

**CINÉTICA Y MODELADO DE LA
CIANURACIÓN DE SULFURO DE PLATA A
PARTIR DE CONCENTRADOS MINERALES**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO
DE MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA
PRESENTA

ROSA MARÍA LUNA SÁNCHEZ

OCTUBRE DE 1999

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora:

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Por sus invaluable consejos, motivación
y ayuda incondicional en éste trabajo.

A los miembros del jurado:

Dr. Jorge Pérez Pérez. (IPN)

Dra. Elia G. Palacios Beas. (IPN)

Dr. Ricardo Lobo Oehmichen. (UAM)

Por sus valiosas aportaciones a la tesis.

Dedico esta tesis a:

Dr. Rafael Escarela Pérez

Por su amor, comprensión y apoyo total.

Este trabajo se desarrolló con el apoyo del programa de
BECAS-CRÉDITO de CONACYT

ÍNDICE

	Página
Resumen	1
Capítulo I. Introducción	2
Capítulo II. Revisión bibliográfica	3
Capítulo III. Objetivos	6
Capítulo IV. Desarrollo teórico	7
IV.1.- Reacciones involucradas	7
IV.2.- Especies predominantes	10
IV.3.- Modelo de lixiviación de sulfuro de plata	11
Capítulo V. Metodología experimental	23
V.1.- Reacciones de sulfuro de plata sintético	23
V.2.- Lixiviaciones de mineral concentrado	25
Capítulo VI. Resultados y discusión	28
VI.1.- Determinación de las relaciones estequiométricas de la reacción	28
VI.2.- Cianuración del concentrado mineral	31
VI.3.- Solución numérica: Modelo matemático	38
Conclusiones	46
Nomenclatura	47
Bibliografía	49
Apéndices	52
A.1.- Potenciales electroquímicos y grupos de especies químicas totales	52
A.2.- Ecuaciones de difusión adimensionales	53

ÍNDICE

	Página
A.3.- Resultados experimentales	55
A.4.- Diagrama de flujo del programa utilizado	61

Resumen

La extracción de metales preciosos de menas sulfuradas ha sido tratada por el método de cianuración desde hace más de cien años. No obstante eso, las reacciones que tienen lugar durante este proceso no han sido comprendidas en su totalidad. En el presente trabajo, la primera parte del estudio contempló la reacción de Ag_2S sintético y el oxígeno para determinar, por medio de análisis químicos cualitativos y cuantitativos, cuales de las especies químicas (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , H_2O_2 y SCN^-) se encontraban presentes en las soluciones. Los resultados obtenidos del análisis permitieron establecer las relaciones estequiométricas de la reacción en estudio. Se encontró que la especie de azufre dominante es el tiosulfato.

En la segunda parte, se realizaron lixiviaciones de mineral concentrado para determinar la cinética de extracción de la plata. Se varió la concentración de cianuro de sodio y oxígeno para definir los fenómenos difusionales y de la reacción que se presentan durante la lixiviación a temperatura y presión constantes. Se desarrolló un modelo matemático para la extracción de plata por cianuración, el cual considera la reacción local redox y los complejos en equilibrio en la solución. Se determinó que la extracción de sulfuro de plata de las partículas minerales es un proceso cinéticamente controlado e influenciado por el fenómeno de solubilidad. Se demostró que los resultados experimentales son similares a los predichos por el modelo desarrollado.

Capítulo I. Introducción

La extracción de metales por el método de cianuración es el proceso actualmente utilizado en la industria debido a su gran selectividad y estabilidad. Durante la lixiviación de minerales se pueden presentar cantidades tóxicas de cianuro que no son permitidas en la legislación ambiental. Se han propuesto sistemas alternativos de extracción de metales menos tóxicos al de cianuración como tiosulfato-amoniaco-cobre y tiocianato-yoduro-cobre, entre otros. Sin embargo, se ha demostrado que éstos no resultan económicamente atractivos para la industria, debido a que la cianuración es el proceso con más alto rendimiento de extracción a más bajo costo para la mayoría de los metales.

