lixivante mayor que en los métodos anteriores. A diferencia de los otros métodos descritos antes, la percolación es un método dinámico lo que hace que sus ciclos sean muy cortos. El proceso en consecuencia suele tardar días (entre 1 o 2 semanas) y se aplica generalmente a minerales con altos tenores, los cuales han sido previamente concentrados o procesados.

La percolación suele ejecutarse en varias etapas y normalmente los tanques están colocados en serie de forma que puedan compartir una de las paredes. El número de tanques se limita en la instalación en planta por el espacio disponible lo que hace que el método sea poco flexible. Requiere de una inversión de media a alta y para optimizar el contacto es necesario tener granulometrías finas.

Lixiviación por Agitación

Se lleva a cabo en tanques agitados por alguna de las alternativas siguientes:

Agitación Neumática

- Agitación Mecánica
- Agitación Mixta.

En la agitación neumática o por aire, se emplean los denominados elevadores de aire (“airlift”).

La agitación mecánica, se lleva a cabo en tanques generalmente cilíndricos, el agitador puede tener diferentes formas y esta geometría varía dependiendo de las características granulométricas del mineral y la viscosidad de la pulpa. La agitación mecánica asistida con la inyección de aire, ha demostrado ser un método excelente en los procesos extractivos de metales preciosos. El mineral que se trata por este método debe ser de alto tenor y su granulometría debe de ser fina (para minerales auríferos debe estar en la malla 200), requiere alta inversión de capital, pero este se recupera debido a la dinámica del proceso que suele tomar entre 6 a 24 horas. La extracción puede alcanzar el 95% y la concentración de agente lixivante en las soluciones debe estar entre media a alta.

Después del proceso de lixiviación, se requiere hacer la separación sólido/ líquido, la cual generalmente se ejecuta mediante un lavado en contracorriente para lograr eliminar los sólidos agotados y que no queden impregnados de la solución cargada, para esto se instalan en planta los espesadores y, en algunas ocasiones, como en el caso de la mina El Roble, la separación puede hacerse mediante un filtro rotatorio.

La lixiviación bacteriana de concentrados de sulfuros auríferos, se realiza en reactores mecánicos dotados con controles de temperatura, nutrientes y velocidades.

La tabla 2, se presenta una comparación de los parámetros de operación aplicados a estos métodos, pero para minerales de cobre, teniendo en cuenta la experiencia del Dr. Domic, en proyectos de lixiviación de cobre en Chile.(Domic, 2001).

Método de Lixiviación				
Parámetro	Botaderos	Pilas(capas delgadas)	Percolación	Agitación
Tenor o Ley	Muy bajo	Bajo a medio	Medio a alto	alto
Capacidad (Ton/día)	Gran capacidad	Flexible	No Flexible(limitado)	De acuerdo a la molienda
Inversión de capital	bajo	medio	Medio a alto	alta
Tamaño de partícula	Tal y como sale de la mina	Requiere trituración	Requiere molienda media a fina	Molienda fina
Tiempo de tratamiento	1 o más años	1 o más meses	1 a 2 semanas	6 a 24 horas
(lixiviado) en solución (g/L)	Diluidas 1 a 2	Diluida media 2 a 7	Media a concentrada 10 a 20	Medias 5 a 15
Recuperación (%)	40 a 60	70 a 85	70 a 85	90 a 95

Tabla 2: Comparación simplificada por parámetros, de diferentes métodos de lixiviación aplicados a minerales de oro

Fundamentos Físico – Químicos de los Procesos Hidrometalúrgicos

Termodinámica de Sistemas Acuosa

Para hacer el estudio de la termodinámica de estos sistemas se estudiarán los diagramas tensión – pH conocidos en el todo el mundo como Diagramas de Pourbaix. Estos diagramas de equilibrio termodinámico, se basan en las reacciones que pueden presentarse en los procesos Hidrometalúrgicos, mostrando la extensión de las mismas y la

dependencia de variables tales como temperatura, presión, actividad, pH de la solución y potencial

Los diagramas de Pourbaix, aportan información valiosa de estabilidad de especies, así como los diagramas de Ellingham son la base para la visualización gráfica de los fenómenos a alta temperatura. Estos diagramas permiten establecer posibles reacciones sin tener que recurrir a cálculos termodinámicos para las reacciones que tiene lugar en soluciones electrolíticas acuosas; tales como la corrosión, electrodeposición, geoquímica y química analítica.

En los procesos Hidrometalúrgicos, los diagramas de Pourbaix, permiten establecer las zonas y las condiciones en que es posible lixiviar los minerales o compuestos. Como estos diagramas potencial-pH son de carácter termodinámico, establecen tendencias o viabilidades para que sucedan ciertas reacciones pero, su principal desventaja radica en el hecho de que no pueden establecer la velocidad con que estas reacciones pueden ocurrir.

La variación de la temperatura en los diagramas de Pourbaix tiene especial importancia debido a que cada diagrama es establecido para una temperatura específica, lo cual implica que se deben de construir para la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso y cuando sea necesario trabajar a varias temperaturas deberá disponerse de varias diagramas para explicar el proceso. La presión por el contrario tiene un efecto despreciable en la termodinámica de los sistemas acuosos, aunque su importancia puede asociarse a los aspectos cinéticos. Como parámetro de concentración solo se considerará los iones H^+ , luego si se desea variar la concentración de otras especies, se obtendrán familias de líneas,

normalmente, los diagramas de Pourbaix se construyen a presión de una atmósfera y a 25°C.

- Relaciones Termodinámicas (Cengel, Y; Boles, M., 2012), (Suarez, 2014).

Los diagramas se derivan del conocimiento de la estequiometría de las reacciones y de los datos de las energías libres de formación de las especies que participan de ellas.

Para una reacción química en la que solo participan moléculas neutras o iones positivos o negativos la expresión que permite calcular la constante de equilibrio a la temperatura que interesa es:

$$\Delta G^0 = -4.575T \log K \quad (1)$$

El valor de la energía libre se puede determinar conociendo las energías libres estándar de formación y calculando como la suma de productos menos la suma de reactivos, respetando la estequiometría de cada reacción así:

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (2)$$

Dónde:

ΔG^0 : energía libre de Gibbs de la reacción

ν_i : Coeficiente estequiométrico

μ_i^0 : Energía libre de formación de los compuestos de la reacción

Tomando la ecuación 1, a 25°C queda entonces:

$$\Delta G^0 = -1363.35 \log K \quad (3)$$

En donde K es la constante de equilibrio y puede asociarse a las actividades de las especies

que participan en la reacción y hacerla así dependen de la actividad de los iones H⁺ y de esta manera permite obtener el pH de equilibrio para la reacción química considerada a 25°C. Para el caso de una reacción electroquímica, es decir, en la que participan además electrones,

la reacción a usar es la de Nernst y se plantea así:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (4)$$

En donde

E^0 : Potencial de equilibrio estándar de la reacción electroquímica (voltios)

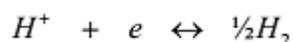
n: Número de electrones que participan en la reacción

F: Equivalente electroquímico, 96500 coulombios

ΔG^0 : Energía libre de Gibbs, se calcula en (2)

Como las tensiones absolutas o los potenciales de equilibrio de electrodos no son accesibles a la medición, pero puesto que, la tensión en los bordes de una cadena electroquímica formada por dos o más electrodos es medible, se puede entonces referenciar, todas las tensiones de electrodos con respecto a la tensión de uno de ellos elegido convencionalmente. Se ha elegido como referencia para toda temperatura de electrodo normal al hidrogeno (ENH). Lo que corresponde a un electrodo de platino, cubierto de negro de platino, continuamente en contacto con H₂ puro a una presión de 1 atm e inmerso dentro de una solución en donde los iones H⁺ tienen una actividad

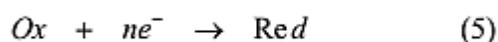
de 1 y que no contiene ninguna otra sustancia que afecte el potencial de electrodo del platino. El potencial entre este electrodo y la solución se considera nulo a toda temperatura. Las reacciones correspondientes son:



En donde $a_{H^+} = 1$; y $P_{H_2} = 1$ atm; por convención entonces $E^0 = 0$ para $\Delta G^0 = 0$

Entonces se puede saber la tensión absoluta de un electrodo referido a la tensión del electrodo de hidrogeno en las condiciones del estado estándar.

Escribiendo las reacciones electroquímicas en el sentido de la reducción se tiene:



Y la ecuación de Nernst se puede escribir

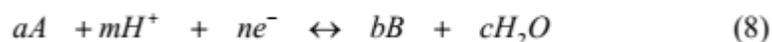
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (6)$$

En donde E corresponde a la tensión de equilibrio de la reacción electroquímica, en voltios y el término logarítmico representa el valor recíproco de la constante de reacción K, la cual se hace depender de H^+ .

La ecuación (6) puede escribirse reemplazando términos así:

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (7)$$

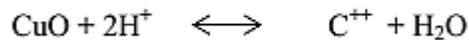
En forma general la reacción de transformación de una especie oxidada A en una especie reducida B se tiene:



Donde A y B pueden ser especies solubles o neutras o especies insolubles. Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos, podemos plantear varios casos o equilibrios así:

Primer caso: $n = m = 0$ se tiene la ecuación en la que no participan ni H^+ ni e^- , es decir son ecuaciones independientes de tensión y pH.

Segundo caso: equilibrio en donde participan cargas H^+ es decir, $n = 0$ y $m \neq 0$, es el equilibrio químico propiamente dicho y solo depende del pH. El ejemplo ilustra este equilibrio y la zona de estabilidad correspondiente:



$$\Delta G^0_T = -10,76 \text{ kcal}$$

A $25^\circ C$ y empleando la ecuación (3) se obtiene:

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{1363.35} = 7.6 = \log \frac{(Cu^{++})}{(CuO)(H^+)^2}$$

Expresando la actividad de los iones H^+ en términos de pH y considerando actividades unitarias de las demás especies involucradas en la reacción se tiene que, $pH = 3.8$.

En un diagrama de tensión- pH, la reacción de equilibrio estará representada por una línea recta vertical siendo por tanto, independiente de la tensión, en la Figura 2 así:

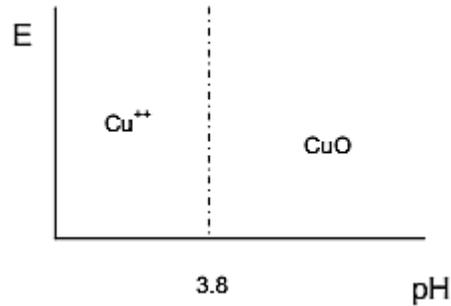
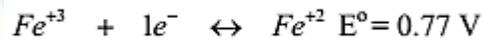


Figura 2. Equilibrio químico en función del pH

Las zonas de estabilidad del Cu^{++} y del CuO pueden deducirse a partir de la expresión de la constante de equilibrio, calculando la relación de concentraciones de las especies, para un pH dado diferente al de la condición de equilibrio.

A un $\text{pH} > 3.8$ el Cu^{++} se precipitara desde su solución como CuO , lo que obligara en los sistemas de lixiviación a mantener una cierta acidez libre mínima que evite este fenómeno.

Tercer caso: $m = 0$ y $n \neq 0$. Para este caso consideremos la reacción:



Aplicando la ecuación 7, tenemos

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \ln \frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}$$

Considerando actividades iguales tenemos que $E = E^{\circ} = 0.77 \text{ V}$, que corresponde a una línea horizontal independiente de pH, como se presenta en la figura 3, así:

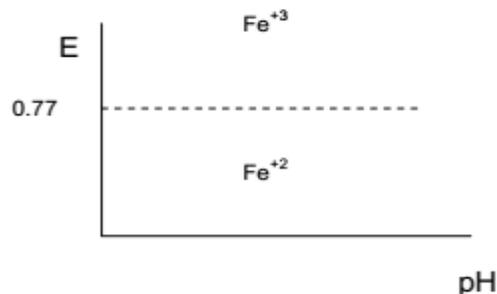
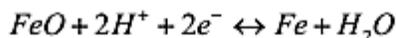


Figura 3. Equilibrio electroquímico simple

Esto indica que a valores inferiores de potencial de equilibrio termodinámico la especie estable es el ión ferroso (Fe^{+2}). De existir iones férricos tenderán a reducirse y producir hierro ferroso.

Este equilibrio se conoce como equilibrio electroquímico simple.

Cuarto caso, en donde $m \neq 0$ y $n \neq 0$, conocido como equilibrio mixto, o electroquímico, en donde entran en juego electrones y protones. Como en los casos anteriores se presentara mediante el uso de una ecuación, así:



$$\Delta G^0_T = +1.7 \text{ kcal}$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{-1.7}{2 * 23060} = -0.037V$$

$$E = -0.037 - \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{(\text{H}^+)^2} = -0.037 - \frac{0.06 * 2pH}{2} = -0.037 - 0.06pH$$

La ecuación anterior representa una línea recta con pendiente negativa e intercepto negativo sobre el eje de las y, o la tensión electroquímica en este caso.

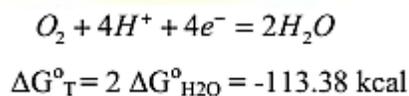
En conclusión, la representación de la variación de la tensión de equilibrio electroquímico de un elemento por los diagramas de Pourbaix, a una temperatura dada, generalmente a 25°C, presenta 3 casos fundamentales, a saber:

1. Equilibrio ácido – base puro (químico puro), pH es constante para una actividad o concentración dada, corresponde a la familia de rectas verticales.
2. Equilibrio redox puro, Eo es constante, representa la familia de rectas horizontales.
3. Equilibrio mixto, representado por la familia de rectas de pendiente $-0.059m/n$; a 25°C. si m y n están del mismo lado de la ecuación, la pendiente será negativa; si m y n están de lados contrarios en la ecuación, la pendiente será positiva.

En los diagramas de Pourbaix, se tiene que determinar los dominios de estabilidad respectivo a cada especie o compuesto. Estos dominios de estabilidad teóricos serán limitados por los equilibrios de descomposición del medio, en nuestro caso el agua.

Dominio de Estabilidad del Agua

Límite superior. El límite superior de la estabilidad del agua, está fijado por la ecuación:

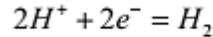


$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = \frac{113.38}{4 * 23060} = 1.229 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.06}{4} \log \frac{1}{(pO_2)} - \frac{0.06 * 4 pH}{4} = 1.229 + 0.0148 \log pO_2 - 0.06 pH$$

$$\text{Si } pO_2 = 1 \text{ atm} \rightarrow E = 1.229 - 0.06 pH$$

Límite inferior fijado por



$$\Delta G^0_T = 0 \text{ y } E^0 = 0$$

$$E = E^0 - \frac{0.06}{2} \log pH_2 - \frac{0.06 * 2 pH}{2} = -0.0295 \log pH_2 - 0.06 pH$$

$$\text{Si } pH_2 = 1 \text{ atm} \rightarrow E = -0.06 pH$$

$$\text{Si } pO_2 = 10^3 \text{ atm} \rightarrow E = 1.273 - 0.06 pH$$

$$\text{Si } pH_2 = 10^3 \text{ atm} \rightarrow E = -0.089 - 0.06 pH$$

De la ecuación anterior puede verse el poco efecto de la presión sobre la termodinámica.

En el diagrama de potencial – pH del agua, las diagonales paralelas limitan la región de pH y potencial entre los cuales el agua se mantiene como compuesto estable.

Los diagramas de Pourbaix se dividen normalmente en 4 zonas que originan soluciones en las cuales se puede disolver un mineral de la familia de los sulfuros:

- Zona oxidante ácida
- Zona reductora ácida
- Zona oxidante básica
- Zona reductora básica

Construcción de un diagrama de Pourbaix:

Para construir un diagrama de potencial (tensión) – pH es necesario contar con la siguiente información:

- Establecer la lista de todas las especies a considerar. Por ejemplo para el hierro: Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe⁺², HFeO₂⁻, Fe⁺³, FeOH⁺², Fe (OH)₂⁺ +FeO₄²⁻, H₂O.
- Investigar los valores de las energías libre estándar de cada uno de las especies involucradas.
- Establecer las reacciones entre las especies.
- Calcular los valores de ΔGo a 25°C de cada reacción.
- Calcular los valores de potencial (E) y las constantes de equilibrio a 25°C para establecer las ecuaciones de rectas que corresponden a cada reacción dentro del diagrama. Es necesarios especificar las actividades de las especies disueltas, se recomienda así: para los estudios de corrosión, 10⁻⁶M; para la lixiviación, 10⁻³M.

Cinética de la Lixiviación

En todo proceso de metalurgia extractiva, la producción y la economía del proceso están directamente ligadas a la velocidad de las reacciones químicas que interviene en él. Además, es importante interpretar la velocidad de reacción en términos de los mecanismos o de los modelos cinéticos que explican cómo tiene lugar la reacción. Esta información es importante desde el punto de vista de la ingeniería del proceso porque ella permite predecir las velocidades obtenidas cuando las condiciones de operación varían.

Contrario a la pirometalurgia donde las temperaturas son elevadas y las velocidades de reacción son altas, de forma que el equilibrio se alcanza rápidamente; en los procesos

hidrometalúrgicos se realizan bajo condiciones termodinámicamente favorables pero, las temperaturas son poco elevadas, las velocidades de reacción son bajas y las limitaciones son sobre todo de orden cinético. Es por esta razón que la velocidad de reacción toma gran importancia en estos casos.

Generalmente y como ya se ha mencionado anteriormente, las reacciones son heterogéneas, en el caso de la lixiviación se trata de reacciones de un sólido con los reactivos en solución, la velocidad de la reacción global será determinada por la velocidad de la etapa más lenta que es entonces aquella que controla la cinética global.

Las etapas a considerar son:

Transporte de los reactivos en solución hacia la interfase sólido / líquido.

Adsorción de los reactivos en la interfase.

Reacción química en la interfase

Desorción de los productos solubles que proviene de la reacción

Transporte de estos productos hacia la solución.

Eventualmente, si se forma una capa porosa de productos subproductos sólidos de la reacción, en la interfase, se deben considerar:

Difusión de reactivos a través de esta capa porosa

Difusión de productos a través de la capa porosa.

• Proceso de Difusión

Un sólido en contacto con un líquido se recubre de una capa de líquido inmóvil a través de la cual los reactivos deben difundirse antes de alcanzar la interfase. Esta capa líquida, en el caso de las soluciones acuosas, tiene un espesor de $3 \cdot 10^{-3}$ cm y es llamada la capa de Nernst.

La existencia de esta capa está ligada a:

La adhesión del líquido a la superficie

La velocidad de desplazamiento de la capa como consecuencia de la viscosidad del líquido. Ella crece de cero hasta la velocidad media del desplazamiento del líquido a una cierta distancia de la interfase.

La difusión en el caso de las soluciones se fundamenta mediante la ley de Fick, así:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

Dónde:

J = Débito de la sustancia que se difunde por unidad de tiempo en una dirección perpendicular a un plano de referencia de sección unitaria (mol/s/cm²)

C = Concentración del agente lixiviante (mol/cm³)

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = gradiente de concentración en una misma dirección.

D = coeficiente de difusión de la sustancia (cm²/s)

También la ley de Fick puede escribirse:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (10)$$

En donde:

n = número de moles de la sustancia que se difunde

t = tiempo

A = área de la sección a considerar

Combinando las reacciones (9) y (10), se obtiene la expresión general de la ley de

Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

El signo menos (-), representa la disminución de n con el tiempo t .

En la mayor parte de los sistemas encontrados en hidrometalurgia, no se comete un error si se considera a D como constante e independiente de la concentración. Para las soluciones acuosas, a 25°C , $D = 0.3 \cdot 10^{-5}$ a $3.5 \cdot 10^{-5}$ (cm^2/s).

Consideremos una reacción sólido / líquido y el sólido tiene una superficie que es plana, como se indica en la Figura 4, así.

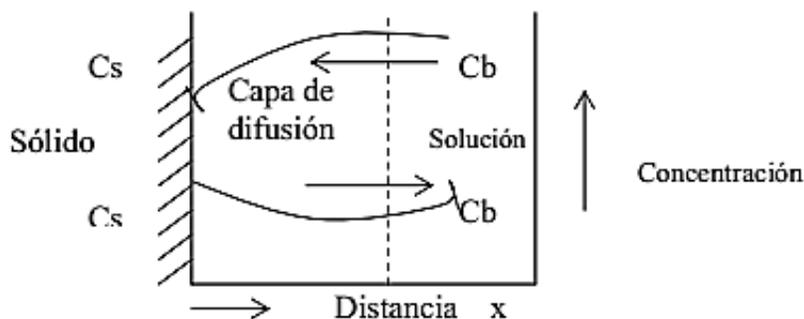


Figura 4. Difusión en una superficie plana

El gradiente de concentración se escribe:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_b - C_s}{\Delta x} = -\frac{J}{D}$$

Si x se cuenta como positiva a partir de la superficie del sólido hacia la solución, la difusión se hace en la dirección de la superficie. Normalmente, Δx , toma un valor medio determinado por las condiciones de agitación. Si la velocidad de agitación aumenta entonces Δx tiende a δ . La velocidad de la reacción, si la velocidad en la interfase es más rápida que la difusión de reactivos en la interfase, está determinada por:

$$\frac{D}{\Delta x} A(C_b - C_s) \text{ y en este caso } C_s \text{ es nulo, por lo tanto la velocidad es } nKAC, \text{ en donde } K = \frac{D}{\delta}$$

Esto significa que $-\frac{dC}{dt} = KC$ y al integrar entre C y C_0 (concentración inicial para $t=0$) se obtiene $\ln \frac{C_0}{C} = Kt$

En un diagrama ($t, \log C$), se obtiene una línea recta con una pendiente igual a $-\frac{2.303}{K}$.

A menudo es posible eliminar la variable “agitación”, si se adopta una velocidad de agitación suficientemente elevada. De todas maneras, esto podría asegurar que la difusión sea eliminada como etapa controlante de la cinética de reacción. Si la velocidad de agitación aumenta, entonces Δx tiende a δ y la difusión a través de la capa límite mínima puede todavía controlar la cinética, pero en este caso es necesario medir la energía de activación puesto que para un proceso difusional está es baja (2 a 5 kcal/mol).

Para medir esta energía de activación recurrimos a la ecuación de Arrhenius así:

$$K = \gamma e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

En donde K = constante de velocidad específica

γ = factor de frecuencia

ΔE = energía de activación.

Tomando logaritmo a ambos lados de la ecuación de Arrhenius se tiene:

$$\ln K = \frac{-\Delta E}{RT} + \ln \gamma$$

$$\log K = \log \gamma - \frac{\Delta E}{2.303RT}$$

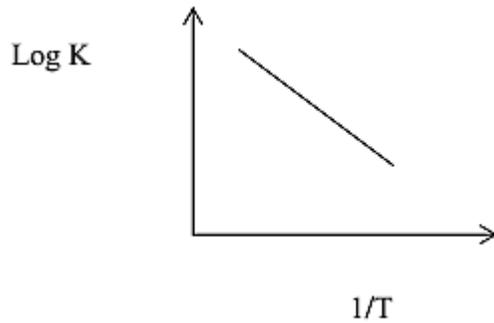
Si se consideran 2 valores de temperatura (T_1 y T_2) se puede calcular directamente el

ΔE si

Se conocen los valores de K para las dos temperaturas, así:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta E}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right);$$

La ecuación de una línea recta cuya pendiente negativa es $-\Delta E/2.303R$



En un proceso controlado por difusión en lixiviación, la agitación aumenta la velocidad de disolución; mientras que si es controlado químicamente, la agitación no tiene ningún efecto.

Una lixiviación controlada por difusión es poco sensible a la temperatura, contrario a un proceso controlado químicamente. En efecto el coeficiente de difusión, D , es función lineal de T , así si D crece si T crece. Mientras que la constante de velocidad química, como lo acabamos de ver en la ecuación de Arrhenius, depende exponencialmente de T , con valores elevados de la energía de activación entre 10 a 20 kcal/mol.

Una lixiviación controlada por difusión puede volverse un proceso controlado químicamente cuando se aumenta la concentración de los reactivos en la fase líquida.