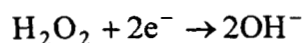
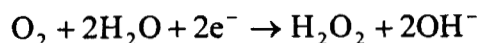
Pese a tener una antigüedad de más de cien años, el estudio de este método no ha sido lo suficientemente amplio para permitir su optimización, especialmente para minerales de plata. Las especies químicas que se forman durante la cianuración de minerales de plata no han sido definidas en su totalidad, así como tampoco las mejores condiciones del sistema que permitan obtener una mayor extracción de este metal. En el presente trabajo se realiza un análisis químico para determinar las especies dominantes de la reacción, así como las reacciones que tienen lugar en el sistema durante la lixiviación utilizando el método de cianuración. Se desarrolla, además, un modelo fenomenológico que permite simular la lixiviación de plata con este proceso.

El trabajo se divide en siete capítulos. El capítulo II presenta el análisis de los trabajos relevantes desarrollados a la fecha, referentes a la extracción de metales desde el punto de vista electroquímico y químico. Esta revisión bibliográfica permite delimitar los objetivos de la tesis que se encuentran en el capítulo III. El capítulo IV contiene el análisis teórico de los equilibrios químicos de las especies que pueden estar presentes en el sistema, así como la teoría relativa al modelo. La metodología experimental contenida en el capítulo V se divide en dos secciones: las reacciones del sulfuro de plata sintético con el agente oxidante y las lixivitaciones del mineral concentrado. Los resultados obtenidos en la experimentación y el modelado se discuten en el capítulo VI. En el capítulo VII se señalan las conclusiones de este trabajo, sus implicaciones y alcances.

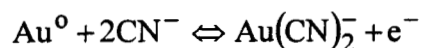
Capítulo II. Revisión Bibliográfica

La acción solvente de soluciones acuosas de cianuros alcalinos para disolver metales preciosos como la plata y el oro fue observada en 1783 por Scheele y posteriormente, corroborada por Bagration en 1843. En 1887, MacArthur y los hermanos Forrest utilizaron el cianuro para la extracción de oro de sus minerales, patentando el método de extracción por cianuración en la industria (Habashi, 1967).

Uno de los primeros investigadores que estudió las reacciones que se llevan a cabo durante la extracción de oro en presencia de cianuro fue Boonstra en 1943 (Habashi, 1967). Él propone que la disolución de oro en soluciones de cianuro, por métodos electroquímicos, es similar al proceso de corrosión, en el cual el oxígeno disuelto en la solución se reduce a peróxido de hidrógeno y iones hidróxido, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Simultáneamente, el oro se oxida:



Sin embargo, este autor no estableció cuál es el paso determinante en las reacciones durante el proceso de disolución.

Habashi (1967) realizó una recopilación de los trabajos de Boonstra y otros autores, presentando algunas de las relaciones óptimas de cianuro/oxígeno consumido en la reacción de metales puros como oro y plata. Esta recopilación incluye datos de difusividades de O_2 y NaCN , las cuales son determinadas experimentalmente. Uno de los parámetros experimentales importantes es que la solución de cianuro debe mantenerse alcalina (pH mayor de 9.5) para reducir la formación de ácido cianhídrico.

Un análisis más detallado de las reacciones de cianuro con diferentes metales puros fue realizado por Osseo-Asare y col., (1984). Ellos desarrollaron un programa de computadora para calcular una serie de diagramas tales como: Eh-pH, $\log[\text{CN}^-]$ -pH y $\log[\text{Me}]$ -pH para

sistemas del tipo Me-CN-H₂O. Estos diagramas se elaboraron con base en las reacciones que se llevan a cabo entre un metal y la solución de cianuro de acuerdo a los resultados experimentales presentados por Habashi, (1967). Los diagramas muestran los tipos de complejos que pueden formarse con la plata, donde se observa que el complejo más estable es el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ cuando se utilizan altas concentraciones de cianuro. Estos autores afirman que el comportamiento de la plata puede ser similar al que presenta el oro, sólo que en ciertas condiciones de pH y concentración de cianuro, se observa la presencia de una fase sólida, AgCN.

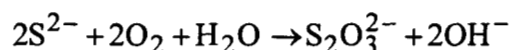
Kudryk y Kellogg (Wadsworth, 1989) establecieron la naturaleza electroquímica de la cianuración del oro y explicaron el desplazamiento abrupto en regímenes cinéticos con base en potenciales mixtos. Muestran que a medida que aumenta el porcentaje de concentración de cianuro, la velocidad de reacción se mueve del control de difusión de cianuro al de oxígeno. Se describe la extracción con base en la ley de la difusión de Fick y presenta buenos resultados cuando los potenciales mixtos se encuentran en función de las concentraciones de O₂ y CN⁻.