- Geometría de la Interfase

En lixiviación como hay transferencia de masa de una fase a la otra a través de una interfase, la velocidad de la reacción debe depender de la superficie de esta interfase, entre más área, mayor es la velocidad de reacción. Es por esto que las partículas finas sólidas se lixivian más rápido que las gruesas.

Pero, la forma del sólido tiene también una gran influencia sobre la velocidad de la reacción.

Muestras laminadas, tales como placas o discos donde una sola de las tres dimensiones x,y,z, es pequeña, presentan una mínima variación de la superficie en el proceso de lixiviación

Mientras que para partículas o granos de tendencia esférica, donde x,y,z son semejantes, presentan una gran variación de la superficie de la interfase dado que la velocidad de reacción es idéntica en todas direcciones.

Para el caso de una esfera, la velocidad de lixiviación se escribe así:

$$\frac{dn}{dt} = -KAC = -4\pi r^2 KC \quad (12)$$

Dónde:

n = es el número de moles del sólido que permanecen intactas a un tiempo t.

r = radio de la partícula esférica

C = Concentración del reactivo en la solución.

Pero $n = 4\pi r^3 / (3V)$ y V= volumen molar; entonces derivando a n y llevando esta derivada a la ecuación se obtiene:

$$\frac{dr}{dt} = -VKC \quad (13)$$

Si r_0 es el radio inicial de la partícula esférica a un $t=0$, podemos definir a

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (14)$$

Derivando a (14) con respecto al tiempo se obtiene que.

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3} * \frac{dr}{dt} \quad (15)$$

Combinando las ecuaciones (15), (14) y (13) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3VKC}{r_0} * (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (16)$$

Para $t=0$ y $\alpha=0$, e integrando a (16) para c constante, se obtiene:

$$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{VKCt}{r_0} \quad (17)$$

Esta ecuación al graficar $(1-(1-\alpha)^{1/3})$ en función de t , se debe tener una línea recta de pendiente VKC/r_0 . Si la difusión a través de la capa límite es el proceso que controla la velocidad de lixiviación, entonces la ecuación (12) se convierte en:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 \frac{D}{\sigma\delta} * C \quad (18)$$

En dónde.

σ = factor estequiométrico (número de moles de la especie que se difunde por mol de metal puesto en solución) y la ecuación (17) se convierte en:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{VDCt}{\delta\sigma_0}$$

Si productos sólidos porosos se forman en la superficie de la reacción, la difusión a través de esta capa de productos de reacción puede llegar a controlar la cinética global de la lixiviación, este caso es muy frecuente en la práctica, ver Figura 5

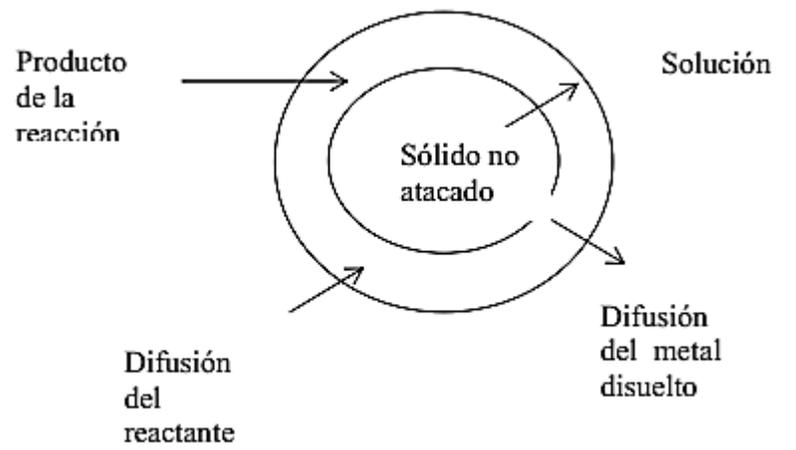


Figura 5. Modelo del núcleo recesivo con subproductos

Consideremos el caso de una partícula esférica:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 \frac{D}{\sigma} * \frac{dC}{dr} \quad (19)$$

Integrando (19), asumiendo condiciones de equilibrio para todos los valores de r entre r y r₀, se obtiene:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi DCr r_0}{\sigma(r_0 - r)} \quad (20)$$

La concentración en la interfase es $\ll C$ y considerando el valor de n y α descritos anteriormente se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{VDCr_0}{\sigma r_0^2} * \frac{(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} \quad (21)$$

Para $t = 0$ y $\alpha = 0$, al integrar a la ecuación (21) se obtiene, para c constante la ecuación.

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2VDC}{\sigma r_0^2} t \quad (22)$$

Esta ecuación ha sido encontrada aplicable a la lixiviación de calcopirita finamente molida en presencia de sulfato férrico a 90°C , en la que efectivamente se forma una capa de azufre nativo adherido a la superficie de la calcopirita.

Se supuso que la concentración permanece constante, esta hipótesis se verifica si las concentraciones y los volúmenes de la solución son suficientemente elevados como para considerar que la solución no tiene un decrecimiento durante el proceso del agente lixivante. (C., Gaviria; B., Restrepo; R., Bustamante R., 2018), (HABASHI, 1993), (Lobo, 1997)

HIDROMETALURGIA DE LOS METALES PRECIOSOS (Azañero Ortiz, 2001) El proceso de lixiviación empleando cianuro como agente lixivante, se ha constitutivo como la práctica universal para la extracción de los metales preciosos, desde que J.S. MacArthur y los hermanos R. y W. Forrest, patentaron la técnica en el año de 1889. El proceso consiste en la disolución selectiva de los metales preciosos

en soluciones de cianuro alcalino, para posteriormente precipitarlos a su estado puro, mediante las técnicas físico químicas como la cementación, electrólisis, etc.

Por esto se puede decir que el desarrollo de la hidrometalurgia moderna, se atribuye a la aplicación de la cianuración para el tratamiento de minerales auroargentíferos. La principal desventaja de la cianuración, la constituye la elevada toxicidad de las soluciones cuando generan desprendimiento de ácido cianhídrico como consecuencia de la hidrólisis del cianuro.

El tratamiento en menas auríferas con bajas concentraciones de cianuro, es ampliamente aplicado puesto que ofrece bajos costos y disoluciones más selectivas.

La concentración mínima de cianuro debe vigilarse permanentemente mediante el control del mismo. El proceso de cianuración reemplazó el método de clorinación; la producción mundial de oro se duplicó en la segunda década del siglo XX, cuando se inició la práctica industrial.

REACCIONES PROPUESTAS PARA LA DISOLUCION DE LOS METALES PRECIOSOS

Con anterioridad a la práctica industrial de la cianuración, diferentes investigadores han tratado de explicar el mecanismo de disolución de los metales preciosos. La Tabla 3, presenta las ecuaciones más reconocidas, sus autores y el año en que fueron propuestas, estas ecuaciones se presentan para el oro, pero similarmente el estudiante puede asumirlas para la plata.

Con la determinación de la energía libre, se establecen las constantes de equilibrio para las diferentes reacciones propuestas obteniéndose proceso viable

termodinámicamente, para las ecuaciones de Elsner, con un valor de $K \approx 10^{66}$, para la ecuación de Bodlander en su primera etapa $K \approx 10^{16}$ y para la segunda etapa $K = 10^{50}$; mientras que para la ecuación de Janin $K \approx 10^{-10}$ lo que indica la no viabilidad de esta propuesta.

Habashi demostró la naturaleza electroquímica del proceso y estableció que la disolución de los metales preciosos en ausencia del oxígeno, es un proceso lento debido a la ocurrencia del peróxido de hidrógeno puesto que este, oxida el ión cianuro al ión cianato el cual, no actúa sobre los metales preciosos.

MODELOS CINETICOS (Levenspiel, 2004)

Desde finales del siglo XIX, la lixiviación con cianuro se introdujo como un proceso industrial para la extracción de oro, entonces la química de la disolución se investiga considerablemente.

Estudios recientes establecieron la estequiometría y la termodinámica de esta reacción, e investigaron los efectos de la concentración de cianuro, oxígeno, temperatura, tamaño de partícula y el método de cianuración, en la variación de la velocidad de reacción.

Sin embargo, muchos de estos estudios son contradictorios en sus conclusiones acerca del mecanismo de disolución. Estudios experimentales han mostrado que la disolución del oro es controlada por difusión tanto del oxígeno disuelto como de los iones cianuros a través de la capa límite de la interfase sólido-líquido; normalmente la velocidad de disolución crece con la concentración de oxígeno y la intensidad de la

agitación. Sin embargo, cuando ambos parámetros alcanzan ciertos niveles, el oro podría pasivarse y la velocidad de disolución podría decrecer.

AÑO	AUTOR (ES)	REACCIÓN PROPUESTA
1846	Elsner	$4\text{Au} + 8 \text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 4 \text{NaOH}$
1888	Janin	$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
1896	Bodlander	$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
1896	Christy	$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH}$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CN})_2 + 2\text{NaOH}$ $2\text{Au} + 2 \text{NaCN} + (\text{CN})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2$
1934	Boonstra	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2(\text{OH})^-$ Reacción catódica $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2(\text{OH})^-$ o de reducción
1934	Barky y Col.	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{e}^-$ Reacción anódica o de oxidación $\text{Au} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{AuCN}^-$ $\text{AuCN}^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-$
1934	Habashi	$\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -66382 \text{ cal para } \text{Au}(\text{CN})_2$
1967	Habashi	$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

Tabla 3: Reacciones propuestas para la disolución del ión

Así mismo, a bajas concentraciones de cianuro, como se explicó anteriormente, la presión del oxígeno no tiene efecto sobre la velocidad de disolución del oro, mientras que a altas concentraciones de cianuro, donde la reacción no es controlada por el cianuro, la velocidad de reacción es controlada por la presión de oxígeno.

Habashi formulo en 1967 un modelo que describe la velocidad de disolución de acuerdo a la siguiente reacción:

$$-\frac{d[Au]}{dt} = \frac{2A \cdot D_{\text{CN}^-} \cdot D_{\text{O}_2} \cdot [\text{CN}^-] \cdot [\text{O}_2]}{\partial \{D_{\text{CN}^-} \cdot [\text{CN}^-] + 4D_{\text{O}_2} [\text{O}_2]\}} \quad \left[\frac{\text{g} \cdot \text{equivalent}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right]$$

Donde A es el área superficial de la partícula de oro en cm², [CN⁻] y [O₂] son las concentraciones de cianuro y oxígeno disuelto en moles/min. D_{CN⁻} y D_{O₂} son los

coeficientes de difusión del Ion cianuro y del oxígeno disuelto; δ es el espesor de la capa límite el cual depende de la intensidad y método de agitación, normalmente varía entre 2 y $9 \cdot 10^{-3}$ cm.

Un paso significativo en la comprensión de la disolución de oro lo hicieron Kudryk y Kellogg, quienes demostraron que esta reacción es un proceso de corrosión electroquímico.

Ellos determinaron las curvas de polarización del cátodo y de ánodo, y usaron estas curvas para encontrar los efectos de la concentración de oxígeno y cianuro en la velocidad de reacción.

Varios estudios de la disolución del ánodo de oro se ha publicado desde el trabajo de Kudryk y Kellogg. Estos estudios han sido revisados por Nicol. En contraste a los resultados de Kudryk y Kellogg cuya curva de polarización del ánodo se describe por una mezcla de control reacción-difusión, estudios subsecuentes han identificado la formación de diferentes películas que pasivan la superficie del electrodo de oro. Estas películas pasivantes son asociadas con picos del ánodo que ocurren en los potenciales de - 0.4 V, 0.3V y 0.6 V. Los picos a los 0.3 y 0.6 V son asociados con la formación de películas del óxido, y Cathro y Koch han sostenido que la pasivación en la región del pico a los -0.4 V se asocia con la formación de una monocapa de AuCN adsorbido en la superficie.

En contraste con el número grande de investigaciones de la química de la disolución de oro, no existen muchos estudios de los modelos de lixiviación de los minerales de oro, e incluso se han desarrollado pocas expresiones de la velocidad de lixiviación de menas auríferas, específicas.

Brittan argumenta, como modelo, que los tratamientos cinéticos de la lixiviación se limitan a describir las reacciones de lixiviación que involucran menas de bajo tenor, y que la representación rigurosa de todos los factores que controlan la velocidad de reacción podrían ser imprácticos para minerales reales. Él propone por consiguiente, un modelo de energía de activación variable en la cual todos los efectos de la velocidad límite sean agrupados junto con la barrera de energía de Arrhenius. Cuando ocurre la reacción, el material más reactivo disuelve primero, dejando el material menos reactivo. Esto se describe por incremento en la energía de activación durante el curso de la reacción. Su expresión para la lixiviación de oro es:

$$-\frac{d[Au]}{dt} = ([Au] - [Au]^*)e^{\{b_1([Au] - [Au]^*) - b_2\}}$$

Donde [Au] representa la concentración de oro no disuelto o que permanece en el mineral; [Au]* representa la concentración de oro refractario el cual no ha sido liberado y además es insoluble a las soluciones de cianuro; b1 y b2 son constantes. Brittan, reporta buenos resultados con esta expresión para algunas menas típicas de oro.

Nicol et Al., desarrollaron una expresión para la lixiviación de oro como la parte de un programa para modelar los circuitos de adsorción multietapas en procesos carbón-en-pulpa y carbón-en-lixiviación. Propusieron una ecuación empírica, derivada de la experiencia con menas de Sur África, que tiene la siguiente forma:

$$- \frac{d[Au]}{dt} = k_p ([Au] - [Au]^*)^2$$

La expresión representa buenos resultados para la lixiviación de menas de alto tenor y colas de bajo contenido de valiosos. Se destacó que la constante k_p , puede tener un valor medio de 0.7 h⁻¹ para una mena no probada.

McLaughlin y Agar aceptaron el modelo de Nicol et Al, pero sugieren que el orden de la reacción debe ser 1. Este modelo sigue la siguiente expresión:

$$- \frac{d[Au]}{dt} = k_p ([Au] - [Au]^*)$$

Todas estas expresiones corresponden a una cinética homogénea. Pero la lixiviación es una reacción heterogénea en la cual, se incluyen la disminución del área superficial como proceso.

Es esencial tener un control las concentraciones de cianuro y oxígeno durante el curso de la prueba para obtener datos experimentales confiables.

MODELO MATEMATICO DE LA LIXIVIACION DEL ORO

Puesto que la velocidad de reacción es función del área superficial, el balance de masa para la lixiviación del oro en un reactor batch estaría dado por: (Daniel Florencio Lovera Dávila*, Rosa Coronado Falcón, Sixto Vidal Aramburu*, , 2003).

$$\frac{dN_{Au}}{dt} = -r_{Au}A$$

Donde N_{Au} representa el número de moles de las partículas de oro como sólido, en el reactor, r_{Au} representa el consumo de oro por la reacción de lixiviación en unidades de moles/m²s y A representa el área superficial disponible, en m².

Para desarrollar este modelo es necesario conocer los valores de r_{Au} de A . Estas expresiones se obtienen de los mecanismos electroquímicos de la lixiviación del oro y del modelo del núcleo recesivo con superficie de pasivación.

El mecanismo electroquímico de la lixiviación del oro está representado por dos semireacciones, anódica y catódica, tal como se presentó en la figura 6.

Asumiendo que la reacción es de orden uno, la densidad de corriente anódica estaría dada por

$$i_a = k_a [CN^-] e^{(\alpha_a E_H F / RT)}$$

Donde α_a es el coeficiente de transferencia de carga y tiene un valor de 0.5; E_H es la diferencia de potencial a través del espesor de la fase metal-solución; R es la constante de los gases, T es la temperatura y K_a es la constante. Zurrilla et Al, demostraron que la densidad de corriente debida a la reducción del oxígeno, reacción catódica, es de primer orden y está dada por:

$$i_c = k_c [O_2] e^{-(1-\alpha_c)E_H F / RT}$$

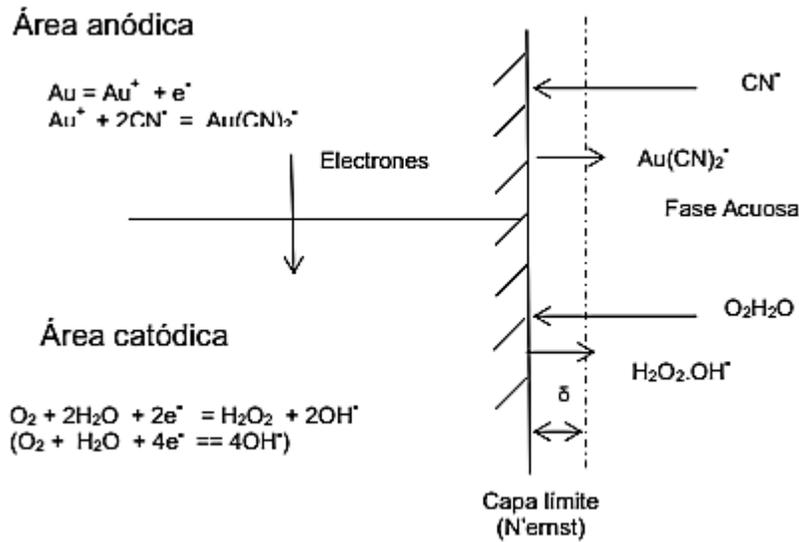


Figura 6. Esquema de la disolución de oro en cianuro

Donde el valor de α_c es de 0.5. Debido a que no hay acumulación de carga durante la lixiviación entonces:

$$i_a = i_c$$

Al sustituir estos valores en la igualdad se obtiene la expresión para el potencial mixto de la superficie del oro durante la reacción así:

$$E_H = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{k_c [O_2]}{k_a [CN^-]} \right)$$

La densidad de corriente para la semireacción anódica es directamente proporcional al consumo de cianuro según la ley de Faraday, así:

$$r_{Au} = \frac{i_a}{F} = \frac{1}{F} (k_a [CN^-])^{0.5} (k_c [O_2])^{0.5}$$

Esta ecuación es de orden 0.5 en las concentraciones de cianuro y oxígeno y se asume que en la derivación de la expresión de velocidad, las velocidades de las semireacciones anódica - catódica son controladas por la velocidad de la semireacción electroquímica y no por las etapas difusionales mencionada anteriormente. Es posible extender esta expresión para considerar las etapas de transporte y difusión si fuera necesario.

La pasivación de la superficie del oro sucede, bien sea por productos intermedios de la reacción anódica tales como AuCN; el cual se obtiene por la cristalización del compuesto intermedio adsorbido AuCN_{ads}, como por venenos tales como los iones azufre de la degradación de los sulfuros. Una representación del área superficial total, en un balance másico de la película sobre la superficie del oro se expresa como sigue:

$$\frac{dfA}{dt} = k_2(1 - f)A - k_{-2}fA$$

Donde k_2 y k_{-2} son constantes, f representa la fracción de área que es cubierta por la película pasivante y A representa el área total. Es posible asumir que no hay película de pasivación sobre la superficie del oro al comienzo de la lixiviación; por lo tanto, $f=0$ cuando $t=0$.

Si se asume que las partículas de oro puedan ser libres, de forma y tamaño regular como es usual en las reacciones sólido-fluido es fácil mostrar que, el modelo del núcleo recesivo para partículas que mantienen su aspecto inicial en el desarrollo de la reacción, son descritas por las mismas ecuaciones que para partículas esféricas. Por esta razón asumiremos las partículas como tales. La medida de la distribución de

tamaños con exactitud es difícil y normalmente representan distribuciones unimodales y tiene menores medias y varianzas que los minerales molidos. A menos que la distribución de tamaño tenga más de un modo, se podría decir que ésta no tiene ningún efecto en las curvas de disolución. Tendido en cuenta esto, el balance de masa en el reactor batch sin la formación de capas pasivas sobre la superficie del oro es:

$$\frac{dN_{Au}}{dt} = -r_{Au}(11 - f)A$$

El cambio en el número de moles de oro sólido se relaciona con el cambio en el tamaño de la partícula de oro. Según Levenspiel, para partículas esféricas de oro con radio r se obtiene:

$$dN_{Au} = 4\pi r^2 \rho_{Au} dr$$

$$A = 4\pi r^2 \quad \text{y} \quad x = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$$

Donde ρ_{Au} es la densidad molar del oro, X es el avance de la reacción y R es el radio inicial de la partícula.

Sustituyendo estas relaciones y la ecuación de r_{Au} en la 1ª ecuación, reordenando términos,

la lixiviación del oro en el reactor batch se describe como:

$$\frac{dx}{dt} = k_s(1 - x)^{2/3}(1 - f)$$

Donde $k_s = 3(k_a k_c [CN^-][O_2])^{0.5} / \rho_{Au} R F$. Para las condiciones iniciales $X=0$ cuando $t=0$.

Sustituyendo la ecuación (14) y (15) en la ecuación (12), se obtiene la siguiente

expresión

que describe la fracción de la superficie que es cubierta por la capa pasiva

$$\frac{df}{dt} = k_2(1-f) - k_{-2}f + \frac{2}{3}k_1f(1-f)(1-X)^{-1/2}$$

Para la condición inicial $f=0$ cuando $t=0$.

Además, la disolución del oro es descrita por la solución simultánea de las últimas dos ecuaciones.

MECANISMO DE LA CIANURACION

El proceso de disolución de los metales preciosos, involucra reacciones heterogéneas en la

Interfase sólido líquido. Las etapas que se anuncian a continuación, describen aproximadamente el mecanismo de la cianuración:

- Generación de la pulpa, mineral + agua, absorción de oxígeno en la solución, disolución del cianuro en solución.
- Difusión del oxígeno y el cianuro disuelto en la capa límite (Capa de Nernst)
Adsorción del cianuro y oxígeno en la superficie del sólido.
- Reacción electroquímica
- Desorción del complejo auro o argento cianuro de la superficie del sólido.
- Transporte de los productos y homogenización de la solución.

El proceso de cianuración es afectado por un gran número de parámetros, como se mencionó anteriormente; a continuación se describe el efecto de algunos de ellos.

EFFECTO DEL OXIGENO

La importancia del oxígeno en el proceso nunca debe ser desestimada, la cantidad de oxígeno disuelto en el cianuro, está asociada a los siguientes parámetros:

- El tipo y la intensidad de agitación
- La temperatura de la solución
- La altitud
- La concentración de cianuro.

La Figura 7, presenta la velocidad de disolución de la plata a diferentes presiones de oxígeno y diferentes [NaCN], a 25°C.

A bajas concentraciones de cianuro, la presión del oxígeno, no afecta significativamente, la disolución, mientras que, a altas concentraciones donde la velocidad de disolución se hace independiente de la concentración del solvente, la velocidad de la reacción es dependiente de la presión de oxígeno. Cuando se incrementa el porcentaje de sólidos en la pulpa decrece la concentración o residencia del oxígeno, al igual que cuando se disminuye el tamaño de grano de la partícula mineral. En general puede decirse que a un incremento en la concentración de oxígeno, deberá corresponder un incremento en la velocidad de extracción y en la recuperación de metales preciosos, dado que este, actuara destruyendo cianicidas.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE CIANURO

La presencia del cianuro libre, retarda la disolución en el caso que se dé un alto consumo de cianuro debido a: La formación de complejos cianurados, la reducción de un sulfuro auroso insoluble sobre la superficie del oro, la deposición de peróxidos, la aparición de cianuros insolubles, la absorción sobre la ganga especialmente de cuarzo y aluminosilicatos, la presencia de zantatos en el mineral flotado que forma una capa fina de zantato aurico insoluble que evita la disolución de oro, la degradación del cianuro por hidrólisis, el cual depende de la cantidad de álcali libre; y por último, las concentraciones bajísimas de cianuro menores a 0.001 % que no disuelven oro.