Wadsworth en 1989 planteó un mecanismo y desarrolló un modelo para la cianuración de oro (utilizando los resultados de los estudios de Kudryk y Kellogg) en disco rotatorio y soluciones de KCN, a partir de las reacciones planteadas por Boonstra. El modelo de Wadsworth se basa en la difusión de ambos reactivos fluidos con cinética de transferencia de carga en la superficie del metal. Los resultados muestran un gran acercamiento a las curvas experimentales obtenidas por Kudryk y Kellogg. Wadsworth explica que la forma de las curvas no está limitada únicamente por el sobrepotencial de difusión. La cinética de la reacción del oro puro en disco rotatorio, puede ser aplicada similarmente para la extracción de plata pura sin embargo, en este último caso la cinética es mucho más lenta.

Posteriormente, Wadsworth (1991) desarrolla una ecuación generalizada para el proceso de lixiviación, basado en su trabajo anterior. Esta ecuación fue aplicada a otros metales que forman complejos estables como la plata pura con cianuro. Presenta gráficas de velocidades de disolución de plata en régimen estacionario para diferentes valores de presiones de oxígeno como agente oxidante.

Como se puede ver, ha habido una gran cantidad de trabajo fundamental sobre oro y plata metálicos en sistemas de cianuro. Sin embargo, en la mayoría de los minerales, la plata se encuentra en forma de sulfuro (argentita, Ag_2S), cuyo estado de oxidación difiere del de la plata metálica.

Shoemaker y col.(1980) presentan la reacción entre el sulfuro de plata y el cianuro, estableciendo que la reacción es lenta y reversible. Para que se favorezca la formación de dicianurato de plata, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, es necesario mantener alta la concentración de cianuro (mayor a 0.04 M). La reacción que proponen para el comportamiento del azufre es:



Los autores no presentan más detalles de las condiciones experimentales ni la cinética de la reacción anterior.

Zhang y col., (1997) presentan una serie de posibles reacciones que ocurren durante la lixiviación de sulfuro de plata con cianuro. A diferencia de Shoemaker y col., éstos se basan únicamente en cálculos y diagramas de predominancia termodinámicos de plata pura sin tomar en cuenta las especies formadas a partir de azufre. Zhang y col., concluyen que la cinética de la reacción está limitada por el grado de oxidación del sulfuro; sin embargo, no determinan ésta. Se afirma también que la variación de la presión de oxígeno no afecta la predominancia de los cianuros de plata solubles.

De lo anterior, puede notarse que no ha sido establecida claramente la reacción entre el sulfuro de plata y el agente oxidante en la cianuración. No están determinadas las especies químicas predominantes en el sistema que involucran al azufre ni el intervalo de concentración de cianuro óptimo que favorezca la alta conversión de extracción de plata durante la lixiviación en la industria.

Capítulo III. Objetivos

Objetivo general: Determinar y modelar la velocidad de lixiviación del sulfuro de plata en minerales concentrados utilizando el método de cianuración en presencia de oxígeno como agente oxidante.

Objetivos particulares:

Fase Experimental.

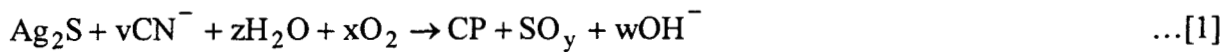
- 1) Determinar las relaciones estequiométricas en las reacciones químicas por cianuración que se llevan a cabo entre el sulfuro de plata sintético y el agente oxidante y establecer las especies y reacciones químicas predominantes del sistema.
- 2) Realizar las lixivaciones del sulfuro de plata en minerales concentrados con el agente oxidante, variando las concentraciones de cianuro como agente complejante de la reacción.

Fase teórica.

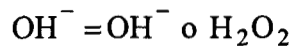
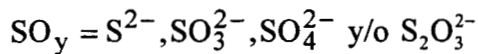
- 1) Implantar un modelo que describa la lixiviación del sulfuro de plata (argentita) a nivel partícula por el método de cianuración.
- 2) Validar el modelo con los resultados experimentales obtenidos de la lixiviación del concentrado mineral..

Capítulo IV. Desarrollo Teórico

En la cianuración de sulfuro de plata con oxígeno, se llevan a cabo dos tipos de reacciones: óxido-reducción en la interfase mineral-solución, y de complejación en el fluido. Las reacciones que tienen lugar en solución alcanzan el equilibrio químico. En forma global, las reacciones entre el sulfuro de plata y el oxígeno en medios acuosos cianurados, pueden representarse como:



donde :



La reacción [1] presenta dos tipos de reacciones que se llevan a cabo: reacciones de óxido-reducción y de complejación.

IV.1 Reacciones Involucradas

Reacciones de óxido-reducción

En las reacciones de óxido-reducción, el oxígeno desempeña el papel de agente oxidante y el azufre el de reductor. La reducción de oxígeno puede llevarse a cabo ya sea total o parcialmente como se muestra a continuación (Wadsworth, 1991):

Reducción total



Reducción parcial

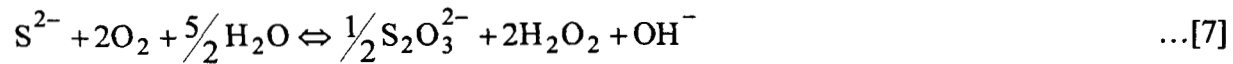


Desarrollo Teórico

La combinación del azufre contenido en la plata (Ag_2S) con el oxígeno, cuando éste presenta una reducción total (Ecuación[2]), puede dar lugar a alguna de las siguientes reacciones:



Cuando la reducción de oxígeno es parcial (Ecuación [3]), la interacción con la especie de azufre en la plata conduce a alguna de las reacciones que se muestran a continuación:



Las ecuaciones [4]-[9] son posibles de acuerdo a los potenciales electroquímicos reportados en la literatura (Shuey, 1975; Bard, 1985) (Ver Apéndice A.1).

Reacciones de complejación

En las reacciones de complejación la existencia de un metal y un ligando da paso a la especie química complejada que se representa por la siguiente ecuación:



donde: $m = a \cdot p + b \cdot q$

a, b = coeficientes estequiométricos

p, q = valencia

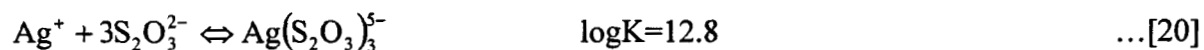
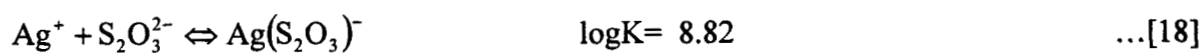
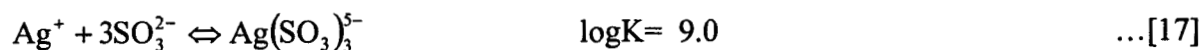
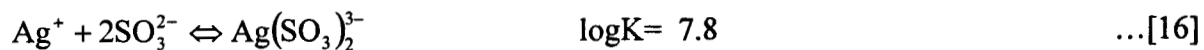
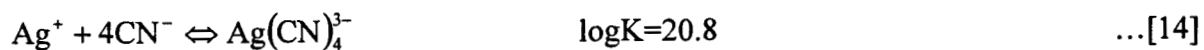
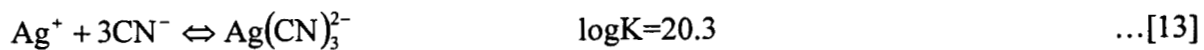
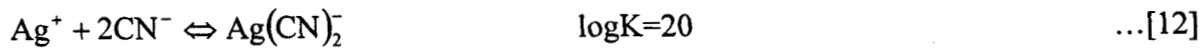
L = ligando

M = metal

En el equilibrio, la constante del i-ésimo complejo está definida por:

$$K_{eqi} = \frac{[M_a L_b^m]}{[M^{p+}]^a [L^{q-}]^b} \quad \dots[11]$$

El valor de la constante de equilibrio indica la posibilidad de formación y estabilidad de un complejo. Estos valores (Smith y Martell, 1976) permiten establecer las cantidades de los complejos que se forman durante la lixiviación del sulfuro de plata y el oxígeno durante la cianuración a 20° C. Las diversas especies químicas que pueden estar presentes en la solución son las siguientes:



La formación de los complejos mostrados implica que las especies químicas que termodinámicamente pueden existir en el seno del fluido son aquellas mostradas en la Tabla I. La detección de la especie de azufre dominante en el medio, así como la determinación de la presencia del peróxido de hidrógeno, son pasos importantes para descartar algunas reacciones y, consecuentemente, sus productos, que no se presentan durante la lixiviación en las condiciones industriales. Ambas determinaciones ayudan a definir el mecanismo de reacción que tiene lugar en la lixiviación del sulfuro de plata y calcular las especies químicas dominantes.