En el caso de partículas independientes de oro, el estado estándar y a la temperatura de 25°C, de acuerdo a la ecuación de los gases, 8.2 mg/l de oxígeno se disuelven en agua, equivalentes a $0.256 \cdot 10^{-3}$ moles/l, de acuerdo con la estequiometría de la reacción de Habashi, esto representa 0.0502 g/l de NaCN; es decir, que concentraciones mayores a 0.0502 g/l de NaCN, no afectan la disolución del oro, puesto que esta viene regulada por la concentración del oxígeno en el medio

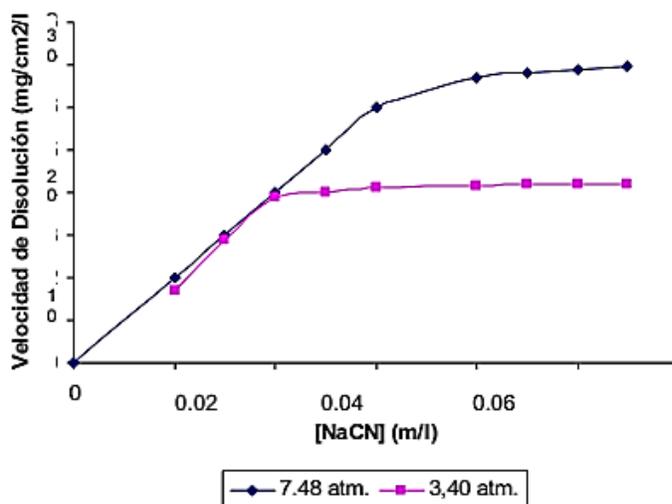


Figura 7. Velocidad de disolución de agua a diferentes presiones de oxígeno y diferentes [NaCN].

EFEECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA

El tamaño de partícula es determinante en el tiempo de lixiviación, a mayor diámetro mayor será el tiempo del proceso. Las partículas de oro libre con granulometrías cercanas a la malla 325, aproximadamente 45 μm , requieren no menos de 13 horas para disolverse; mientras que partículas de malla 100, aproximadamente 150 μm , requieren aproximadamente, 44 horas, esto de acuerdo a los datos reportados por Barsky, el cual demostró que la velocidad de disolución es del orden de 3.36 $\mu\text{m}/\text{h}$, asumiendo el grano de oro como una partícula tridimensionalmente similar. Si la asociación es con plata metálica es mayor el tiempo. Cuando el oro grueso libre se presenta en los minerales, la práctica ideal es separarlo por métodos gravimétricos, previamente a la etapa hidrometalúrgica.

EFEECTO DEL Eh y el Ph

Es extremadamente importante el pH, para mantener el equilibrio de la reacción de disolución del cianuro, entre el cianuro libre y el ácido cianhídrico. Debido a la elevada presión de vapor del ácido cianhídrico a 25°C, se volatiliza con facilidad en la superficie de las soluciones, ocasionando pérdidas importantes de cianuro en solución, con los respectivos problemas ambientales y de salud. La figura 8, representa el diagrama Eh – pH de estabilidad para el sistema $\text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$; puede verse que las reacciones oxidación del cianuro libre a cianato, los cuales no disuelven el oro, deberían ser espontáneas. Sin embargo en la práctica esto no ocurre

y es necesario acudir a un oxidante de mayor fuerza como el O_3 , el H_2O_2 y el $HClO$, para descomponer o degradar el cianuro.

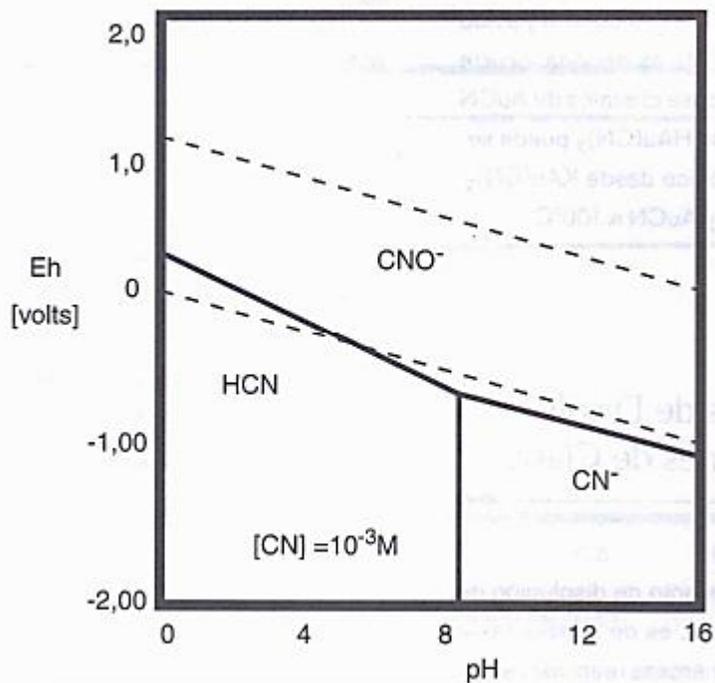


Figura 8. Diagrama Eh- pH para el sistema $CN^- - H_2O$

La Figura 9, representa el diagrama Eh – pH para el oro y los complejos aurocianuros, en las diferentes etapas del proceso extractivo, es decir en lixiviación y en recuperación.

También se aprecian la estabilidad de fases, para la ocurrencia de otras disoluciones de oro.

Efecto de la Alcalinidad Sobre la Disolución de Oro

- Evita pérdidas de cianuro por hidrólisis.
- Evita pérdida de cianuro por acción del dióxido de carbono del aire

- Descompone los bicarbonatos en el agua antes de ser usados en cianuración.
- Neutraliza los compuestos ácidos contenidos en el mineral
- Neutraliza los contenidos en el agua, sales ferrosas y férricas etc.
- Ayuda en la sedimentación de partículas finas.
- Mejora la extracción cuando se trata minerales conteniendo por ejemplo telururos.

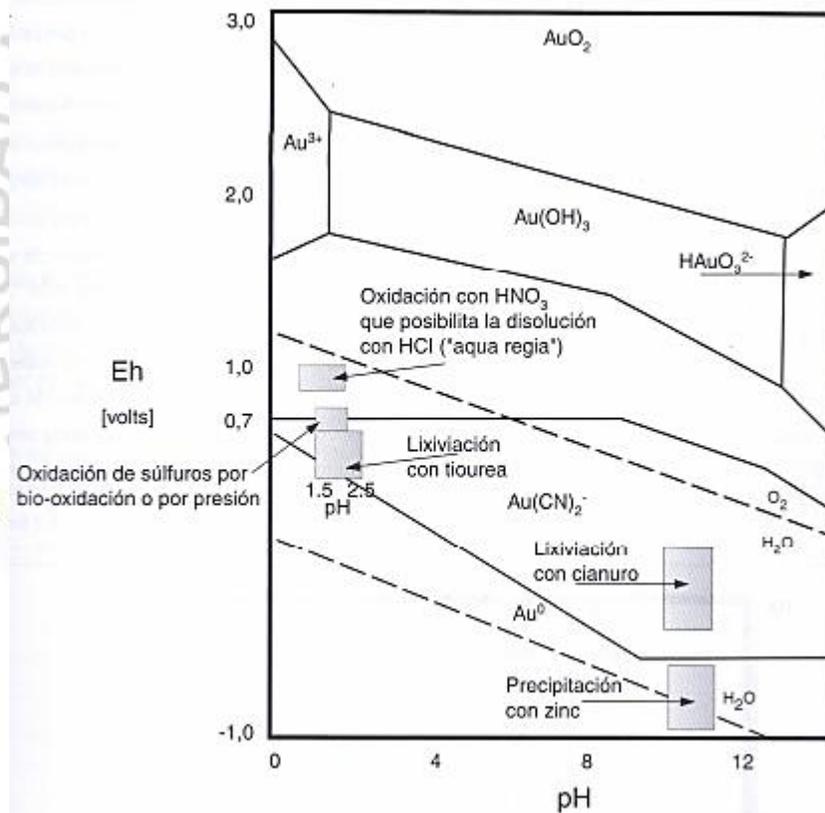


Figura 9. Diagrama Eh-pH para el sistema oro y aurocianuros

EL CONCEPTO DE REFRACTARIEDAD

La refractariedad ha sido asociada a bajos niveles de extracción del oro principalmente, por su alto valor comercial; se puede decir, que en una mena, un

mineral refractario es aquel que no permite la extracción del elemento valioso cualquiera que este sea, utilizando los procesos metalúrgicos clásicos. En general, un mineral aurífero es refractario cuanto más bajo ($< 80\%$) sea el porcentaje del elemento valioso extraído.

Buscando optimizar la extracción de los valiosos, se han desarrollado métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, tendientes a disminuir el efecto refractario de algunos minerales.

TIPOS DE REFRACTARIEDAD

Con el descubrimiento de nuevas menas fuente de valiosos, empezaron a encontrarse diferentes minerales refractarios, por lo que fue necesario clasificar por tipos esta refractariedad, teniendo en cuenta la naturaleza físico-química de este fenómeno.

Asociados a los minerales auríferos podemos encontrar los siguientes tipos de refractariedad:

En los depósitos minerales el oro se puede encontrar como: oro nativo, oro aleado, oro en compuestos u oro invisible. De acuerdo a la forma en que el oro se presenta y a los elementos o compuestos con los que se asocia, la refractariedad de los minerales puede ser clasificada como química o física.

La refractariedad química está determinada por tres condiciones:

Teluros de oro insolubles.

- Presencia de minerales que puedan descomponerse y reaccionar con cianuro (minerales cianicidas).

- Presencia de minerales que consuman oxígeno.

En la refractariedad física se pueden distinguir cinco condiciones:

- (R1) Minerales que contengan oro fino encapsulado o unido a una matriz de: carbón, pirita, arsenopirita ó sílice.
- (R2) Minerales que contengan el oro aleado con: Sb (AuSb₂ - Auroestibina) ó Pb.
- (R3) Minerales que contengan el oro recubierto con películas finas de óxidos de hierro, cloruro de plata, compuestos de antimonio, manganeso ó plomo; bien sea desde la mena o en su tratamiento.
- (R4) Minerales con contenidos de materiales adsorbentes (materia carbonosa y/o arcillas) que sustraen el oro de la solución rica.
- (R5) Minerales que presenten especies que estén en transformación, como los sulfuros los cuales podrían descomponerse y formar cianidas, tiosulfitos, arsenitos y/o iones ferrosos todos estos consumidores de oxígeno.

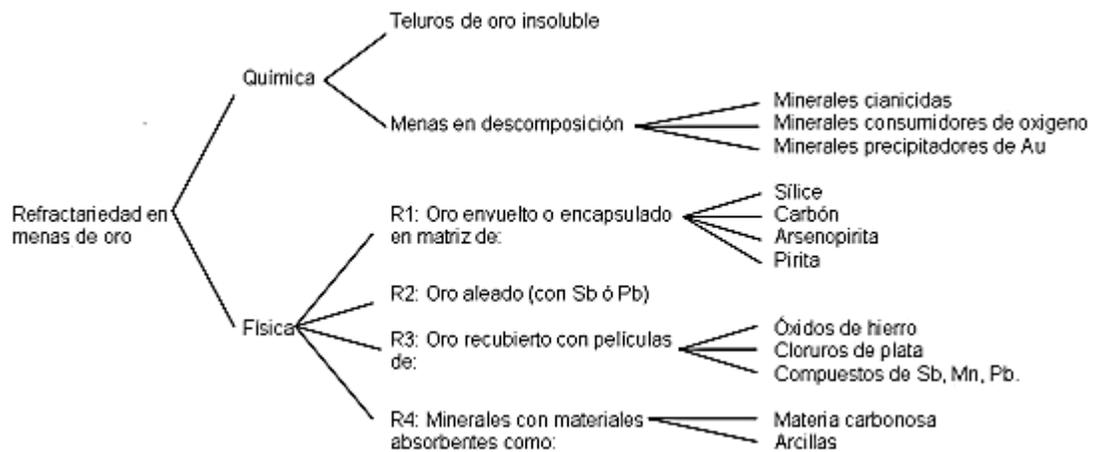


Figura 10. Clasificación de la refractariedad en menas de oro

De acuerdo con el estudio mineralógico, en los minerales auríferos refractarios objeto de este estudio la presencia del oro está asociada a los sulfuros y arseniuros bien por oclusión o por asociación. De esta forma se puede intuir que los tipos de refractariedad física presentes son R1, R3, y /o R5; así como la presencia de minerales cianicidas en el caso de la refractariedad química.

CARACTERISTICA DE LOS MINERALES PROBLEMA

Teniendo en cuenta la caracterización mineralógica y los antecedentes geológicos de los minerales metálicos, se pueden identificar la refractariedad ocasionada por algunos de ellos así:

- Minerales de arsénico y antimonio. En la naturaleza es frecuente encontrar minerales de arsénico y antimonio en forma de sulfuros, siendo el más común la arsenopirita y en menor proporción la estibina. Estos sulfuros ofrecen dificultades al proceso de lixiviación directa para la extracción de los metales preciosos e incluso imposibilidad de tratamiento, aún, estando el valioso libre, algunos de dichos sulfuros se disuelven en mayor o menor proporción en soluciones alcalinas cianuradas. Al parecer la extracción de oro en estos minerales es función de la cantidad de sulfuro disuelto y el pH, a mayor cantidad de sulfuro disuelto se disminuye más el ataque de los iones CN^- y el oxígeno, trayendo como consecuencia una menor extracción de oro.

Algunos compuestos de arsénico no son solubles en las soluciones de cianuro, sin embargo, durante la etapa de precipitación del oro con cinc o aluminio, forman

arseniuros venenosos (AsH_3) con el hidrógeno liberado. La arsenopirita puede formar arseniatos alcalinos cuando se pone en contacto con hidróxido de calcio en presencia de aire, esta reacción es fuerte consumidora de oxígeno y causa un efecto nocivo en la velocidad de disolución de valiosos.

La recomendación para los minerales que contengan arsenopirita es descomponerla en una etapa previa a la lixiviación, bien sea con el uso de tostación oxidante, oxidación química ó biológica.

- **Minerales de Hierro.** Los minerales de hierro suelen ser frecuentes en las menas tratadas por cianuración; aparte de ellos, existe la posibilidad de que cierta cantidad de hierro pase a formar parte de la mena en los procesos de reducción del tamaño (trituration y molienda).

La mayoría de los sulfuros de hierro no son atacados por las soluciones de cianuro o ácido sulfúrico. Así por ejemplo, los minerales oxidados tales como hematita, goethita, magnetita, siderita y silicatos de hierro, permanecen prácticamente inalterables en condiciones normales.

Los sulfuros de hierro se descomponen en las soluciones de cianuro o ácido sulfúrico, dependiendo del tipo de sulfuro, tamaño de partícula y condiciones de la solución, es decir, de los parámetros generales que favorecen la cianuración. Los principales sulfuros de hierro consumidores de cianuro son la pirita (FeS_2), la marcasita y la pirrotina (FeS).

Pirita (FeS_2). En el proceso de cianuración, la acción de la cal y la aireación la descomponen para formar sulfuros solubles, tiosulfatos y cantidades menores de azufre elemental. El oxígeno no disuelto reacciona con los sulfuros solubles para producir iones tiosulfatos y sulfuros, lo que contribuye al agotamiento del oxígeno. La formación de tiocianato es posible gracias a la reacción del ion sulfuro liberado que reacciona con el cianuro y el oxígeno, además de retrasar la extracción de los valiosos.

Pirrotina. La pirrotina es mucho más reactiva que la pirita y se descompone fácilmente en presencia de agua y oxígeno. En soluciones alcalinas forma hidróxido ferroso y luego de oxidarse forma el hidróxido férrico. La pirrotina tiene un átomo de azufre débilmente unido el cual reacciona rápidamente con el cianuro formando el ion tiocianato de sodio y sulfuro ferroso que reacciona con el cianuro para formar ferrocianuros. Como se puede ver la pirrotina no solo es cianicida sino que además, consume el oxígeno de la solución retardando la disolución de los valiosos.

- Minerales de Cobre. Cuando el objetivo es extraer el oro de una mena, el cobre presente se convierte en un elemento altamente refractario; los minerales de cobre se disuelven en cianuro formando compuestos de cobre-cianuro $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, siendo el segundo el más común; bastan cantidades del orden de 0.05 a 0.10% de cobre en la mena para afectar los resultados de la cianuración. Aparte del exceso en el consumo de cianuro los complejos cobre-cianuro formados afectan indirectamente la disolución del oro y el posterior estado de precipitación con polvo de cinc. El cobre también se precipita originando

trastornos en el proceso de fusión posterior. Los minerales oxidados de cobre (azurita, malaquita y cuprita), la calcocina y bornita (sulfuros más fácilmente oxidables) y el cobre metal, son prácticamente solubles en condiciones normales de cianuración, lo suficiente como para causar un exceso de consumo de cianuro y contaminar las disoluciones con arsénico y antimonio. La calcopirita y la crisocola son los minerales de cobre menos solubles.

Se han seguido varios métodos para eliminar el cobre antes de la cianuración entre los que se destacan tratamiento con ácido sulfuroso o sulfúrico, cuprocianuro potásico; amoniaco, etc., entre otros.

Calcopirita. . Cuando se lixivia cobre, el azufre presente en la calcopirita obstaculiza la disolución de valioso creando una capa sobre la partícula que por tensión superficial obstaculiza el proceso de lixiviación.

PRETRATAMIENTOS

Las menas que presentan refractariedad deben ser tratadas antes de llevarse a un proceso de lixiviación convencional, con el fin de eliminar o mitigar el efecto negativo que producen las especies antes mencionadas.

En el ámbito mundial se han y están desarrollando alternativas tecnológicas para el tratamiento de las menas refractarias.

La escogencia de uno u otro proceso depende de diferentes factores entre los cuáles se puede mencionar.

La caracterización de las menas refractarias varía ampliamente, por tanto, es importante conocer las características químicas, físicas y mineralógicas de cada mena para definir qué proceso es el más apropiado.

El impacto ambiental producido por los diferentes pretratamientos debe ser tenido en cuenta, aspectos tales como las emisiones gaseosas y/o compuestos que van a parar a las fuentes de agua pueden restringir ciertas alternativas.

Los niveles de extracción y recuperación de los valiosos después de cada uno de los procesos de tratamiento aplicados.

Los subproductos potenciales obtenidos en cada uno de los tratamientos metalúrgicos, ejemplos: compuestos de cobre, trióxidos de arsénicos, trióxidos de antimonio, ácido sulfúrico, etc.

Los riesgos tecnológicos operacionales.

Los costos de capital y operación. Estos varían considerablemente de un proceso a otro.

Los pretratamientos se dividen en Hidro y Pirometalúrgicos: Pretratamientos pirometalúrgicos. El proceso fundamental es la tostación tiene como objetivo la liberación de cualquier partícula de oro encapsulada o atrapada

en sulfuros, arsenopiritas o carbón, así como también la destrucción de la materia carbonosa y cualquier posible cianicida.

El fin principal de un proceso de tostación de sulfuros, es formar un tostado de alta porosidad que permita la exposición del valioso que viene finamente diseminado dentro de la matriz de las partículas exponiéndolo al agente lixivante en la posterior etapa de extracción.

En general la tostación tienen como ventaja ser eficaz en su propósito: la separación valiosos – materiales refractarios, pero tienen como desventajas, tener costos operacionales altos y presentarse fusión de los minerales lo que genera un reencapsulamiento del oro (Ej. Hematita).

Pretratamientos Hidrometalúrgicos. Dentro de estos se tienen:

Oxidación con Permanganato de Potasio. El objetivo fundamental de este pretratamiento es atacar la matriz de los sulfuros constitutivos del mineral para volver pasivos los iones sulfuros, oxidándolos y evitando así el consumo del agente lixivante y oxígeno en la posterior etapa de cianuración.

Se busca la oxidación de pirrotina, piritita y calcopirita para que los iones sulfuros entren en solución como sulfatos no solubles. Esto puede lograrse mediante el aumento de presión y temperatura o con la adición de reactivos como el permanganato de potasio (KMnO_4) que es un compuesto inorgánico.

Todos los sulfuros son susceptibles de oxidarse en cualquier condición ambiental donde esté presente el oxígeno. Cuando las partículas de mineral en la pulpa entran en contacto con el KMnO_4 ocurre una oxidación de los sulfuros. En soluciones neutras o ligeramente alcalinas la descomposición es tan lenta que no puede medirse, se debe tener en cuenta que la descomposición es catalizada por la luz, por esto las soluciones deben conservarse en envases oscuros.

Este pretratamiento presenta buenos resultados cuando se cumplen las condiciones de presión, temperatura y aislamiento de las soluciones, tiene como desventaja que los tiempos para la oxidación de los sulfuros son relativamente largos comparados con otros pretratamientos.

Oxidación o disolución química con sulfuros y/o hidróxidos alcalinos. Cuando los metales preciosos están altamente asociados a sulfuros metaloides como son los sulfuros de arsénico, sulfuros de antimonio o sulfuros de mercurio presentan dificultades para su extracción mediante cianuración convencional ya que son altos consumidores de oxígeno y con soluciones alcalinas forman componentes que inhiben la disolución de los preciosos. Además, estos minerales por lo general, cubren superficialmente las partículas de oro impidiendo el contacto del metal con la solución cianurada.

En el caso de los sulfuros de antimonio, al ponerse estos en solución alcalina concentrada y en presencia de aire se forman arsenitos alcalinos, favoreciendo el posterior proceso de extracción del valioso.

- Con los sulfuros de antimonio se tiene que al estar presente en la solución con hidróxidos alcalinos, el sulfuro de antimonio es disuelto formando una variedad de compuestos químicos entre los que se destacan antimonitos $S_2O_3^-$, sulfatos $SO_4^{=}$, carbonatos CO_3^- , ácido sulfhídrico o compuestos sulfhídricos HS^- . Existe la posibilidad de formación de un anión complejo de fórmula general $Sb_nS_{3n}^{3n-}$, que es indicativo de una buena disolución de los sulfuros.
- Oxidación con peróxido de hidrógeno. En algunas menas con sulfuros tales como la pirrotina (FeS) y la pirita, se puede emplear el peróxido de hidrógeno H_2O_2 para la oxidación previa de algunos de estos sulfuros. Estos minerales auríferos refractarios son atacados en la superficie desprendiendo iones sulfuros (S^{2-}) y liberando consecuentemente las partículas de valiosos.
- El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es también empleado como un eficiente asistente en el proceso de cianuración, su empleo adecuado acelera significativamente la cinética de disolución de los valiosos, comparativamente con la tecnología estándar que emplea el aire comprimido u oxígeno como oxidante. La optimización de la cinética de extracción lleva a un incremento en la recuperación y por tanto, una reducción apreciable en el tiempo de residencia. Además, minimiza el consumo y previene pérdidas de cianuro para un menor tiempo de lixiviación, previene pérdidas de cianuro por volatilización del nocivo HCN y pasiva los sulfuros minerales cianicidas.
- Este método es eficiente en las menas que tengan las características para su aplicación, además de lo expuesto anteriormente otra cualidad de este reactivo es su poder oxidante en las sustancias tóxicas nocivas, razón por la cual es usado para mitigar el efecto de las colas y efluentes de los procesos de cianuración.

- El ácido nítrico en el proceso NITROX. Consiste en el uso de ácido nítrico HNO_3 para la oxidación de los sulfuros y arsenosulfuros minerales, es un proceso de oxidación química que utiliza el poder de oxidación fuerte del ácido nítrico para transformar sulfuros en iones férricos, iones sulfato e iones arsenatos.
- Por razones económicas y del medio ambiente el monóxido de nitrógeno (NO) generado debe ser colectado y re-oxidado, por esto el uso de este proceso debe estar acompañado de la construcción de una planta de ácido nítrico en la cual el (NO) generado se colecte y se oxide, para reutilizarlo en el pretratamiento; debe evitarse la formación de dióxido de nitrógeno (NO_2) ya que este no se puede descargar en la atmósfera y no puede ser reciclado para su reutilización, se sabe que a concentraciones mayores a 20% de HNO_3 en la solución se comienza a producir como producto de las reacciones el nocivo gas. Para disminuir los consumos de HNO_3 se puede adicionar ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) para convertir los nitratos en sulfatos.
- Es posible lixiviar y regenerar el ácido en el mismo recipiente, por inyección de oxígeno, así el consumo de ácido disminuye. Es preferible, sin embargo, conducir la lixiviación de manera que se produzca NO y se re-circule ya que de lo contrario se puede favorecer la formación de NO_2
- Una gran cantidad de estudios han sido desarrollados utilizando ácido nítrico para extraer una variedad de metales como cobre, uranio, níquel, cobalto y plata. Todos ellos involucran solubilizar el elemento de interés y separarlo subsecuentemente de los otros elementos que fueron solubilizados. El tratamiento con ácido nítrico de menas y concentrados de oro difiere en que el oro no es solubilizado, sino que permanece con los otros insolubles.

- El proceso Nitrox es un una tecnología limpia, pero es cuestionable el hecho de que una planta química que hace ácido nítrico de óxido a partir de óxido nitroso pueda ser operada en una planta minera, esto debido a los problemas de corrosión que tienen los óxidos nitrosos y a las condiciones en las que se realiza la minería, sobre todo en este país.
- Oxidación Biológica ó Biolixiviación. El uso de microorganismos como extractores de metales a partir de minerales, se remonta a comienzos de los años 50's. En 1954, se describieron experimentos en los cuales las bacterias acidófilas del genero Thiobacillus, aisladas de las aguas de la mina Bingham Canyon (Estados Unidos), oxidaban la pirita y el sulfuro de cobre.
- El proceso se debe a la catálisis que ciertos microorganismos ejercen durante la disolución de ciertas menas minerales como azufre y arsénico, el microorganismo utiliza el mineral como combustible tomando electrones para sus propios propósitos de su supervivencia; realiza un trabajo útil, liberando metales y calor, sin necesidad de un suministro externo de energía.
- La bacteria ataca y oxida el mineral, utilizando la energía de oxidación para mantenimiento y crecimiento del proceso, no es necesario suministrar alta energía de activación; cuando la bacteria permanece cerca de la superficie del sólido se produce la siguiente reacción:



- Donde el Ion S^{2-} liberado a partir del sulfuro metálico (MS), lo captura el sistema enzimático de la bacteria y lo oxida a sulfato, como consecuencia de esta oxidación metabólica del sulfuro, la reacción se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la descomposición del sulfuro sólido. En teoría este proceso de oxidación podría continuar hasta que todo el sustrato se hubiera convertido en producto, sin embargo, la acumulación de productos alcanza un nivel tóxico para el microorganismo de tal manera que no es posible alcanzar una conversión total del sulfuro inicial.
- Dentro de las ventajas de este método se tienen el poco consumo energético, poca contaminación, bajos costos de operación, posibilidad de tratar menas que no son tratables por procesos piro e hidrometalúrgicos convencionales; las principales desventajas son la baja velocidad de reacción y soluciones demasiado diluidas para obtener los valiosos a partir de estas.

RECUPERACION DE LOS METALES PRECIOSOS

Cuando se termina el proceso en su etapa extractiva, la solución cargada es separada del sólido lixiviado o agotado, este último debe ser bien lavado para evitar pérdidas en la recuperación. Normalmente en plantas se dispone de una serie de espesadores en serie que garantizan el lavado de los sólidos y la máxima recuperación de la solución cargada. La solución cargada es almacenada para recuperar los valiosos. Esta recuperación puede hacerse por varios métodos así:

- Cementación con cinc, en el proceso conocido con el nombre de Merrill Crowe
- Recuperación con la adsorción sobre carbón activado.

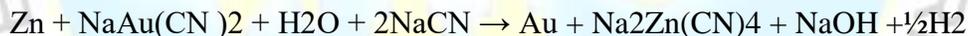
- Electrodeposición

El primer método será estudiado en el desarrollo de esta asignatura, para trabajos prácticos de laboratorio.

La cementación con cinc, consiste en 4 etapas básicas:

- Clarificación de la solución cargada, conocida también como prenatante.
- Desaireación
- Adición de cinc en polvo y sales de plomo
- Recuperación del precipitado Zn-Au

La reacción que explica el proceso es la siguiente:



La solución se bombea a través de un filtro con el objeto de retirar cualquier contaminación, luego en desaireada mediante el vacío que ejecuta la bomba, pues así como el oxígeno es un reactivo en la etapa extractiva, este mismo elemento se convierte en un problema en la etapa de recuperación puesto que puede pasivar la superficie del cinc e inhibir la precipitación. Cinc en polvo es adicionado a la solución desaireada y esta solución es filtrada a través de filtros prensa, para separar el cemento Au-Zn de la solución. El método de recuperación sobre carbón activado requiere de un carbón activado poroso con grandes propiedades adsorbentes. En este

caso el complejo de oro cianurado es adsorbido por el carbón, el oro se recupera de la solución en las siguientes etapas:

- Carga del carbón con el complejo aurífero.
- Elusión o despojamiento del carbón cargado
- Regeneración del carbón
- Producción de oro por electrodeposición o cementación electrolítica de la solución eluida.

El sistema de carbón activado puede emplearse así:

- Carbón en Pulpa (CIP) en este caso el carbón activado es mezclado con la pulpa lixiviada y allí adsorbe el valioso.
- Carbón en Lixiviación (CIL) el carbón acompaña a la pulpa en la etapa extractiva
- Carbón en Columnas (CIC) el carbón granulado es empacado en columnas y adsorbe el oro de la solución clarificada cuando esta pasa a través de la columna.

Métodos para la Degradación del Cianuro.

El principal objetivo en una campaña de degradación de cianuro en efluentes industriales es disminuir la concentración de cianuro libre a niveles asimilables para los seres vivos. Para ello, se han empleado varios métodos que en general se pueden clasificar en:

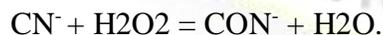
- Degradación natural
- Degradación por recuperación del cianuro

- Degradación por precipitación.
- Degradación por conversión a formas menos tóxicas.
- Degradación por oxidación

El estudiante podrá tener una primera aproximación a través de los métodos de destrucción del cianuro que se describen a continuación.

Oxidación con Peróxido de Hidrogeno

Se han desarrollado dos procesos los cuales utilizan el peróxido de hidrogeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos de cianuro. El primer proceso conocido como proceso Kastone fue originalmente propuesto por la Dupont, 1974 y por Mathre y Devries, 1981. Este proceso utiliza una solución de peróxido de hidrogeno al 41% con unos pocos mg/l de formaldehído y cobre. El segundo proceso fue desarrollado por Degussa Corporation, empleando una solución de peróxido de hidrogeno y sulfato de cobre en varias concentraciones, aunque es común no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados, la reacción fundamental es:



Oxidación por Clorinación Alcalina

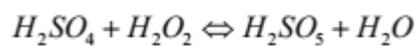
La clorinación alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro débiles bajo condiciones

alcalinas (pH = 10.5- 11.5). El cloro se suministra en forma líquida o gaseosa o bien, como hipoclorito de sodio en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en soluciones concentradas previamente a usarse en el proceso de oxidación. El cloro o el hipoclorito pueden también generarse in situ electrolíticamente.

Oxidación con Ácido Peroximonosulfúrico.

El peróxido de ácido sulfúrico H₂SO₅ es conocido como Ácido de Caro pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834 – 1910) quien fue el primero que lo preparó en 1898.

El Ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Este es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el H₂SO₄ y el H₂O₂; de la cual, resulta una solución clara e incolora de una sola consistencia cuyas propiedades físicas se presentan en la Tabla 11. Debido a su inestabilidad, el Ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:



Ácido de Caro	Propiedades Físicas
Punto de fusión	-30.1 °C
Punto de congelamiento	-22.1 F
Punto de ebullición	< 281°C (537 F)
Estado físico	claro, incoloro, aceitoso
Olor	Fuerte
Solubilidad en agua	100%
pH	<1
Densidad	1.7 g/mL a 25°C

Tabla 4: Propiedades físicas del ácido de Caro

El Ácido de Caro degrada fácilmente los cianuros WAD y los cianuros libres que provienen de las colas de las plantas en los procesos de extracción de la minería del oro debido a que estos disocian fácilmente a pH 9; este pH resulta porque la adición del Ácido de Caro a las colas disminuye el pH de los valores normales de estos (los cuales varían entre 10.5 y 11.5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración)

CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN DE ORO DE UN MINERAL CON ALTO CONTENIDO DE HIERRO UTILIZANDO EL SISTEMA DE TIOSULFATO DE SODIO (LÓPEZ TRUJILLO, 2013)

Se han estudiado diferentes sistemas Lixiviantes para oro, tales como el tiosulfato, la Tiourea y los halogenuros, sin embargo el sistema que presenta mejores perspectivas

tanto del punto de vista técnico como económico y ambiental es el sistema lixivante de tiosulfato. Específicamente se ha propuesto el sistema tiosulfato para los siguientes casos:

1.- Minerales de oro que contienen especies de cobre solubles en cianuro. En estos casos si se utiliza el proceso de cianuración el consumo de cianuro será muy alto y las especies de cobre-cianuro que se forman complicarán la eficiencia del proceso adsorbiéndose en el carbón activado cuando se recuperan los metales por adsorción en carbón activado, o precipitando con el zinc cuando se utiliza el proceso. (Muir, D.M., Aylmore M.G., 2004.)

2.- Minerales que contienen materia orgánica. En estos casos si se utiliza cianuro el complejo aurocianuro se absorberá en el material carbonáceo y no podrá ser recuperado.

3.- Minerales que contienen cianicidas. Específicamente se ha encontrado que los materiales que generan iones sulfuro o los que consumen el oxígeno disuelto de la solución provocan que la cinética de la disolución de oro por cianuro sea más lenta, y en algunos casos llegue a detenerse.

Se sabe que desde hace varias décadas la pequeña minería en el estado de Zacatecas ha utilizado el sistema de tiosulfato para la extracción de oro de concentrados y de residuos de anteriores procesos de recuperación de metales preciosos; sin embargo el poco entendimiento del proceso y el casi nulo control en las variables de operación

hacen que las eficiencias con las que están trabajando sean muy bajas, así como las recuperaciones obtenidas.

El sistema lixivante de tiosulfato tiene una química compleja. Existen numerosas publicaciones referentes al sistema tiosulfato en las que se sugieren mecanismos de acción del sistema.

Se ha propuesto el uso del cobre para catalizar la disolución de los metales preciosos, y diferentes especies complejantes para mantener el cobre en la solución (Feng y col., 2010). En este trabajo se estudiará el sistema tiosulfato-cobre-amoniaco-EDTA. Se variarán las concentraciones de cada una de las especies y se analizarán los resultados en función de la extracción de oro.

Se describe a continuación un procedimiento para la lixiviación del oro contenido en el mineral utilizando el sistema tiosulfato se realizaron bajo las siguientes condiciones constantes:

Temperatura de 25°C, la que se mantenía utilizando un baño térmico, 400 rpm de agitación mecánica, pH en un rango de 10.2 -10.3 controlado con hidróxido de amonio, 0.2 M de concentración de tiosulfato de sodio y 0.05 M de cobre, adicionado como sulfato cúprico. Las variables que se estudiaron fueron las siguientes: la concentración de EDTA y la densidad de la pulpa, analizando su efecto sobre el porcentaje de la recuperación de oro.

Es importante la manera de preparar la solución lixivante; el procedimiento utilizado

es el siguiente: en un vaso de precipitado de 500 mL se disuelve el EDTA con aproximadamente 300 mL de agua destilada y una vez disuelto se le agrega el sulfato cúprico hasta su total disolución; por otra parte en otro vaso de precipitado se disuelve el tiosulfato en otros 300 mL de agua aproximadamente y una vez que ambas soluciones contenidas en los dos vasos estén totalmente disueltas se le agrega pequeñas cantidades de hidróxido de amonio hasta un pH de 9.2 se vierten en un mismo vaso de precipitados o directamente al matraz del volumen de la solución que se desea preparar y se ajusta a un rango de pH de 10.2 a 10.3.

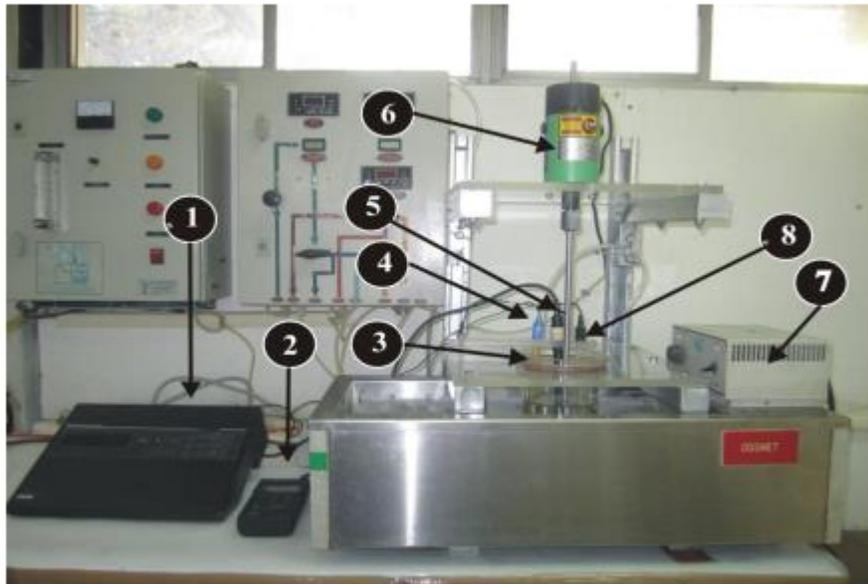


Figura 11. Sistema experimental para las pruebas de lixiviación, donde: 1) Medidor de pH, temperatura y potencial redox, 2) Medidor de oxígeno disuelto, 3) Reactor de vidrio, 4) Electrodo de pH-temperatura, 5) Electrodo de oxígeno disuelto, 6) Agitador mecánico, 7) Baño térmico y 8) Electrodo de platino para potencial redox.

Una vez preparada la solución inmediatamente se vierte la solución al reactor y se agrega la cantidad de mineral para empezar la lixiviación. La duración de la lixiviación fue de 6 horas, tomándose muestras para análisis químico cada media hora durante las primeras dos horas, y cada hora durante todo el experimento. El reactor se dejó decantar antes de tomar cada muestra (25 ml), y el volumen de solución tomado con cada muestra se repuso con agua destilada para mantener constante la densidad de la pulpa. Se analizó el oro y el hierro por absorción atómica.

En los experimentos de lixiviación se evaluaron los siguientes parámetros:

1. Efecto de la concentración de EDTA. Se estudiaron cuatro concentraciones: 0, 0.055, 0.025 ó 0.008 M EDTA.
2. Efecto de la densidad de pulpa. Se utilizaron 7.5, 15 y 30 g de mineral para 1.5 l de solución.
3. Se empleó el modelo del núcleo decreciente para estudiar la cinética de lixiviación.

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL EDTA EN LA VELOCIDAD DE EXTRACCIÓN DE ORO

Como se mencionó anteriormente uno de los objetivos principales de esta investigación, fue investigar el efecto de las diferentes variables de solución en la velocidad de extracción de oro, empleando el sistema de tiosulfato de cobre amoniacal. Para ello primero se procedió a realizar un experimento de lixiviación

usando las condiciones normales de la solución lixivante de tiosulfato (0.2 M tiosulfato, 0.025 M EDTA, 0.05 M sulfato cúprico, ajustada a pH 10.2 con amoníaco) reportada por Alonso y col. (2009), sólo que en este caso en particular se utilizó el mineral con alto contenido de hierro descrito en la parte experimental.

La Figura 12, muestra la curva de extracción de oro vs tiempo para este experimento.

En ésta se puede observar que en la primera media hora de lixiviación, se pudo extraer el 10% del oro, posteriormente la disolución del oro continúa paulatinamente hasta alcanzar un 25% de extracción en 6 h.

Estas bajas recuperaciones hicieron pensar que para este mineral en particular era necesario variar las diferentes concentraciones de las especies en la solución. El primer parámetro que se varió fue la concentración del EDTA, así pues se procedió a aumentar la concentración del EDTA a 0.055 M. En la misma Figura 12, se puede observar que la velocidad de extracción del oro se ve afectada considerablemente. De manera particular, se aprecia que en la primera media hora se extrae solamente el 6% del oro, posterior a este tiempo ya no existe más disolución del oro durante 6 h, esto es indicativo de que el proceso se pasiva en estas condiciones. De acuerdo, con trabajo experimental hecho en nuestro laboratorio, una de las razones por la que se pudiera estar disminuyendo considerablemente la velocidad de extracción del oro, se debe a que el EDTA en concentraciones altas disminuye la capacidad oxidante de la solución. Sin embargo, llama la atención la pasivación del proceso, esto sugiere que además de la disminución en la capacidad oxidante de la solución, otro fenómeno debe estar ocurriendo simultáneamente en la superficie de la partícula mineral.

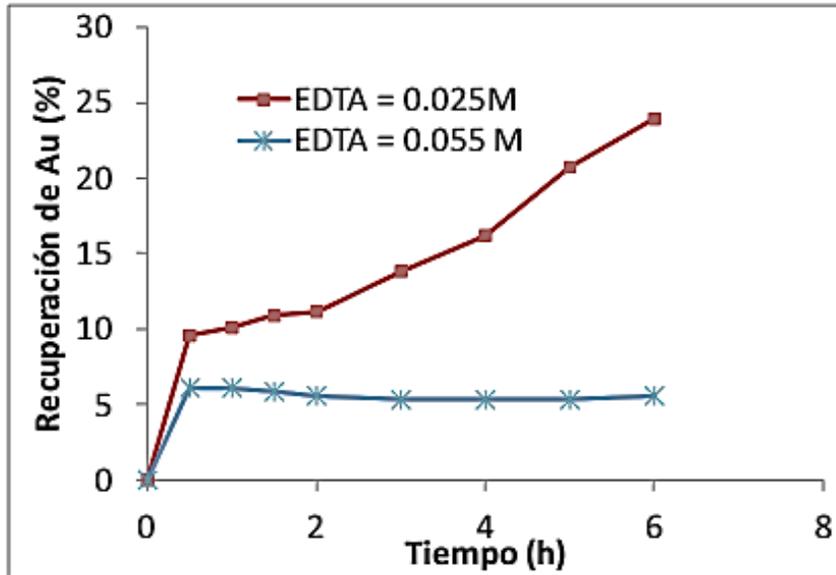


Figura 12. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 g mineral empleando diferentes concentraciones de EDTA y 0.2M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

Con el fin de entender que podría estar pasando en el sistema, se realizaron más experimentos de lixiviación, sólo que en esta ocasión se varió nuevamente la concentración del EDTA a valores menores de 0.025 M. En la Figura 13, se muestran las curvas de extracción de oro vs tiempo para tres concentraciones de EDTA (0, 0.008 y 0.025 M), de esta figura es evidente que al disminuir la concentración de EDTA, se tiene un aumento en la cinética de extracción del oro en las primeras dos horas. Es decir, para la concentración de 0.008 M EDTA se tiene la mayor velocidad de disolución en las primeras horas, alcanzando una recuperación del 15%, mientras que en las condiciones normales de lixiviación empleando 0.025 M EDTA se obtiene

un 11%. Por otro lado, en el caso particular de la lixiviación sin EDTA, se aprecia que la velocidad de extracción es la más baja de todas. Esto se puede asociar a la inestabilidad de la solución sin EDTA. Es decir, al eliminar el EDTA, el cual estabiliza al cobre en solución, se tiene la precipitación de óxidos de cobre, por ende no sería benéfico para una operación de lixiviación a escala industrial. De ahí la necesidad de emplear estabilizadores de cobre eficientes.

Es interesante notar que con tan solo 0.008 M EDTA se puede catalizar el proceso de lixiviación, nuevamente esto se asocia a que en estas condiciones el potencial oxidante de la solución se incrementa. Sin embargo, aún no se tiene claro el porqué de las bajas recuperaciones.

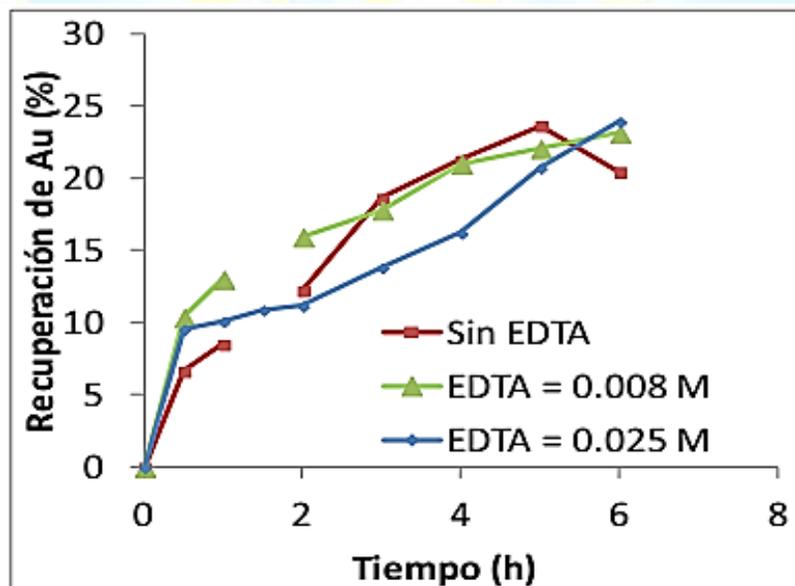


Figura 13. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 g mineral empleando concentraciones de EDTA menores a 0.025M y 0.2M de

tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE MINERAL EN LA VELOCIDAD DE EXTRACCIÓN DE ORO

Así pues, otra de las variables estudiadas fue el efecto de la cantidad de mineral en la velocidad de extracción del oro. En la Figura 14 se muestran las curvas de disolución del oro vs tiempo para dos cantidades de mineral (7.5 y 30 g), empleando una solución lixivante de tiosulfato de cobre amoniacal con 0.055 M EDTA. En esta se puede observar que para la condición de 30 g, la velocidad de extracción es más lenta que la de 7.5 g de mineral. De manera particular, en el caso de los 30 g se alcanzan recuperaciones alrededor del 20% en 6 h. Sin embargo, al disminuir la cantidad de mineral a 7.5 g, se aprecia que se disuelve prácticamente el 50% del oro en media hora. Desde el punto de vista práctico el hecho de disminuir la densidad de pulpa no sería

benéfico para la rentabilidad del proceso. Empero, desde la perspectiva científica, esto sugiere que existe alguna especie en el mineral que es la responsable de pasivar al proceso. Esto quiere decir que al introducir más cantidad de este mineral al reactor, esa especie pasivante está en mayor proporción en el sistema y por consecuencia limita al proceso.

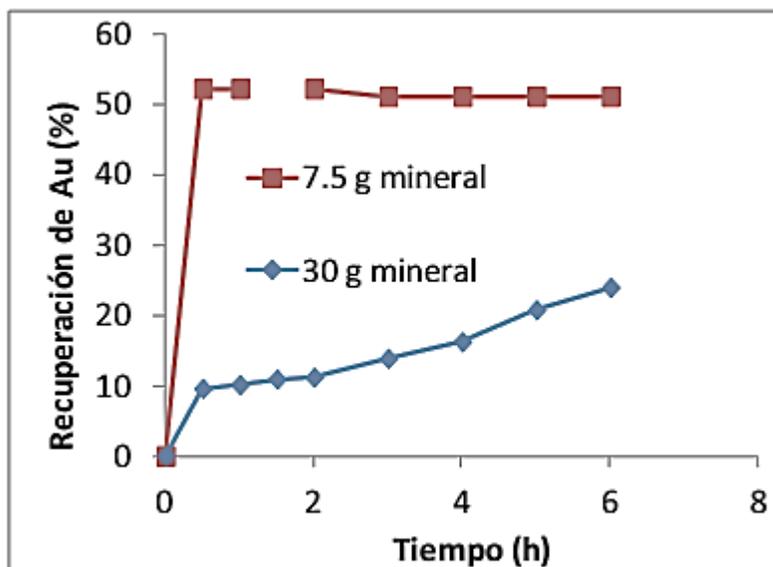


Figura 14. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 y 7.5 g de mineral empleando una solución lixivante de 0.055M EDTA, 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

Por otra parte, en la Figura 15 se muestran las recuperaciones de oro vs tiempo para otras dos cantidades de mineral (7.284 y 15 g) empleando la solución lixivante de tiosulfato normal con 0.025M EDTA. De manera análoga a la figura anterior, la disminución de la cantidad de mineral favorece la velocidad de extracción del oro. De hecho para el caso con 15 g se obtiene un 40% de extracción del oro en 6 h mientras que con 7.284 g se alcanza el 100% alrededor de 5 h. De alguna manera en esta condición de mineral y solución lixivante, el fenómeno pasivante se ve disminuido. Sin embargo no se tiene claro todavía el por qué.

Como se mencionó anteriormente, probablemente alguna especie presente en el mineral es la responsable de pasivar al proceso. Cabe señalar que este mineral contiene altas cantidades de hierro en su matriz. Esto nos hizo pensar que posiblemente el hierro podría estar inhibiendo la disolución del oro.

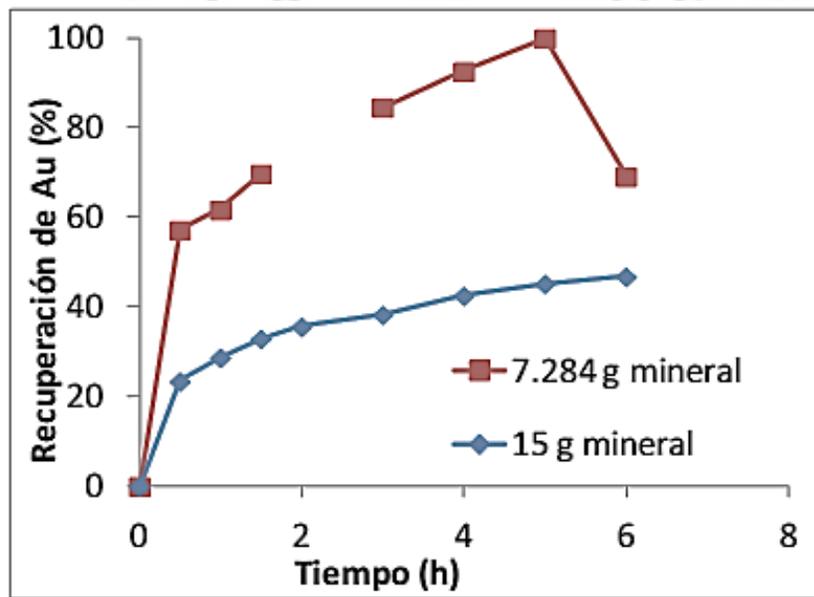


Figura 15. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 15 y 7.284 g de mineral empleando una solución lixivante de 0.025 M EDTA, 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

EL PAPEL DEL HIERRO EN LA LIXIVIACIÓN DEL ORO

En la Figura 16, se presenta la cantidad de hierro extraída vs tiempo durante el proceso de lixiviación de oro mostrado en la Figura 2. Es evidente que la concentración de EDTA en la solución lixivante, afecta la cinética de extracción del

hierro. Para el caso de 0.055 M EDTA se extrajeron 14 mg de hierro en solución durante las primeras 2 h. Mientras que para la concentración de 0.025 M EDTA sólo se extraen 5 mg en el mismo tiempo de procesamiento. Es curioso, observar que en el escenario con más hierro extraído, la velocidad de disolución del oro disminuye (ver Figura 12). Por otro lado, al existir una menor cantidad de hierro en solución favorece la cinética de disolución del oro. Esto sugiere que el hierro juega un papel crucial en el proceso. De tal forma que éste podría estar afectando a la cinética en dos posibles alternativas: la primera, el hierro en solución podría estar presente en estado de oxidación 3, el cual es una especie altamente oxidante. Por lo tanto, esta especie llevaría a cabo la destrucción oxidativa del tiosulfato, y por tanto al disminuir la concentración del tiosulfato se vería disminuida la velocidad de disolución del oro. La segunda alternativa, está asociada a la posible formación de óxidos de hierro en la superficie de la partícula mineral, esto representaría una barrera física para que se efectúe el contacto íntimo de los reactantes con los sitios de oro en el mineral.

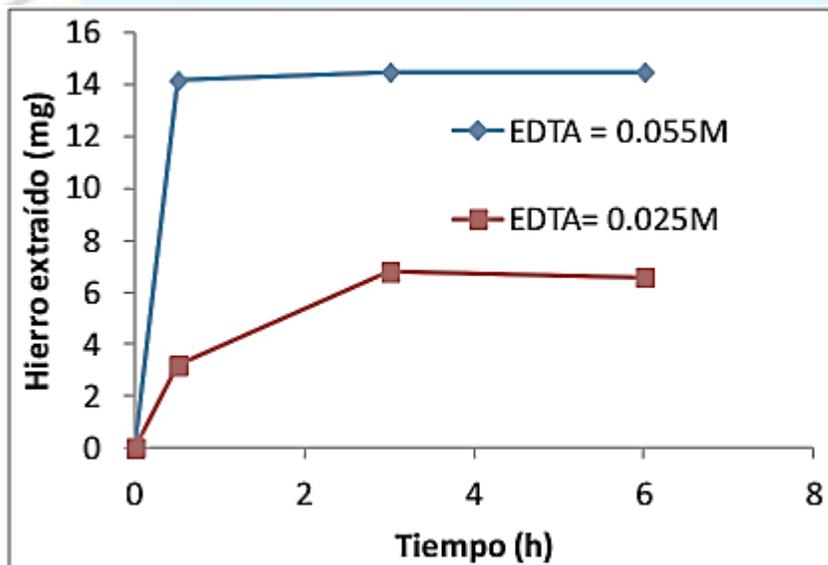


Figura 16. Curvas de disolución de hierro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 g mineral empleando diferentes concentraciones de EDTA y 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

Por otra parte, se decidió analizar la cantidad de hierro disuelta vs tiempo en los experimentos de lixiviación realizados con diferente cantidad de mineral (7.5 y 30 g) de la Figura 14. Las curvas de extracción de hierro en estos experimentos en particular se muestran en la siguiente Figura 7, de ésta es posible observar que al aumentar la cantidad de mineral se extrae más hierro en solución, aproximadamente 14 mg en 6 h. Por otro lado, al disminuir la cantidad de mineral a 7.5 g, se tiene solamente 1mg de hierro en solución en 6 h. Esto nuevamente confirma que a mayor cantidad de hierro en solución menor es la velocidad de disolución de oro. Por tanto el hierro definitivamente afecta a la cinética del proceso y lo hace menos rentable.

Anteriormente, se había mencionado que una posibilidad de este efecto nocivo del hierro sobre la cinética de extracción del oro, estaba relacionada con la generación de óxidos de hierro en la superficie de la partícula mineral. Si esto es cierto, los datos de extracción de oro vs tiempo deberían de ajustarse al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión de las especies fluidas a través de una capa porosa (en este caso la capa podría estar compuesta de óxidos de hierro).

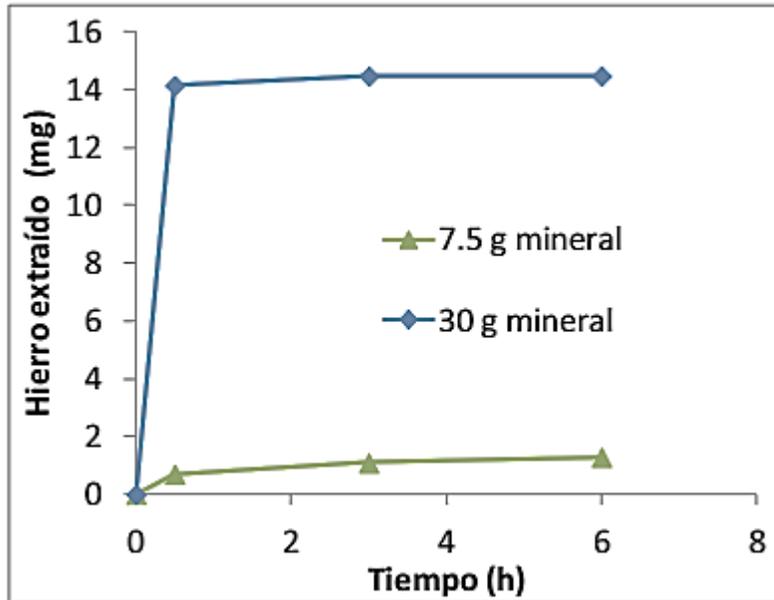


Figura 17. Curvas de disolución de hierro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 y 7.5 g de mineral empleando una solución lixivante de 0.055M EDTA, 0.2M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

Finalmente en las Figuras 18 y 19 se muestran los datos de la extracción del oro de la Figura 15 ajustados al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión. De estas Figuras se puede observar que el ajuste al modelo es considerablemente bueno, lo cual confirma lo dicho anteriormente, de que probablemente se está generando una capa porosa de óxido de hierro, a través de la cual difunden las especies fluidas (reactivos ó productos). Este fenómeno tiene como consecuencia que la velocidad del proceso de lixiviación se vea disminuida considerablemente. Adicionalmente al comparar los valores de las pendientes obtenidas con el modelo, se puede apreciar que para el experimento con más mineral

(15 g), éste valor es del orden de 0.0277 (Figura 19), mientras que con 7.284 g la pendiente es 0.1551 (Figura 18). Este incremento en la pendiente da una idea de la cinética aparente del proceso, en donde se puede decir que con 7.284 g el proceso es más rápido debido a que la capa porosa es más delgada.

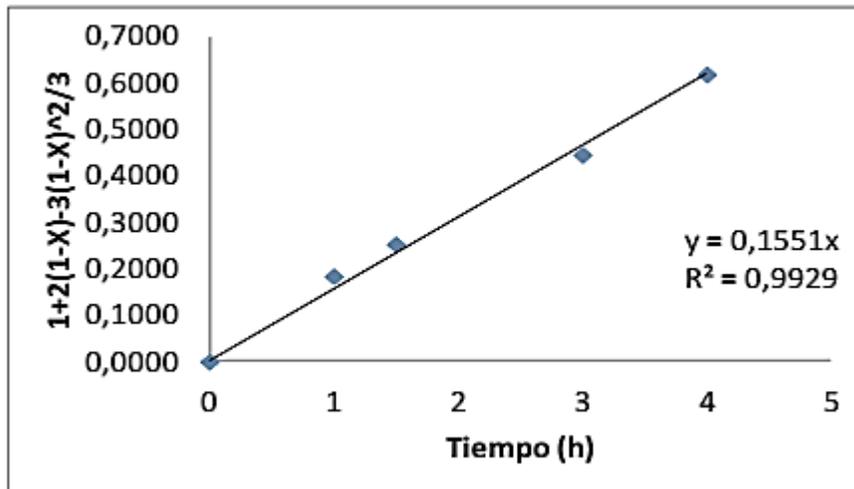


Figura 18. Datos de la extracción del oro de la Figura 5, ajustados al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión, empleando 7.284 g de mineral.

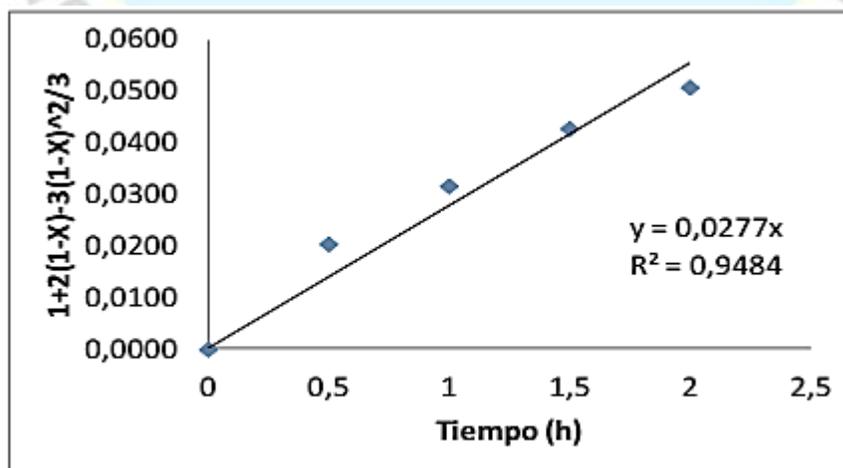


Figura 19. Datos de la extracción del oro de la Figura 5, ajustados al modelo del

núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión, empleando 15 g de mineral.

Se demuestra la concentración de EDTA así como la densidad de pulpa inciden en la velocidad de extracción del oro empleando un mineral con alto contenido de hierro, tal es así, que una disminución en la concentración de EDTA hasta 0.008 M favorece a la cinética de extracción del metal precioso. Por otro lado, altas concentraciones de EDTA (0.055 M) favorecen la disolución del hierro contenido en el mineral, provocando un efecto pasivo en el proceso.

También se demostró que la velocidad de extracción del oro, está controlada por la difusión de las especies fluidas a través de una capa porosa de óxidos de hierro.

CAPITULO III

METODOLOGIA

3.1 Diseño de Investigación

La presente investigación es Descriptiva Experimental

3.2 Población y Muestra

.El análisis se realizó a una muestra (en sección delgada y en briqueta) pétreo.

3.3 Técnicas e Instrumentos de la Investigación

Se aplicó la técnica de petrografía aplicando luz paralela, luz polarizada (nicoses cruzados) y luz reflejada, que consiste en el análisis microscópico de una sección delgada y una briqueta, para su posterior caracterización mineral, características texturales, porcentajes de las fases minerales, alteraciones presentes, etc. El análisis se realizó a una muestra (en sección delgada y enbriqueta) pétreo

ASPECTO EXPERIMENTAL DE LIXIVIACIÓN DEL Au CON CIANURO

Estudio mineralógico de la muestra Este estudio permite identificar la composición del mineral a estudiar con el propósito de cuantificar los minerales que pudieran afectar a los procesos de lixiviación o disolverse con los elementos de interés como lo es en este caso el Au.Se aplicó la técnica de petrografía aplicando luz paralela, luz polarizada (nicoses cruzados) y luz reflejada, que consiste en el análisis microscópico de una sección delgada

y una briqueta, para su posterior caracterización mineral, características texturales, porcentajes de las fases minerales, alteraciones presentes, etc. El análisis se realizó a una muestra (en sección delgada y enbriqueta) pétreo. La roca analizada corresponde a una roca de *zona de alteración*: Oxidación y Solidificación. Además presenta características de brechamiento o removilización. También hay presencia de mineralización de óxidos e hidróxidos de Fe (hematita, y goethita-limonita), como producto de reemplazamiento de sulfuros. En los estudios realizados, no es posible distinguir la presencia de minerales preciosos (Au), tal como lo citan los solicitantes del estudio. Sin embargo, existe la posibilidad de que dichos metales preciosos se encuentren asociados a la silicificación u oxidación.

Sin embargo, los expertos explican que el oro presente no se detectó debido a que se encuentra asociado a otros elementos como la sílice (pudiendo estar como oro refractario) o también como oro micrométrico presente en los óxidos y/o asociado a los sulfuros de fierro aun presentes en la muestra como lo es el caso de la pirita.

CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1 Ejecución experimental.

Muestras: se pesan tres muestras y se registran las masas correspondientes; luego se realiza su preparación mecánica y se analizan para conocer las leyes de oro de cada una.

De las tres zonas se tomó la zona oxidada para los estudios de lixiviación con los diferentes lixiviantes por presentar la mayor ley de oro, y la malla -250 por ser la granulometría en donde se tiene mayor liberación. En la tabla que sigue se muestran los resultados de los análisis de copelación indican las leyes de Oro y Plata. Tomando en cuenta estos resultados, se eligió la mejor muestra la de la zona oxidada para el estudio.

Muestra	Au (g/ton)	Ag (g/ton)
Zona de óxidos	1,00	48
Zona sulfuros	0,21	6
Zona de transición	0,18	0,18

Tabla 5: Leyes de las muestras

Conociendo las leyes correspondientes se realiza el análisis granulométrico de la muestra zona de óxidos a -100, -150, -230 y por último a -250 mallas, con el fin de ver a qué tamaño de grano existía una mejor liberación de las partículas de oro, los resultados se muestran en la Tabla 6.

Con. Laboratorio	Identificación del Interesado	Au (g/ton)	Ag (g/ton)
836	Óxidos -100 #	1.35	8
837	Óxidos -150 #	(0.73)	6
838	Óxidos -230 #	1.68	4
839	Óxidos -250 #	2.25	4

Tabla 6: Ley de Au a -100,-200,-230, y -250 mallas

Nota: El valor del análisis de Au en la malla -150 se le puso paréntesis debido a que posiblemente es incorrecto al no seguir la secuencia de mayor contenido de Au a menor tamaño de partícula.

Determinación de parámetros constantes y variables durante la lixiviación utilizando cianuro y tiosulfato, tomando en cuenta que la cantidad de material es limitado (3.8 kg) y que en cada prueba se necesitaran 100 g, se decidió realizar 12 pruebas de las cuales 4 se destinaron para el cálculo de la cal necesaria para evitar la hidrólisis del KCN⁻ por tanto la formación del ácido cianhídrico, esto en el proceso de cianuración en frascos, 4 para el proceso en sí y las otras 4 se destinaron para el proceso de

lixiviación alcalina con tiosulfato de sodio para determinar su eficiencia. Establecidos los parámetros como constantes y variables durante el estudio de lixiviación utilizando cianuro y tiosulfato de sodio. Las primeras 3 pruebas se realizaron utilizando solamente agua desionizada para realizar el cálculo de la solubilidad máxima que tendrá la cal, para ésto se utilizó 300 ml de agua destilada y 5, 10 y 25 g de azúcar de piloncillo, agregándole 2 g de CaO a cada una de las soluciones, dejándolas reaccionar por un lapso de 24 h y con una velocidad de rotación de 600 rpm.

Una vez realizado esto y sabiendo cual será la solubilidad máxima que tiene la cal, se procederá a realizar el cálculo de la cantidad necesaria de cal en el mineral y evitar una posible formación del ácido cianhídrico ésto en un tiempo de 24 h y 600 rpm.

Para terminar y sabiendo ya cual es la cantidad de CaO necesaria se procedió a realizar la lixiviación de la muestra en pruebas denominadas “Pruebas en Frascos”.

Para determinar la cantidad de cianuro a utilizar primero se determinó la cantidad exacta de oro y de plata presentes en la muestra, aunque los análisis solo se hayan realizado para oro, después de ésto se determinó por medio de la ecuación general de cianuración, para la cual solo se toma en cuenta los elementos de interés que en este caso son el oro y plata, calculada la cantidad de cianuro para el primer frasco, se utilizó la misma más 20 % como factor de seguridad en el segundo frasco y para el tercero y cuarto, se adicionó una unidad más que la del segundo frasco y dos unidades más respectivamente por 24, 48 y 72 h los cuales se

dejaron destapados para que la solución (pulpa) interaccione con los elementos del medio (gases).

Para el tiosulfato de sodio al igual que con el cianuro de potasio primero se calculó estequiométricamente la cantidad de reactivo que se utilizará en las lixiviaciones, una vez hecho esto se agregó 2.5, 3.5 veces más y en un último frasco 4.5 veces la cantidad estequiométrica necesaria.

La razón por la cual se adicionó mayores cantidades del reactivo lixiviante tanto en la cianuración como con el tiosulfato de sodio, fue debido a que de acuerdo al análisis petrográfico se encuentran minerales de Cu y Fe, los cuales son consumidores de estos reactivos.

Es necesario mencionar que no se realizó un análisis químico cuantitativo de la muestra por lo que no se sabía en qué magnitud estaban presentes.

Los tiempos de lixiviación con tiosulfato fueron de 0.5, 2, 4 y 6 h, al término de las cuales se extrajo parte de la solución enriquecida para su posterior análisis.

Las soluciones ricas de cianuración y los sólidos residuales se enviaron al laboratorio para su análisis, para saber cuánto oro se quedó en las colas del proceso. En el caso del tiosulfato sólo se realizó un análisis de las soluciones ricas mediante el empleo de la copelación.

Con los resultados obtenidos en ambos procesos. Se valora la recuperación para ambos medios lixiviantes.

Preparación mecánica de la muestra. Se pesaron las tres diferentes muestras, denominadas zona de óxidos, zona de transición y zona de sulfuros, los resultados se muestran en la Tabla 7.

Muestra	Masa (kg)
Muestra 1 Zona de Óxidos	3.8
Muestra 2 Zona de Transición	2.2
Muestra 3 Zona de Sulfuros	1.5

Tabla 7: Pesos de las muestras

Una vez registradas las masas de las muestras, se reduce el tamaño de las partículas mediante el uso de una trituradora de quijada de dimensiones 2" x 4" marca Denver Figura 20.



Figura 20: trituradora de quijada 2"x4"

Después se llevaron a una trituración secundaria utilizando una trituradora de impacto Figura 21, en la cual se redujo aún más el tamaño, seguido de una clasificación granulométrica por el tamiz de malla $\frac{1}{4}$, lo de $+$ $\frac{1}{4}$ se volvió a mandar a trituración con el fin de reducir aún más el tamaño y poderlo anexar a lo que ya cumplía con el tamaño de $- \frac{1}{4}$, después de ésto se realizó un primer cuarteo con el uso de un partidor *Jones* esto para obtener una muestra representativa de cada uno de los materiales ya mencionados, como paso posterior para cada muestra se llevó a un pulverizador Braun,

Figura 22.

Modificando significativamente la tensión ejercida sobre las bandas para ir reduciendo paulatinamente el tamaño del material y evitar un posible sobre esfuerzo del motor y consecuentemente evitar dañar el equipo, realizando un segundo cuarteo para reducir la cantidad de material con la que se trabajó la muestra elegida del cuarteo se le realizó un segundo tamizado a malla 6 ésto para revisar cómo se encontraba la disminución de tamaño que iba teniendo el material, una vez realizado esto, se volvió a pulverizar la muestra pero ahora con una mayor tensión de la banda para tratar de que la muestra llegara a pasar la 100 utilizando para su clasificación un cernidor rotap, en donde, lo que aun contaba con un tamaño de $+100$ mallas se redujo de tamaño con un metate hasta hacer que toda la muestra del segundo cuarteo pasara la malla.



Figura 21: Trituradora de Impacto



Figura 22: Pulverizador *Braun*

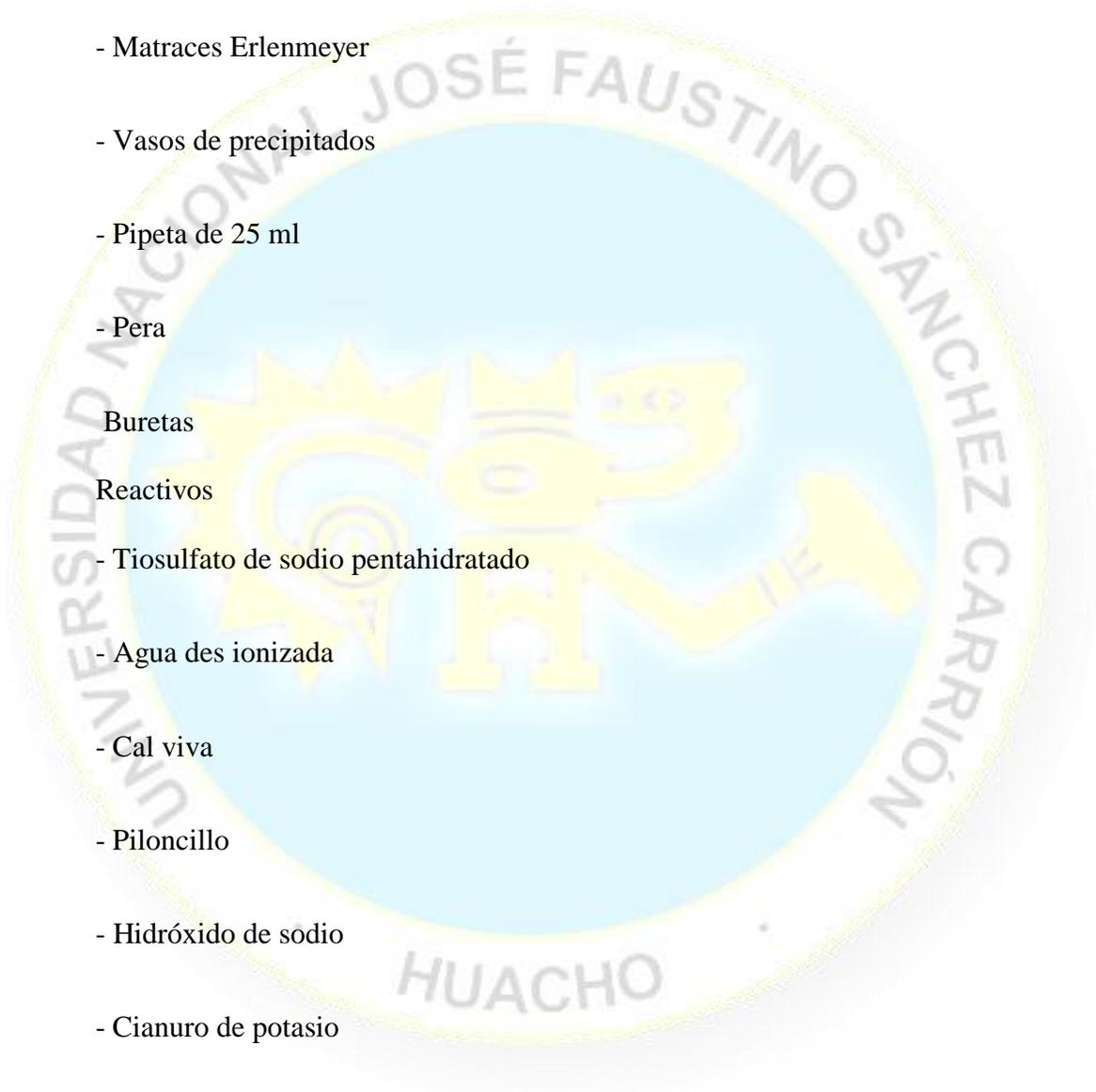
Una vez logrado que las muestras pasaran la malla -100 se pesaron 100 g de cada una y se enviaron a analizar por copelación, para conocer exactamente las leyes de oro en el mineral.

Material y reactivos utilizados.

Material

- Envases de plástico con taparroca

- Agitador
- Frascos de reactivo (Ámbar)
- Matraces volumétricos
- Matraces Erlenmeyer
- Vasos de precipitados
- Pipeta de 25 ml
- Pera
- Buretas
- Reactivos
- Tiosulfato de sodio pentahidratado
- Agua des ionizada
- Cal viva
- Piloncillo
- Hidróxido de sodio
- Cianuro de potasio
- Ácido oxálico
- Nitrato de plata
- Yoduro de potasio



- Fenolftaleína

- Metanol

Determinación de la solubilidad máxima de la cal utilizada en las pruebas para la obtención de los parámetros de cianuración del mineral. Cuando una solución de sacarosa se trata con hidróxidos metálicos en condiciones adecuadas, se forma una turbidez coloidal gris o precipitados escamosos. Estos son compuestos de sacarosa y los hidróxidos del metal, por ejemplo, 1 mol de sacarosa con 1 mol de hidróxido de calcio se puede expresar por la fórmula:



Estos tipos de fórmulas que se encuentran en la literatura no expresan el contenido real de agua debido a la naturaleza coloidal de los compuestos formados. Los Sacaratos de calcio son muy solubles, excepto el sacarato tricálcico, en consecuencia la cal presenta una solubilidad mayor en soluciones de azúcar que en agua.

Y como el objeto de la cal en el proceso de cianuración, es neutralizar la acidez del mineral y consecuentemente proteger al cianuro de la descomposición, el constituyente importante del reactivo es su propia alcalinidad la cual debe determinarse en términos de CaO como:

- a) Alcalinidad aprovechable de la cal, es decir, la cantidad de CaO soluble en agua.
- b) Cal útil o soluble en ácido acético
- c) Cal total en el reactivo empleado

PROCEDIMIENTO

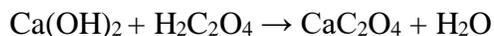
Para determinar la alcalinidad aprovechable, se pesan dos gramos de CaO grado reactivo analítico y se ponen en un frasco de ácido (2.600 l) en el que previamente se han puesto 5 g de azúcar de caña (preferible de pilón) disueltos en un litro de agua agitándose por un lapso de 10 min para disolver los grumos que pudiera tener el piloncillo, después de esto se agregó la cal, se tapó los frascos y se llevaron a una agitación continua en rodillos durante 2 h y a una velocidad de 600 rpm.

Terminada la agitación, se tomaron con una pipeta 25 cm³ ó 25 ml de solución los cuales se analizarán por CaO por medio de un método volumétrico basado en la precipitación de los oxalatos de calcio presentes en la solución, mediante la adición de ácido oxálico a la solución con cal, una vez extraídos los 25 ml, se depositaron en un vaso de precipitados de 100 ml, y se realizó la determinación de CaO mediante la adición de un indicador llamado fenolftaleína.

Para la preparación del ácido oxálico se siguió el siguiente procedimiento, tomando en cuenta la ecuación: $N_1V_1=N_2V_2$ y sabiendo que 1 ml de ácido gastado equivaldrá a 0.01% de CaO, entonces tendremos que:

$$\% \text{CaO} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times m_{\text{eq de CaO}}}{25 \text{ ml}} \times 100 \%$$

Teniendo en cuenta la siguiente reacción química.



Para la obtención del equivalente gramo químico del óxido de calcio se divide su masa molecular entre dos por la siguiente razón:

$$\begin{array}{r} 2 \text{ [g] de CaO} - 100 \text{ ml} \\ x \quad \quad \quad - 25 \text{ ml} \end{array}$$

Entonces se tiene que:

$$\left(\frac{0.50 \text{ g de CaO}}{25 \text{ ml}} \right) \left(\frac{\text{Ca(OH)}_2}{56 \text{ g de CaO}} \right) = 0.6607 \left[\text{g de Ca(OH)}_2 / 25 \text{ ml} \right]$$

Se sabe que:

$$2 \left[\frac{\text{mg de CaO}}{\text{ml}} \right] \times 25 \text{ ml} = 50 \text{ mg de CaO}$$

Por lo tanto un equivalente gramo químico del óxido de calcio se obtendría de la siguiente manera:

$$\frac{1 \text{ eq gramo químico}}{1 \text{ l}} = 56 \text{ g de Ca}^{+2}\text{O}^{-2} = 1 \text{ M}$$

$$56 \text{ g de CaO} = 1 \text{ M} \approx 28 \text{ g de CaO} = 0.5 \text{ M} = 1 \text{ N}$$

$$28 \text{ g de CaO} = 0.5 \text{ M} = 1 \text{ N} \approx 2.8 \text{ [g] de CaO} = 0.1 \text{ N}$$

$$2.8 \text{ g de CaO} = 0.1 \text{ N} \approx 0.28 \text{ g de CaO} = 0.01 \text{ N} = 280 \text{ mg de CaO} = 0.01 \text{ N}$$

El equivalente gramo químico se define como la masa molecular relativa de un elemento dividido entre el n° de valencia, hidrógenos ó hidróxidos, para un ácido, el equivalente gramo químico es la cantidad en gramos que produce un mol de H⁺,

mientras que para una base, el equivalente gramo químico es la cantidad en gramos que produce un mol de OH⁻, como se muestra a continuación:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 98.078 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow 98.078 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} / 2 \text{ eq}\cdot\text{mol}^{-1} = 49.039 \text{ g}\cdot\text{eq}^{-1}$$

Entonces para conocer el miliequivalente dividimos el equivalente entre 1000 y tenemos que:

$$\frac{1 \text{ eq gramo químico} / 1000}{1000 \text{ ml} / 1000} = \frac{28}{1000} \frac{\text{g}}{1 \text{ l}} = 0.028 \left[\frac{\text{meq}}{\text{l}} \right]$$

El % de CaO es el porcentaje de CaO en la solución (0.01%). Entonces despejamos N y sustituimos valores.

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{25 \text{ ml} \times 0.01 \frac{\text{g}}{\text{l}}}{1 \text{ ml} \times 0.028 \frac{\text{g}}{\text{meq}} \times 100 \text{ g}} = 0.0892 \text{ N}$$

Y sabiendo que una solución 1 N de ácido oxálico contiene 63 g/l

$$6\text{H} \rightarrow 6$$

$$2\text{C} \rightarrow 24$$

$$6\text{O} \rightarrow 96 = 126/2 = 63$$

$$63 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ N}$$

$$X \rightarrow 0.0892 \text{ N}$$

Por lo tanto X = 5.625 g de H₂C₂O₄ diluidos en 1000 ml de agua destilada.

En la Tabla 8 se muestran los resultados que se obtuvieron utilizando azúcar de piloncillo:

sacarosa (g/100 g solución)	Consumo ácido oxálico (mL)	CaO (g/25 mL solución)
5	15.0	0.037
10	16.6	0.041
20	17.5	0.043

Tabla 8: Disolución máxima de la cal

Se aprecia que es mejor usar pilón para realizar las pruebas debido a que se tiene un mayor consumo de reactivo con el azúcar de caña refinada, pudiendo deberse a los procesos que se le dan para su refinación.

Se obtiene la solubilidad máxima que tendrá la cal que se agregará al proceso de cianuración utilizando los g de CaO que se obtuvieron en la prueba anterior, quedando de la siguiente manera:

Sabiendo que se disolvieron 2 g de CaO (grado reactivo) en 1000 ml de agua desionizada se tiene

$$\frac{2 \text{ g}}{1000 \text{ ml}} = 2 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$

$$\frac{50 \text{ mg}}{25 \text{ ml}} \rightarrow 25 \text{ ml} \left(\frac{2 \text{ mg}}{\text{ml}} \right) = 50 \text{ mg}$$

Entonces se tiene que:

$$25 \times 0.15 = 0.03 / 100 \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \rightarrow \frac{30 \text{ mg de CaO}}{50 \text{ mg}} = 0.6 \times 100 = 60 \%$$

$$0.04 / 100 \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \rightarrow \frac{40 \text{ mg de CaO}}{50 \text{ mg}} = 0.8 \times 100 = 80\%$$

$$0.04 / 100 \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \rightarrow \frac{40 \text{ mg de CaO}}{50 \text{ mg}} = 0.8 \times 100 = 80\%$$

Por lo tanto la solubilidad máxima de la cal que se utilizo es de 80 %.

Determinación del consumo probable de cal del mineral fresco.

La cantidad de CaO que se consume debido a la presencia de elementos afines al Ca, se estima con el propósito de alcanzar un pH cercano a 12; lo cual evitará la posible hidrólisis del cianuro una vez que se ha agregado este. Entonces se obtiene primero la cal que se agregará al primer frasco, quedando de la siguiente manera:

$$2 \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$X \rightarrow 300 \text{ ml}$$

Por lo que tenemos que $X = 0.6$

Quedando de la siguiente manera:

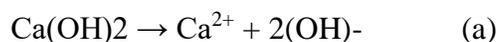
$$\frac{0.6}{0.80} \text{ g de CaO}$$

$$\frac{\quad}{300 \text{ ml}}$$

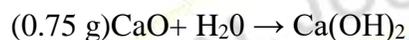
Entonces se tendrán que agregar 0.75 g de CaO a la solución para proteger al mineral fresco, cumpliéndose con esto que se mantendrá el 80 % de solubilidad máxima de la cal.

CÁLCULO DEL pH TEÓRICO

Tomándose en cuenta la ecuación (a), en la cual se representa la descomposición del hidróxido de calcio:



Se tiene primero que



$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Quedando ésto de la siguiente manera:

$$0.75 \text{ g CaO} \times \frac{(74)\text{Ca(OH)}_2}{(56)\text{CaO}} = 0.99 \text{ g de Ca(OH)}_2$$

$$0.99 \text{ g Ca(OH)}_2 \times \frac{(68)2(\text{OH}^-)}{(74)\text{Ca(OH)}_2} = 0.90 \text{ g de OH}^-$$

$$\frac{0.90 \text{ g de OH}^-}{17 \text{ gmol OH}^-} = 0.05 \text{ moles de OH}^-$$

Por lo tanto una vez que se tienen los moles de OH⁻, se determina el valor del pH teórico.

$$\text{pH}^+ + \text{pOH}^- = 14$$

Y de la reacción $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2(\text{OH})^-$, se obtiene el valor de pOH⁻, quedando de la siguiente manera:

$$\text{pOH}^- = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH}^- = -\log 0.05$$

$$pOH^- = -[-1.30]$$

$$pOH^- = 1.30$$

Ahora despejamos el pH^+ de la formula, la cual nos queda: $pH^+ = 14 - pOH^-$.

Entonces una vez esto tenemos que:

$$pH^+ = 14 - 1.30 = 12.7$$

Por lo que el valor del pH^+ teórico que se obtuvo fue de 12.7, por lo que debido a esto se tiene que el valor en la práctica del pH^+ deberá de estar entre 10.5 a 11.

Además con esto se asegura que se neutralizara la acidez del mineral y la formación del ácido cianhídrico, el cual tiene como ecuación la siguiente:



Esta prueba se llevó a cabo en frascos de vidrio ámbar tipo reactivo (1 galón), los cuales contienen una solución (pulpa) con una dilución de 3:1, es decir, se agregaron 300 ml de agua con 100 g de mineral con una granulometría de - 250 mallas, variándose la adición de cal de la siguiente manera.

Frasco	1	2	3
CaO g	0.75	1.0	1.25

Tabla 9: Adición de CaO en la prueba de consumo probable de cal

Llevándose los frascos una vez preparados a una agitación en rodillos en un lapso de 2 h y 600 rpm respectivamente.

El consumo probable de cal se determinó por un método volumétrico basado en la precipitación del oxalato de calcio (CaC_2O_2) por medio de la adición de ácido oxálico a 25 ml de la solución utilizando como indicador fenolftaleína con el cual la solución que se a dejado precipitar primero y filtrada después obtendrá un tono color fiusha. El punto final de la titulación fue cuando se observó la aparición de la primera turbidez blanca de la solución.

Obteniéndose los siguientes resultados

g de CaO	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 3	Frasco 4	Frasco 5	Frasco 6
0.75	1.00	1.25	1.50	2.00	3.00	
ml de ácido oxálico	9.50	11.00	12.30	16.60	23.20	31.20

Tabla 10: ml de ácido oxálico gastado en las pruebas para la determinación del consumo probable de cal.

Y sabiendo que 1 ml de ácido gastado es correspondiente a 0.01 % de CaO presente en la solución tomada, tenemos que:

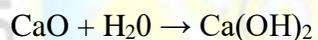
ml de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	% de CaO
9.50	0.095

11.00	0.110
12.30	0.123
16.60	0.166
23.20	0.232
31.20	0.312

Tabla 11: Equivalencia de ml de ácido oxálico gastados en las pruebas en % de CaO

El consumo probable de cal fue aquella cantidad que dio como resultado 0.10 % de CaO en la solución por la siguiente razón:

La cal una vez que se encuentra en solución se hidrata de la siguiente manera



Y teniendo fija la concentración de CaO, la cual es igual a 0.10 % además de la dilución de la pulpa (3:1) se tienen las siguientes relaciones:

Molaridad de la solución [M]

$$[M] = \frac{\text{Moles de Solute}}{\text{Litro de Disolvente}} \quad ; \quad \text{moles} = \frac{\text{Masa}}{\text{Peso Molecular}}$$

Peso Molecular (Ca[OH]₂) = 74 g

Sabiendo que.

g de Ca(OH)₂ ml de Disolvente

0.1 → 100

X → 300 X = 0.3 g de Ca(OH)₂

Por lo tanto

g de Ca(OH)₂ ml de Disolvente

0.3 → 300

X → 1000

X = 1.0 g de Ca(OH)₂ por litro de disolución.

$$[M] = 1.0 \times \frac{\text{g de Ca(OH)}_2}{\text{l de solución}} \times \frac{1 \text{ mol de Ca(OH)}_2}{74 \text{ g de Ca(OH)}_2} = 0.0135 \text{ M}$$

Conociendo la siguiente relación de pH se tiene:

$$p^* = 14 + \log[\text{OH}] \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Entonces queda de la siguiente manera una vez que se sustituye la molaridad y se obtiene el valor de pH.

$$pH = 14 + \log(0.0135) = 12.3$$

$$pH = 12.3$$

Como el valor de pH obtenido es parecido al valor de pH teórico se concluye que este valor de Ca(OH)₂ es suficiente para satisfacer la alcalinidad de la solución y además

prevenir la formación del HCN. Entonces la variación del CaO en la determinación del consumo probable de cal del mineral fresco quedo de la siguiente manera:

Frasco	1	2	3
100%	CaO kg/ton	7.5	10
80%	CaO kg/ton	33.7	46

Tabla 12: Cantidad de cal agregada tomando como base el 100% de disolución y tomando como base el 80 % de la disolución máxima.

Determinación del álcali protector del mineral fresco.

El objetivo de ésta determinación es saber cuál es la cantidad correcta de CaO, que se necesita para impedir la hidrólisis en este caso del KCN, así como también tendrá la función de neutralizar a los constituyentes ácidos presentes en la muestra y para lo cual se necesita tener un pH cercano a 12.

Esta prueba se realizó de la misma forma que la prueba anterior en la cual se obtuvo la solubilidad máxima de la cal, pero ahora adicionando la cantidad 100 g de mineral y 300 ml de agua.

Llegando a la conclusión de que con 2 g de CaO es suficiente para mantener el pH de la solución, así como también para mantener la acides que pudiera producirse por parte de los sulfuros aun presentes en la muestra baja. Entonces lo que prosiguió una vez terminado esto es el cálculo del cianuro que se necesitara para lixiviar los valores de oro y plata presentes en 100 g de muestra, tomando como base que la ley es de 1.5 g/ton.

3.9. Cálculo del NaCN y del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se utilizarán en la lixiviación del mineral.

Antes de realizarse el cálculo del cianuro necesario que se utilizará en el proceso de lixiviación, se realizó el cálculo de la cantidad exacta de valores de oro se tienen contenidos en los 100 g de muestra que se procesarán.

De la siguiente manera:

- Primero Obtenemos los valores de Au

Se sabe que la ley presente de Au es de 1.5 g/ton

$$1.5 \text{ g} \rightarrow 106 \text{ g}$$

$$X \rightarrow 100 \text{ g}$$

Entonces tenemos que: $X = 0.00015 \text{ g}$ de Au

$$0.00015 \text{ g de Au} = 0.150 \text{ mg}$$

Por lo tanto existen 0.150 mg de Au en 100 g de muestra

- Segundo obtenemos los valores de Ag

Se sabe que la ley presente de Ag es de 48 g/ton

$$4 \text{ g} \rightarrow 106 \text{ g}$$

$$X \rightarrow 100 \text{ g}$$

Entonces tenemos que: $X = 0.0004 \text{ g}$ de Au

$$0.0004 \text{ g de Au} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 0.4 \text{ mg}$$

Por lo tanto existen 0.4 mg de Au en 100 g de muestra. Entonces la cantidad de oro y de plata presentes en 100 g de muestra sería la siguiente.

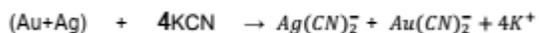
$$X_{\text{Tot}} = \text{mg de Au} + \text{mg de Ag}$$

$$X_{\text{Tot}} = 0.00015 \text{ mg de Au} + 0.0004 \text{ mg de Ag} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Después de obtener los contenidos verdaderos de oro y plata presentes en los 100 g de muestra, se tomó en cuenta la reacción general de cianuración para poder obtener los gramos de cianuro que se tendrán que agregar, quedando de la siguiente manera:



Sabemos que el peso molecular del oro y de la plata es: 197 y 107 g/mol respectivamente, entonces:



$$304 \text{ g} - 264 \text{ g}$$

$$5.5 \times 10^{-4} \text{ g} - x$$

Entonces tenemos que $X = 0.00047 \text{ g}$ de KCN, $0.00047 \text{ g de KCN} () = 0.4776 \text{ mg de KCN}$.

Por lo que con el uso de cianuro de potasio se requerirán de 0.4776 mg de KCN para lixiviar $5.5 \times 10^{-4} \text{ g}$ de oro y de plata que se encuentran contenidos en 100 g de

muestra; mientras que con el NaCN y realizando un proceso similar al que se realizó con el cianuro de potasio se requerirán de 0.29373 mg para lixiviar 5.5×10^{-4} g de oro y plata que se encuentran contenidos en 100 g de muestra.

En este caso en particular se utilizó el cianuro de potasio debido a que no se cuenta con el cianuro de sodio, aunque a nivel industrial la lixiviación con éste cianuro sería antieconómica debido a que en el mercado tiene un mayor costo que el cianuro de sodio.

Entonces para la adición de cianuro se realizó de la siguiente manera: Al primer frasco se le agrego el doble de la cantidad estequiométrica obtenida ($0.4776 \times 2 = 0.95$), Al segundo frasco se le agrego un 20 % más de la cantidad estequimétrica calculada para el primero, Al tercer frasco se le adicionó una unidad más que la que se agregó al segundo frasco y por ultimo al cuarto frasco se le agregó dos unidades más que las que se adicionaron al segundo frasco.

Frasco	mg KCN (Adicionado)
1	9.50
2	11.40
3	21.40
4	31.40

Tabla 13: Cantidad de KCN adicionada a cada frasco.

Después de que se calculó el cianuro necesario para el proceso de lixiviación se procedió a realizar las pruebas que como ya se ha mencionado antes se les llama “Pruebas en Frascos”, para esto se utilizaron 4 frascos ámbar tipo reactivo, en donde se agregó el CaO necesario para que se evite la posible formación del ácido cianhídrico que se determinó con anterioridad y que fue de 2 g, 300 ml de agua destilada y 100 g de mineral.

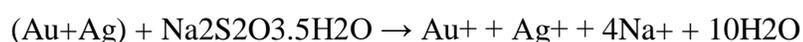
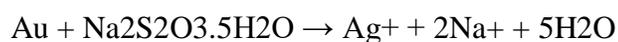
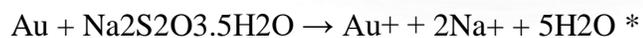
Dejándose reaccionar por espacio de 24, 48 y 72 h al término de las cuales se tomaran muestras para su análisis por un método volumétrico, para la determinación de cianuro libre Presente en la solución.

Y de este modo saber la cantidad exacta de éste que se debe de adicionar de nuevo para mantener en equilibrio la solución que se está tratando.

CALCULO DEL TIOSULFATO QUE SE UTILIZARÁ EN LA LIXIVIACIÓN.

(Gámez S.; De la Torre E., 1991)

Al igual que con la cianuración después de obtener los contenidos verdaderos de oro y de plata presentes en los 100 g de muestra, se tomó en cuenta la reacción general de lixiviación para poder obtener los gramos de tiosulfato que se tendrán que agregar, quedando de la siguiente manera:



$$304 \text{ g} - 247.94 \times 2 = 495.88$$

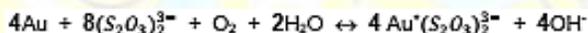
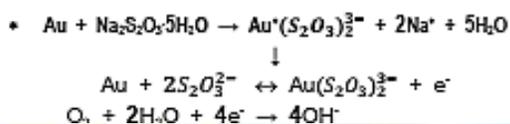
$$304 \text{ g} - 495.88$$

$$5.5 \times 10^{-4} \text{ g} - X$$

Por lo que tenemos que

$$X = 8.971 \times 10^{-3} \text{ g de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 8.971 \text{ mg}$$

de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ la cuales la cantidad estequiometrica necesaria para lixiviar 5.5×10^{-4} g de Au más Ag presentes en 100 g de muestra de mineral.



Cálculo del CN^- libre presente en la solución lixiviada

Una vez que se dejó que la pulpa reaccionara con el cianuro 24, 48 y por último 72 h, se extrajo parte de la solución, la cual se dejó asentar para evitar que permanecieran sólidos en solución, y una vez clarificada, se tomó una alícuota de 25 ml con la ayuda de una pipeta y una pera para la succión de la solución para filtrarla y posteriormente depositarla en un vaso de precipitados de 100 ml.

Después se tituló la solución por un método volumétrico en el cual se precipita AgI utilizando AgNO_3 (grado reactivo analítico) y el KI (como indicador) al 5 %, como se muestra en la siguiente reacción:



Cuando hay un ligero exceso de CN^- se forma el precipitado $\text{Ag}(\text{Ag})$ y al añadir el I^- se forma el AgI el cual es más insoluble que el anterior y por lo tanto más detectable, produciéndose además el Ag . La solución de AgNO_3 se preparó de tal manera que 1 ml de solución de Nitrato de plata equivale a 10 mg/l de cianuro cuando se toma una alícuota de 5 ml de la solución problema.

Esto se logró disolviendo 0.6522 g de nitrato de plata (AgNO_3) en agua hasta disolver totalmente los cristales y después aforándolo hasta 1 l. En la Tabla 14 se muestran las titulaciones para la determinación del cianuro libre al término de las primeras 24 h.

MUESTRA 1 (24 h)				
MUESTRA	mg de KCN	ml de AgNO_3	ml de AgNO_3	ml Totales de AgNO_3
Toma 1	Toma 2	Medidos en Bureta		
1	9.50	0.80	0.80	0.16
2	11.40	0.10	0.10	0.20
3	21.40	0.20	0.20	0.40
4	31.40	0.30	0.30	0.60

Tabla 14: Titulación de la muestra obtenida a las 24 h

Entonces para la determinación del cianuro libre, se realiza lo siguiente:

24 h

Considerando que:

$$1 \text{ mL } \frac{\text{AgNO}_3}{\text{L}} \approx 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{L}}$$

1ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.16 \text{ ml de } \text{AgNO}_3 \times 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{L}} = 1.7 \text{ mg/l de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$9.5 \text{ mg} - 0.16 \text{ mg} = 9.34 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.16 mg de KCN para que se mantenga el peso de 9.5 mg de cianuro originales.

2da. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0,20 \text{ mL de } \text{AgNO}_3 * 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{L}} = 2,0 \text{ mg/L de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$11.40 \text{ mg} - 0.20 \text{ mg} = 11.20 \text{ mg}$ de CN Por lo que se deberá de agregar 0.20 mg de KCN para que se mantenga el peso de 11.40 mg de cianuro originales.

3ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución

$$0,40 \text{ mL de AgNO}_3 * 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{L}} = 4,0 \text{ mg/L de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$21.40 \text{ mg} - 0.40 \text{ mg} = 21.0 \text{ mg}$ de CN-

Por lo que se deberá de agregar 0.40 mg de KCN para que se mantenga el peso de 21.40 mg de cianuro originales.

4ta. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0,60 \text{ mL de AgNO}_3 * 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{L}} = 6,0 \text{ mg/L de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$31.40 \text{ mg} - 0.60 \text{ mg} = 30.8 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.60 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

48 h

En la Tabla 15, se muestran las titulaciones para cianuro libre al término de las 48 h de proceso.

MUESTRA 2 (48h)				
MUESTRA	mg de KCN	ml de AgNO3	ml de AgNO3	ml Totales de AgNO3
Toma 1	Toma 2	Medidos en Bureta		
1	9.50	0.10	0.10	0.20
2	11.40	0.20	0.20	0.40
3	21.40	0.30	0.30	0.60
4	31.40	0.40	0.40	0.80

Tabla 15: Titulación de la muestra obtenida a las 48 h

Para la cual se realiza análogamente el mismo procedimiento que a las 24 h de proceso en la cual se obtuvo los resultados que se muestran enseguida:

1ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.20 \times 10 = 2.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$9.50 \text{ mg} - 0.20 \text{ mg} = 9.30 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de adicionar 0.20 mg de KCN para que se mantenga el peso de 9.50 mg de cianuro originales.

2da. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.30 \times 10 = 3.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$11.40 \text{ mg} - 0.30 \text{ mg} = 11.10 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.30 mg de KCN para que se mantenga el peso de 11.40 mg de cianuro originales.

3ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.60 \times 10 = 6.0 \text{ mg/l de cianuro.}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$31.40 \text{ mg} - 0.60 \text{ mg} = 30.8 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.60 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

4ta. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$8.0 \times 10 = 8.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$31.40 \text{ mg} - 0.80 \text{ mg} = 30.60 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.80 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

72

h

En la Tabla 16, se muestran las titulaciones para cianuro libre al término de las 72 h de proceso.

MUESTRA 3 (72 h)				
MUESTRA	mg de KCN	ml de AgNO3	ml de AgNO3	ml Totales de AgNO3
Toma 1	Toma 2	Medidos en Bureta		
1	9.50	0.10	0.10	0.20
2	11.40	0.20	0.20	0.40
3	21.40	0.40	0.40	0.80
4	31.40	0.50	0.50	1.00

Tabla 16: Titulación de la muestra obtenida a las 72 h

1ra. Muestra

Para el desarrollo de esta titulación se realizó de manera análoga como para 24 y 48 h, en donde primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.20 \times 10 = 2.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$9.50 \text{ mg} - 0.20 \text{ mg} = 9.30 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.30 mg de KCN para que se mantenga el peso de 9.50 mg de cianuro originales.

2da. Muestra

Concentración del cianuro en solución.

$$0.40 \times 10 = 4.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$11.40 \text{ mg} - 0.40 \text{ mg} = 11.00 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.40 mg de KCN para que se mantenga el peso de 11.40 mg de cianuro originales.

3ra. Muestra

Concentración del cianuro en solución.

$$0.80 \times 10 = 8.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$21.40 \text{ mg} - 0.80 \text{ mg} = 20.60 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 0.80 mg de KCN para que se mantenga el peso de 21.40 mg de cianuro originales.

4ta. Muestra

Concentración del cianuro en solución.

$$1.00 \times 10 = 1.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$31.40 \text{ mg} - 1.00 \text{ mg} = 30.00 \text{ mg de CN}$$

Por lo que se deberá de agregar 1.00 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

Representación gráfica de los resultados y su discusión.

Los resultados del consumo probable de cal del mineral fresco se muestran en las dos primeras columnas de la Tabla 17, se incluyen las cantidades de CaO añadidas al mineral fresco; en la figura 23, se aprecia que, un aumento en la cantidad de cal corresponde a una mayor proporción de ésta en solución, en forma de Ca^{2+} y OH^- , detectándose de ésta manera un porcentaje mayor de CaO en solución.

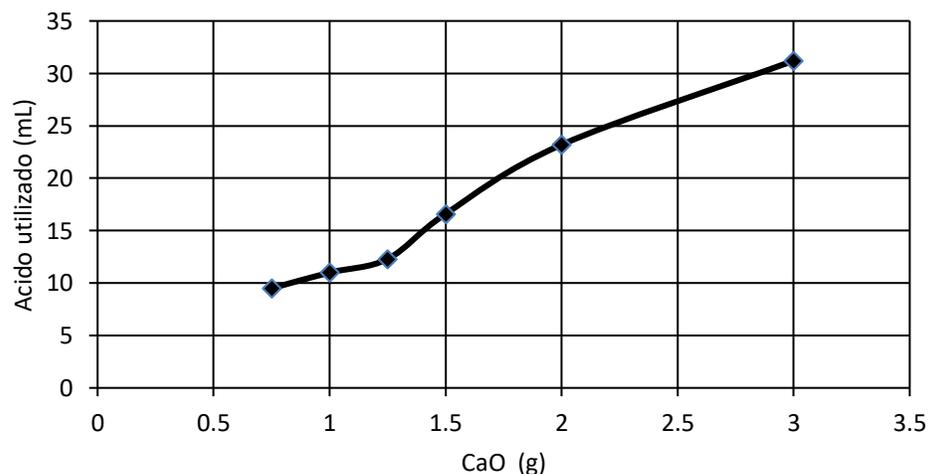


Figura 23. Consumo de CaO del mineral, después de la titulación con ácido oxálico.

Para conocer la cantidad de cal necesaria para neutralizar los constituyentes ácidos del mineral y mantener una alcalinidad del orden de 12, se tomó en cuenta el argumento en el cual se dice y se considera que con un porcentaje de CaO del orden de 0.1% se obtiene un pH de 12 aproximadamente.

CONSUMO PROBABLE DE CaO				
CaO adicionado (g)	Acido gastado (mL)	CaO (%)	CaO titulado (g)	CaO real (g)
0.75	9.50	0.095	0.023	0,727
1.00	11.00	0.110	0.027	0,973
1.25	12.30	0.123	0.030	1,22
1.50	16.60	0.166	0.041	1,459
2.00	23.20	0.232	0.058	1,942
3.00	31.20	0.312	0.078	2,922

Tabla 17: Consumo de CaO del mineral fresco después de la titulación para CaO.

De lo anterior, se concluye que si existe un consumo de CaO, ya que tomando como ejemplo la primera muestra de la Tabla 17, se adicionó la cantidad de 0.75 g de CaO

y se titulan solo 0.023 g de CaO, y como para obtener el CaO utilizado realmente se tiene que realizar la diferencia de la cal probable menos la Cal posible que en este caso es $0.75 \text{ g} - 0.023 \text{ g} = 0.727 \text{ g}$ de CaO.

El consumo de cal, como ya se mencionó con anterioridad corresponde a la neutralización de los constituyentes ácidos que presenta el mineral y el cual también proporciona la seguridad de que se evitara la hidrólisis del cianuro de potasio en este caso y por lo consiguiente la formación del ácido cianhídrico.

En la figura 24. se representa el consumo de cal teórico el cual se obtuvo de la disolución máxima de la cal, que en este caso es de 80 % y el consumo de cal real que se tuvo después de la titulación para determinar el % de CaO presente.

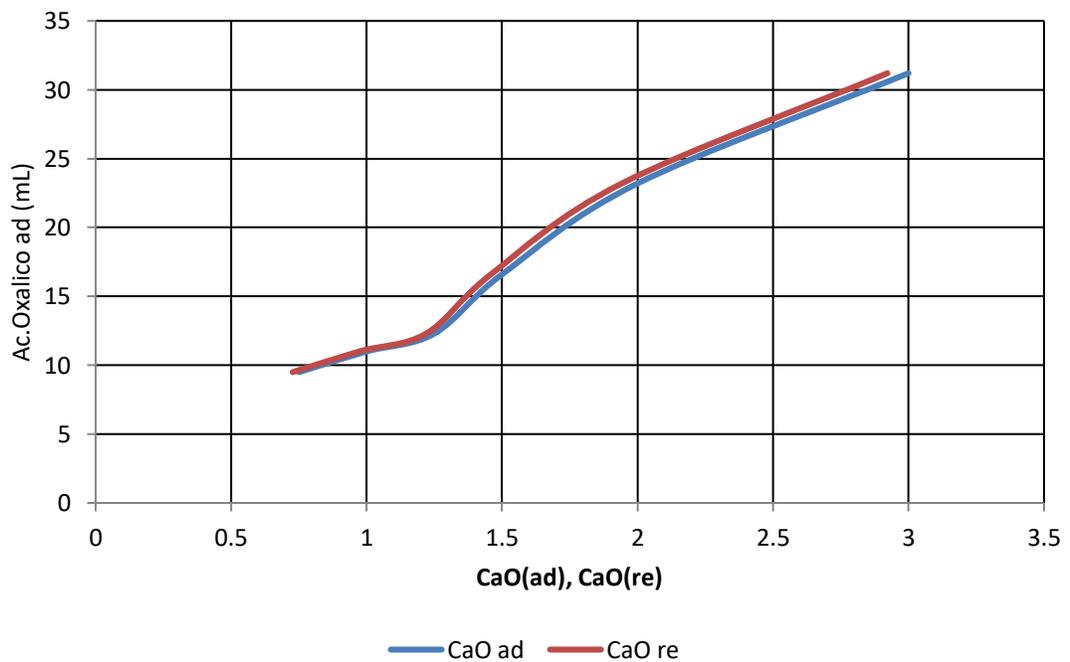
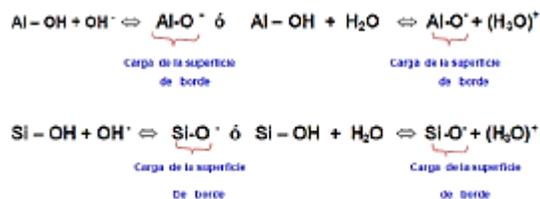


Figura 24. Comparación uso cal teórico y consumo de cal real

Tomando como base que en el análisis mineralógico se reportó un 32 % de materiales arcillosos, el proceso presentara un fenómeno denominado pregrobbing, en el cual los cambios de pendiente, indican que las arcillas realizan durante la lixiviación procesos de adsorción y desorción en determinados periodos de tiempo.

Enseguida se describe el comportamiento que presentan las arcillas durante el proceso de pregrobbing en la cianuración y el cual es parecido o se podría decir que es igual al que presentan menas con un alto contenido de carbón. (Gámez S.; De la Torre E., 1991).

Cuando aumenta el porcentaje de adsorción, el oro se adsorbe como complejo aurocianuro-dipolo de agua entre las hojas o entre las caras de la arcilla Figura 25, debido a la presencia de iones sodio o calcio presentes entre ellas y también sobre los bordes de las hojas. El oro entre las hojas o entre caras, será muy difícil de recuperar, mientras que la otra parte que está adsorbido sobre los bordes; se podrá recuperar, si se mantiene un buen control del proceso en donde el pH juega un rol importante. Luego, continúa la disminución en el porcentaje de adsorción (aumento en el porcentaje de extracción del oro), debido a reacciones exotérmicas en los bordes de las hojas (cambio en la energía libre ΔG del condensador molecular de la doble capa eléctrica). Entonces la superficie del borde se carga negativamente, posteriormente dicha superficie se carga positivamente produciendo una especie de sobretensión en el condensador molecular, en consecuencia se producen las siguientes reacciones reversibles.



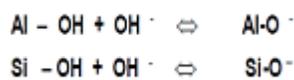
En donde se observa que los protones H^+ procedentes de los OH^- de los bordes se combinan con los dipolos de H_2O transformándose en iones $(\text{H}_3\text{O})^+$ dejando libre al ión aurocianuro $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. A partir de este momento comienza a aumentar el porcentaje de extracción del oro y plata, pero no en su totalidad, debido a que el otro grupo quedó atrapado entre las hojas.



Figura 25 . Moléculas de agua ligadas al ión aurocianuro (rojo) que ingresan entre las hojas de la estructura de la arcilla, que van a ser extraídos por los iones sodio o de calcio que están entre dichas laminas y por los iones OH^- situados en los bordes .

Según las características fisicoquímicas de superficie (altos valores en su superficie específica e intercambio iónico) hay dos posibilidades: montmorillonita sódica o montmorillonita cálcica. Analizando la propiedad de intercambio catiónico, la configuración electrónica, el potencial de ionización del sodio y del calcio, el ión más reactivo resulta ser el sodio, entonces la arcilla que produce el efecto pregrobbing es la montmorillonita sódica.

Al realizar las pruebas de adsorción y extracción del oro de las muestras se observa que hay intervalos donde existen fluctuaciones en los respectivos porcentajes de adsorción y extracción del oro, esto es debido a la acción de los protones H⁺ procedentes de los iones OH⁻ ubicados en la superficie de los bordes cuyas reacciones son:



Estas reacciones ocurren porque: pH medio > pH_{pzc}, borde ≈ 6.5.

Las reacciones en la superficie de los bordes son reversibles, por lo cual entonces habrá procesos de adsorción y posteriormente desorción en los intervalos de tiempo que indican las curvas de porcentaje de adsorción y extracción en función del tiempo de lixiviación. El descenso en el porcentaje de extracción del oro, se deben también a la adsorción de los iones aurocianuro entre las hojas tipo T-O-T de la montmorillonita sódica pero este fenómeno no es reversible.

El ión aurocianuro que se encuentra entre las caras de las hojas, será muy difícil de recuperar, porque el contacto con la solución cianurada es prácticamente nulo.

Es probable que el oro que está ubicado entre las caras, cerca de los bordes de las hojas, se pueda recuperar, puesto que en esta posición logra un ligero contacto con la solución cianurada.

Una vez mencionado esto se podrá comprender más fácilmente el comportamiento que presentan las gráficas en lo que respecta a las fluctuaciones en los diferentes tiempos en ambos sistemas lixiviantes.

COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN DEL Au MEDIANTE EL USO DE CIANURO Y TIOSULFATO.

PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO DE. (Contreras, 1967)

Para el caso del primer sistema de lixiviación se adicionó cianuro como se mencionó líneas arriba a cada uno de los cuatro frascos utilizados, dejándose reaccionar por un lapso de 24 h, 48 h y 72 h. A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron después de un tiempo de 24 h.

La solución está compuesta por 100 g de mineral, 300 ml de agua, 9.50, 11.40, 21.40 y 31.40 mg de cianuro y 2 g de CaO, al término del cual se toma 25 ml de solución una vez que se ha dejado asentar y filtrada posteriormente, ésto se realizó para evitar pérdidas de material, las cuales pudieran afectar los resultados obtenidos.

En la Tabla 18. se muestran los resultados que se obtuvieron a las 24 h, en los cuales se puede ver que ya existe una extracción considerable de cianuro, aunque a los 21.40 mg de KCN existe una disminución de la recuperación la cual es de 0.03 unidades, podría deberse, a que ésta muestra es la que coincide con la que tuvo un cambio de

coloración, que probablemente pudiera deberse a la oxidación del oro o que a esta concentración de cianuro se hubieran formado algunos otros complejos aparte de los de oro más afines a éste, los cuales pudieran haber provocado este cambio de tono en la muestra.

Del mismo modo se hace para 48 h y 72 h, encontrándose su correspondiente disolución con la concentración de Au/ton, cuyos resultados se presentan en la tabla 18.

Haciendo un análisis comparativo de los resultados obtenidos en los lapsos de tiempo establecidos, ver como se muestra en la Tabla 18, los mejores resultados para este caso se obtienen a los 48 y 72 h

Pero como se puede observar en la figura 26 la prueba a 72 h, presenta una mejor extracción con 9.50 y 11.40 mg de KCN, aunque a una mayor cantidad de cianuro agregada presentan un descenso en la extracción de Au, pudiéndose deber a las razones ya mencionadas con anterioridad. Mientras que a 48 h comienzan con una extracción baja de Au en 9.50 y 11.40 mg de cianuro, a 21.40 mg la cantidad de Au extraída es muy considerable en comparación con las otras pruebas, por lo cual se considera que para la mena que se está tratando 48 h son suficientes para su lixiviación.

KCN (mg)	Disolución (g/ton)	Disolución (g/ton)	Disolución (g/ton)

	24h	48h	72h
9,5	0,18	0,15	0,27
11,4	0,21	0,12	0,39
21,4	0,12	0,36	0,18
31,4	0,21	0,33	0,3

Tabla 18. Resultados del proceso de cianuración

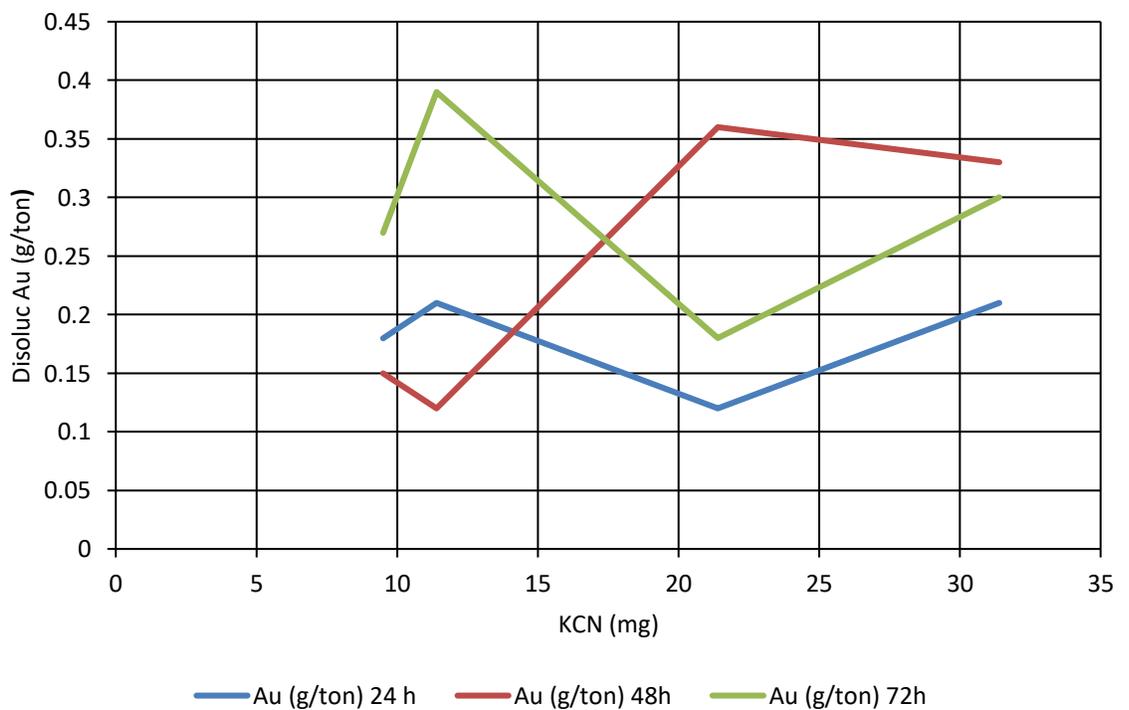


Figura 26 : Comportamiento del proceso de cianuración

En lo que respecta a los resultados obtenidos los cuales se muestran en la Tabla 19 al finalizar las 72 h de cianuración, y después de analizar los resultados obtenidos se

tomó la decisión como ya se mencionó antes, de que la prueba a 48 h fue la que dio mejores resultados, siendo 21.40 mg de cianuro la cantidad con la que se obtuvo un porcentaje alto de recuperación como lo muestra la tabla.

Siendo esta cantidad la que hizo en la muestra que presentara un cambio de tonalidad en comparación con las otras tres, el cual fue un tono grisáceo claro, mientras que las otras tres presentaron un tono marrón claro.

Debido a lo cual se podría interpretar o pudiera pensarse que fue un factor relevante en la cantidad que se extrajo de oro.

RESIDUOS		
KCN (mg)	Valores (g/ton)	% extracción
9,5	1,02	32
11,4	0,29	80
21,4	0,12	92
31,4	0,09	94

Tabla 19. Ley de los residuos y % de extracción en el proceso de cianuración.

En la figura 27. se muestra los valores de oro en los residuos en función de la cantidad de cianuro que se adicionó, en ésta se puede ver que con 31.40 mg de KCN existe tan solo una ley de residuos de 0.09 g/ton de Au, que equivale al 94 % de extracción como se ilustra en la figura 27, seguido de 21.40 mg con 92 % de

extracción, después 11.40 mg de KCN con el 80 % de extracción y finalmente 9.50 mg de KCN con los cuales se pudieron tener una extracción del 32 %.

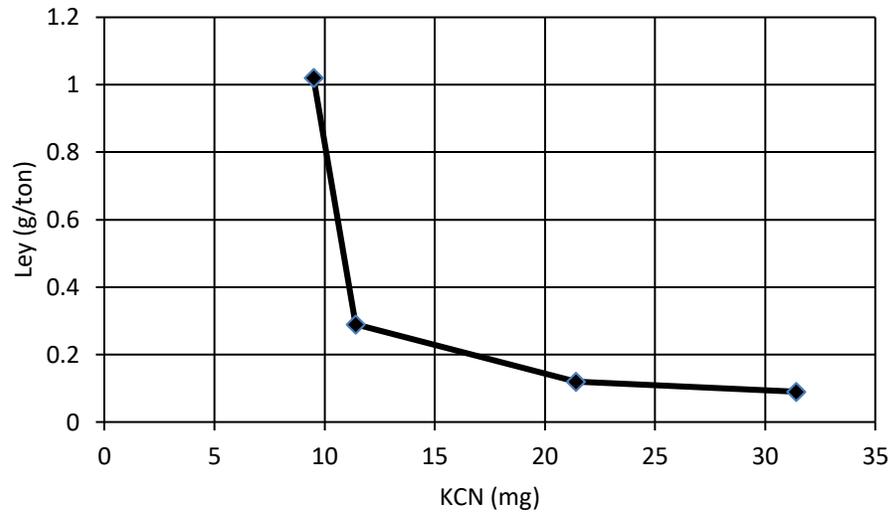


Figura 27 : Ley de residuos en la cianuración

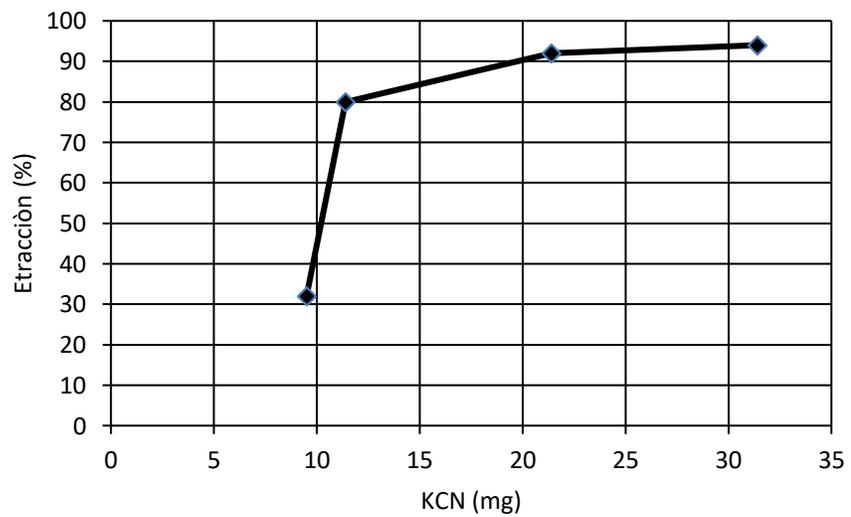


Figura 28 . Comportamiento extracción de oro para la mena

Los resultados mostrados tanto en las figuras 27 y 28 son los que se obtuvieron al término de 72 h de proceso, por lo que el % de extracción es para 72 h específicamente utilizando la siguiente formula:

$$\% \text{ Extracción} = \frac{L_c - L_r}{L_c} * 100$$

Dónde:

L_c es la ley de cabezas del mineral

L_r es la ley de residuos de lixiviación con cianuro

Para poder obtener el % de recuperación para cada proceso lo que se realizó lo siguiente $(100 \times \text{mg/l}) / 0.5$ y los cuales se muestran en las Tablas general precedente y en la figura 29.

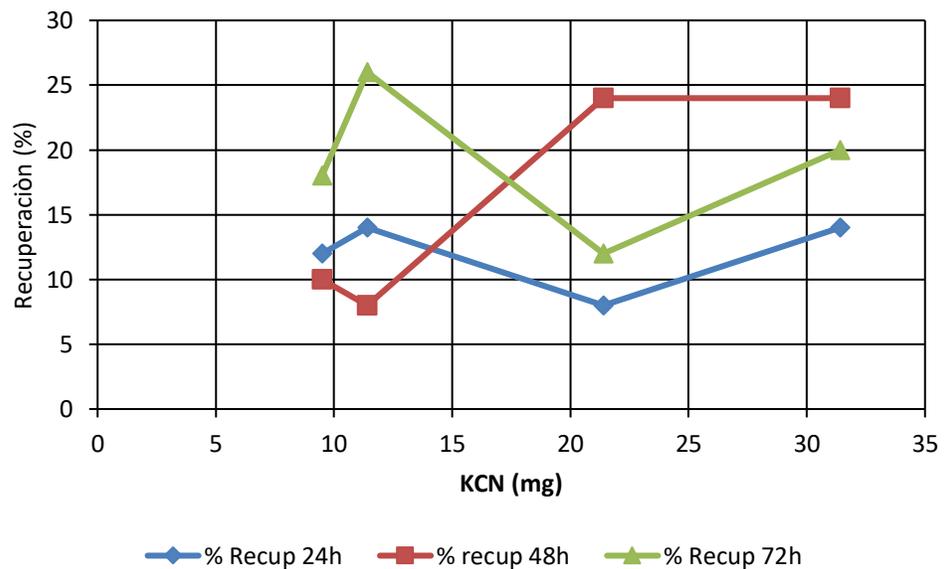


Figura 29: recuperación del Au a diferentes tiempos

Por lo que a 48 h y 21.40 mg de KCN bastará para obtener una buena recuperación, aunque también a 72 h y 11.40 mg de KCN será suficiente, aunque esto requerirá de un mayor empleo tanto de energía como de reactivos por la presencia del O₂ y del efecto que tienen las arcillas sobre la cianuración.

ASPECTO EXPERIMENTAL DE LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO (Gómez S.; De la Torre E., 1991).

En este sistema de lixiviación se trabajó bajo la premisa de que ha sido poco o muy poco estudiado, por lo cual cabe señalar que los resultados obtenidos en las pruebas son buenos para el tiempo invertido.

Por la investigación que se realizó acerca de este sistema lixivante y con las aportaciones de los Ingenieros Miguel Márquez, Guadalupe Contreras así como el Ingeniero Jorge Órnelas, se sabe que el tiempo de reacción de una mena auroargentífera con el tiosulfato es grande, por lo que se propuso que se tomaran muestras a la 1/2, 2, 4 y 6 h, esto para ver el comportamiento de la mena y si existe la posibilidad de que la mineralogía presente en ella permitiera que hubiera extracción de valores de Au.

Los resultados de las pruebas realizadas se muestran en la tabla que sigue y en la figura que a continuación le corresponde

En las pruebas, se apreció que al agregar el Na₂S₂SO₃ se presentó un cambio de coloración en la muestra 1 al agregarle 3.14 mg de Na₂S₂O₃. En la gráfica correspondiente a esta muestra se aprecia que este sistema se comporta de una

manera constante para las 3 cantidades de lixiviante, obteniéndose una recuperación máxima de 0.18 g/ton, que comparándolo contra los resultados obtenidos mediante la cianuración sería lo equivalente a 24 h de reacción en el otro sistema.

De esta misma manera se analiza para las muestras con los otros tiempos.

Así, para dos horas transcurridas de proceso se puede observar mediante la Tabla 20, que la extracción de valores aumento en 0.03 g/ton, aunque para 3.14 mg de tiosulfato disminuyó la extracción probablemente debido a que existió un mayor contacto de la pulpa con la solución lixiviante y por lo tanto pudieron haber existido valores más afines que el oro al tiosulfato.

Mientras que en la figura 30. Se muestra el comportamiento que tuvo la solución y se puede ver que hasta los 4.03 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ existe un incremento en la extracción de Au en 0.03 g/ton más que a la media hora de prueba para la misma cantidad de tiosulfato.

En este tiempo de reacción ya se volvió a presentar el cambio de coloración en la muestra correspondiente a 4.03 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, el cual fue como en el caso de la cianuración un tono grisáceo, mientras que el de las otras dos cantidades de lixiviante fue de un tono marrón claro.

En la tercera prueba correspondiente a las 4 h de reacción y cuyos resultados se muestran en la Tabla 20, se puede ver que para 2.24 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ existe una recuperación mayor que el de dos horas de reacción, aunque para 3.14 y 4.03 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ disminuyo la disolución de Au.

En la misma figura se puede ver claramente la disminución en lo que respecta a la recuperación para 4.03 mg de tiosulfato en 0.03 g/ton.

Para terminar las pruebas metalúrgicas se tomó una última muestra a las 6 h de reacción, en la cual se puede observar cómo se muestra en la Tabla 20, que existe una disminución en la recuperación de los valores para 2.24 y para 3.14 mg de tiosulfato, arrojando valores de disolución de 0.12 y 0.27 g/ton de Au.

Aunque para el valor de 3.14 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ agregados, es el que sigue presentando, una mayor extracción de valores de Au como se muestra en la misma figura, además de que persiste un cambio de tonalidad diferente a las otras dos muestras.

En base a los resultados que se muestran en la Tabla 20 se concluyó que la mejor recuperación de Au fue la que se obtuvo a las 2 h de proceso, ya que es la que presenta en base a los resultados obtenidos un comportamiento más homogéneo en comparación con las otras muestras. Como son los resultados que se obtuvieron a las 4 y 6 h en los cuales existe una disparidad en la recuperación de Au y la cual podría deberse a procesos secundarios ya que se forman complejos diferentes a los del oro.

Proceso con tiosulfato de sodio				
Na ₂ S ₂ SO ₃ (mg)	disolución (g/ton) ½ h	disolución (g/ton) 2 h	disolución (g/ton) 4 h	disolución (g/ton) 6 h
2,24	0,18	0,12	0,18	0,12
3,14	0,18	0,21	0,36	0,27
4,03	0,18	0,21	0,18	0,18

Tabla. 20. Resultados del proceso general con tiosulfato de sodio.

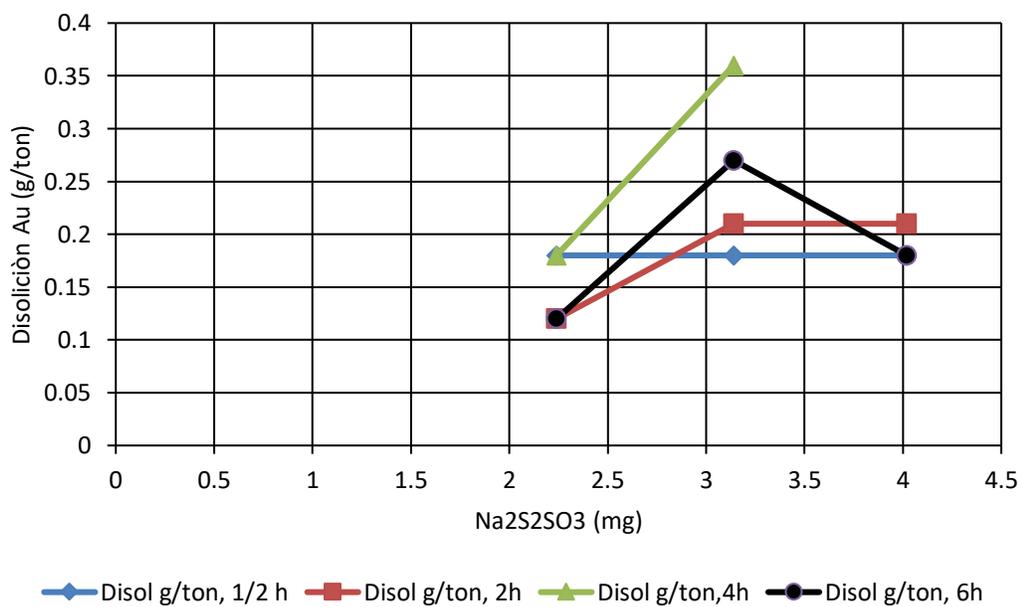


Figura 30: Recuperación de Au (g/ton) para diferentes tiempos

En la figura 31. Se muestra el comportamiento de éste sistema de lixiviación alcalina y con el cual se concluye que para 3.14 mg y 2 h de reacción, existe la mayor extracción de los valores de oro.

Aunque se deja abierta la posibilidad de estudiar el comportamiento de la mena en un tiempo más prolongado y así poder comparar los resultados que se obtengan con los que ya se obtuvieron en estas pruebas.

Además de que se concluye que este sistema de lixiviación alcalina también es factible para aplicarlo a la mena que se trató.

Análogamente de cómo se realizó la recuperación con cianuro se realizó lo mismo para el tiosulfato obteniendo los resultados que se muestran enseguida en la Tabla 21.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Recuperación (%) ½ h	Recuperación (%) 2h	Recuperación (%) 4h	Recuperación (%) 6h
2,24	12	8	12	8
3,14	12	14	24	18
4,02	12	14	12	12

Tabla 21 : Recuperación (%) en diferentes tiempos con tiosulfato de sodio

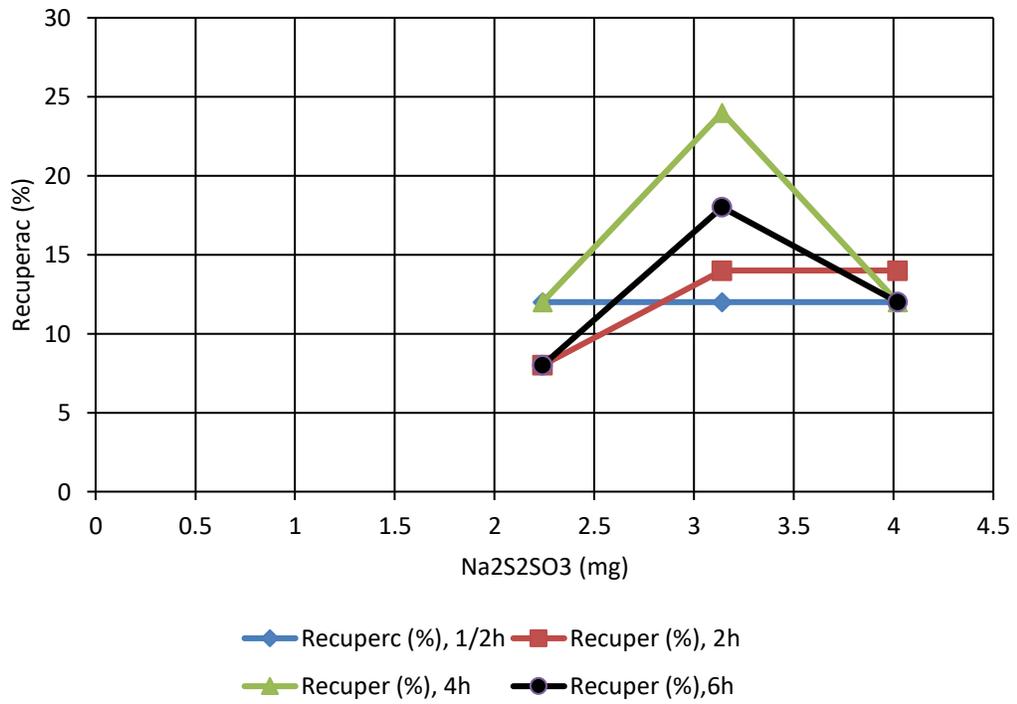


Figura 31: Comportamiento general del proceso de lixiviación con tiosulfato de sodio

Por lo que a 4 h y 3.14 mg de Na₂S₂O₃ bastará para obtener una buena recuperación, aunque también a 6 h y 3.14 mg de Na₂S₂O₃ será suficiente, aunque esto requerirá de un mayor empleo tanto de energía como de reactivos por el efecto que tienen las arcillas sobre muestra.

RESULTADOS COMPARATIVOS DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN POR CIANURO Y POR TIOSULFATO

Una vez que se tienen graficados los resultados de los procesos se decidió tomar los que se obtuvieron a las 48 h de reacción en el caso de la cianuración y los que se obtuvieron a las 2 h de proceso en el caso del tiosulfato, por las razones antes

mencionadas, y como se muestra en la Tabla 22 para un menor uso de reactivo existe una mayor extracción de valores, aunque sería mucho menor la cantidad de reactivo que se utilizaría si en lugar de la utilización del KCN se hubiera utilizado el NaCN, que como ya se mencionó líneas arriba, realizando el mismo proceso para el cálculo necesario del cianuro que se utilizó para las pruebas se puede ver que si se utilizara cianuro de sodio sería la utilización de menos reactivo lixivante.

Además de que con la utilización del cianuro no se necesita del uso de reactivos adicionales para lograr una estabilidad mayor en los complejos formados, como lo es el caso del tiosulfato ya sea de Amonio o de Sodio en este caso.

COMPARACION DE RESULTADOS			
Proceso de Cianuración 48 h		Proceso con tiosulfato de sodio 2h	
KCN (mg)	disolución Au (g/ton)	Na ₂ S ₂ SO ₃ (mg)	disolución de Au (g/ton)
9,50	0,15	2,24	0,12
11,40	0,12	3,14	0,21
21,40	0,36	4,03	0,21
31,40	0,33		

Tabla 22. Resultados de la cianuración vs los resultados con tiosulfato de sodio.

Aunque como han concluido muchos investigadores alrededor del planeta la diferencia de estos dos sistemas radica en que con el tiosulfato no se deben de neutralizar valores como en el caso de la cianuración, en la cual se debe de cuidar la cantidad de cianuro libre presente en las pulpas de los residuos, así como también cuidar el pH para evitar la posible formación del ácido cianhídrico.

Descripción e influencia de las variables a manejar en la lixiviación con tiosulfato:

Para este sistema de lixiviación se planteó la idea de que las variables que se manejarían serían: La concentración del tiosulfato, la velocidad de agitación, el tiempo de residencia del mineral en la solución de tiosulfato y por último una posible aplicación de presión de O₂ elevada, aunque se tuvieron que reducir esas variables a solo la concentración de tiosulfato que se agregaría y el tiempo de residencia del mineral, esto debido a la limitación por parte de la cantidad de mineral disponible.

Para la primera variable se manejó que se tendría que adicionar el 20 % más de la cantidad estequiométrica necesaria para la extracción de los valores presentes en 100 g de mineral, 3.5 veces la cantidad estequiométrica y por último 4.5 veces la cantidad estequiométrica necesaria.

Esto se realizó también así, para asegurar la lixiviación de la muestra debido a la antigüedad del reactivo.

Para la segunda variable se maneja primero un tiempo de $\frac{1}{2}$ h, después de 2, 4 y 6 h, aunque por los antecedentes descritos con anterioridad se sabe que este tipo de lixiviaciones (Sin el uso de cobre y amoníaco) requiere de un tiempo más largo para que suceda la reacción, por lo que estas se propusieron arbitrariamente para observar el comportamiento del mineral a este tipo de reactivo.

Aunque para este sistema de lixiviación queda mucho por realizar tomando en cuenta las demás variables propuestas se tendrá que hacer un mayor énfasis en tratar de buscar un reactivo que permita una mayor estabilidad del tiosulfato y con esto asegurar una mayor estabilidad del complejo formado con los valores Auro-Argentíferos, con la premisa de tratar de evitar pérdida de valores durante el proceso.

Así como también ver los resultados que se obtendrían al utilizar este sistema de lixiviación alcalina en un medio con altas presiones de oxígeno, así como estudiar los aspectos económicos y ambientales con los cuales tal vez se podría tomar la decisión de cambiar el sistema tradicional de lixiviación que en este caso es la Cianuración por éste sistema.

Del análisis de los resultados, se observa que dos procesos comparativamente presentan bajos rendimientos de recuperación de oro, que se explican con los siguientes argumentos:

- a. Se produjo degradación tanto del cianuro como parte del tiosulfato, debido a que las muestras no se oxidaron completamente y por tanto contenían sulfuros.

- b. La presencia de arcillas en las posibles variedades (montmorillonita sódica o cálcica, Illita, etc.), causa la adsorción irreversible del complejo cianuro de oro entre las caras de las arcillas, no así la adsorción reversible en los cantos de la arcilla. Esto explica los marcados cambios de las pendientes en las gráficas de recuperación vs. tiempo, ya que se tiene un proceso de adsorción- desorción del complejo cianurado de oro en función del tiempo.
- c. En los experimentos se utilizaron cantidades muy poco mayores a las estequiométricas correspondientes, para la disolución del Au tanto en la cianuración (0.00095 -0.00314 % KCN, 9.5 a 31.4 ppm) como también en la lixiviación con tiosulfato, con lo cual parte de los reactivos pudieron haber reaccionado con otros elementos. En la práctica cotidiana se utilizan concentraciones diluidas entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón).

Si bien ambos procesos presentan bajos rendimientos, el que presenta mayor performance es el de la lixiviación por cianuración.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES:

- ✓ Ambos procesos son de bajo rendimiento, sin embargo el proceso de lixiviación por cianuración presenta mayor performance que el proceso de lixiviación por tiosulfato.
- ✓ El proceso de lixiviación por tiosulfato es más rápido que el de Cianuración, ya que el proceso por tiosulfato en 2 h se alcanza su mayor recuperación en cambio el de cianuración requiere de 72 h.
- ✓ De los reactivos de lixiviación cianuro de potasio y tiosulfato de sodio, a pesar de sus bajas concentraciones, el cianuro presenta un mejor desempeño que el tiosulfato de sodio para este mineral en particular.

5.2 RECOMENDACIONES

- ✓ Se debe de realizar un estudio mineralógico más profundo, empezando por la parte local hasta llegar a la parte regional de la zona, para tener mayor conocimiento del comportamiento de los cuerpos, así como también para tener una mayor certeza de los minerales presentes en la zona y el porcentaje en el que se encuentran presentes.

- ✓ Se debe de realizar un estudio posterior con el sistema de tiosulfato, tomando en cuenta, todas las posibles variables que pudieran afectar a este proceso de lixiviación alcalina, entre otras el tiempo de residencia del mineral, la velocidad de agitación, la concentración del reactivo, la búsqueda de un estabilizador para que el tiosulfato de sodio tenga una mayor eficiencia en la extracción de los valores.



Bibliografía

Azañero Ortiz, A. (2001). RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA DE MINERALES POR HEAP LEACHING.

http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/v04_n7/recup_oro_plata.htm, Vol. 4 N°07.

C., Gaviria; B., Restrepo; R., Bustamante R. (2018).

<https://es.scribd.com/document/371630696/LibroHidrom-pdf>. Recuperado el 12 de 05 de 2018, de <https://es.scribd.com/document/371630696/LibroHidrom-pdf>

Cengel, Y; Boles, M;. (2012). *Termodinamica*. México: Mac Graw Hill Iberoamericana.

Contreras, D. (1967). *Experimentación de Minerales de Oro y plata por el proceso de cianuración*. México: Comisión de fomento mnero.

Daniel Florencio Lovera Dávila*, Rosa Coronado Falcón, Sixto Vidal Aramburu*, . (2003).

MODELAMIENTO MATEMÁTICO EN LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES AURÍFEROS Y CUPRÍFEROS EN SISTEMAS QUÍMICOS. *Revista del Instituto de Investigación*, 64-70.

Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones* . Santiago, Chile: Santiago de Chile.

Games, S. (2015). *Diseño de una Planta para Recuperación de Oro a Partir de Minerales Sulfurados con Tiosulfato de Sodio como Agente Lixivante*. Quito - Ecuador: Escuela Politecnica Nacional.

Gómez S.; De la Torre E. (1991). *Recuperación de Oro a Partir de Minerales Polisulfurados con Soluciones Amoniacales de Tiosulfato de Sodio*. Quito. Ecuador: EPN-Universidad Quito.

Gaviria, A. R. (2007). Obtenido de https://minas.medellin.unal.edu.co/centro-editorial/cuadernos/download/27_82bc2012fb3e615cb4

HABASHI, F. (1993). *"A Textbook of Hidrometallurgy"*. Quebec-Canada: Mc Graw Hill.

Kuzugüdenli, O. E., Kantar, C. (1999). Recuperado el 21 de mayo de 2018, de https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=3402336&pid=S0718-0764201300010000700007&lng=es

Lagos, R. (2012). Obtenido de <http://studylib.es/doc/265727/modulo-ii-potenciales-y-enlaces>

Layme, M. (2015). *ESTUDIO DE INVESTIGACIÓN PARA ADSORCIÓN DE ORO USANDO RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA PLANTA DEL CONSORCIO MINERO HORIZONTE S. A.* Arequipa: Universidad San Agustín.

Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas*. México: LIMUSA Wiley.

Lobo, R. (1997). *Principios de Transferencia de Masa*. México: México : UAM, Unidad Iztapalapa, 1997.

LÓPEZ TRUJILLO, J. (2013). *ESTUDIO COMPARATIVO DE LA LIXIVIACIÓN ALCALINA DE UNA MENA AURÍFERA*. Mexico: UNAM, Mexico.

Manrique, J. (2005). *MANEJO DE PILAS DE LIXIVIACIÓN DE ORO EN MINERA*. Lima : UNMSM.

Muir, D.M., Aylmore M.G. (2004.). *Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing. Issues and impediments. Mineral Processing and Extractive Metallurgy.* New York: USA.

Patiño y Ramirez. (1991). Recuperado el 20 de mayo de 2018, de https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=3402342&pid=S0718-0764201300010000700010&lng=es

Perea, C. (2016). *Evaluacion de una Metodologia Alternativa a la Cianuración para la Disolución de Oro utilizando Solventes Organicos.* Colombia: Universidad Nacional de Colombia.

ROSENQVIST, T. (1983). *Principles of Extractive Metallurgy.* USA: McGraw-Hill.

Suarez, C. (2015). *ODELACIÓN Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE AU,* . Machala- Ecuador: PROMETEO.

Suarez, S. (24 de octubre de 2014).

<https://es.scribd.com/document/244195152/ECUACIONES-FUNDAMENTALES-DE-LA-TERMODINA-MICA-2013-2-1-pdf>. Recuperado el 21 de mayo de 2018, de <https://es.scribd.com/document/244195152/ECUACIONES-FUNDAMENTALES-DE-LA-TERMODINA-MICA-2013-2-1-pdf>

JURADO EVALUADOR



ING. NARVASTA TORRES, ISRAEL
ASESOR