Tabla I. Especies químicas que pudieran existir en el seno de la solución durante la lixiviación de sulfuro de plata y cianuro.

1= S^{2-}	8= $Ag(CN)_2^-$	15= $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$
2= O_2	9= $Ag(CN)_3^{2-}$	16= $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$
3= $S_2O_3^{2-}$	10= $Ag(CN)_4^{3-}$	17= $Ag_2(S_2O_3)_4^{6-}$
4= SO_3^{2-}	11= $Ag(SO_3)^-$	18= $Ag_3(S_2O_3)_5^{7-}$
5= SO_4^{2-}	12= $Ag(SO_3)_2^{3-}$	19= $Ag_6(S_2O_3)_8^{10-}$
6= Ag^+	13= $Ag(SO_3)_3^{5-}$	20= H_2O_2
7= CN^-	14= $Ag(S_2O_3)^-$	21= OH^-

IV.2 Especies predominantes

Una vez establecido el mecanismo por el cual se reduce el oxígeno y se oxida la especie de azufre presente en la fase fluida, las especies químicas predominantes en la fase fluida se determinan a partir de la solución de un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales resultante de los balances de elementos, las cuales relacionan la formación de los diversos complejos que ocurren en el seno de la fase fluida y las reacciones redox descritas anteriormente.

En la Tabla I se numeraron las especies químicas que pueden existir en la fase fluida. Sin embargo, las concentraciones de las diferentes especies ahí presentes dependen del medio químico local en cada punto de la partícula mineral y el cálculo de la difusión para cada una de las especies es más complicado. Una manera simplificada de calcular la difusión de todas las especies en la fase fluida, es agrupar los complejos formados, así como las especies libres, que relacionan al elemento químico o grupo funcional total. De ésta forma, las reacciones de formación y desaparición de los complejos se cancelan entre ellas mismas (Lapidus, 1992). Los grupos de especies totales están dados por (Ver Apéndice A.1):

$$\text{Azufre total } =[A_T]= C_1 + 2C_3 + C_4 + C_5 + C_{11} + 2C_{12} + 3C_{13} + 2C_{14} + 4C_{15} + 6C_{16} + 8C_{17} + 10C_{18} + 16C_{19} \quad \dots[24]$$

$$\text{Plata Total } =[P_T]= C_6 + C_8 + C_9 + C_{10} + C_{11} + C_{12} + C_{13} + C_{14} + C_{15} + C_{16} + 2C_{17} + 3C_{18} + 6C_{19} \quad \dots[25]$$

$$\text{Cianuro Total } =[CI_T]= C_7 + 2C_8 + 3C_9 + 4C_{10} \quad \dots[26]$$

$$\text{Agente Oxidante Total } =[AO_T]= C_2 \quad \dots[27]$$

$$\text{Hidróxido Total } =[OH_T]= C_{20} + C_{21} \quad \dots[28]$$

IV.3 Modelo de lixiviación de sulfuro de plata

En los minerales concentrados de sulfuros metálicos la porosidad es casi nula y por ende, la difusión de reactivos y productos y la reacción de óxido-reducción entre los reactivos sólidos y fluidos se llevan a cabo en serie. Además, dado que la partícula contiene más de 98% de materiales que son inertes a la cianuración, el paso de la reacción por una zona deja una capa que mantiene una estructura porosa firme. Por las razones anteriores, se explica porqué se ha observado un comportamiento de tipo núcleo decreciente (Lapidus, 1992) en una partícula de diámetro constante. En este trabajo se utiliza dicho modelo para describir la lixiviación.

Modelo de Reacción de Núcleo Decreciente

La reacción de lixiviación primero se lleva a cabo en la zona exterior de la partícula sólida, es decir, los reactivos que se encuentran en la fase fluida, reaccionan con el sólido,

Desarrollo Teórico

obteniéndose los productos en el fluido. Después el plano de reacción se desplaza hacia el interior del sólido dejando atrás el material convertido y sólido inerte (Levenspiel, 1987). Por lo que durante el desarrollo de la reacción, existe un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño disminuye conforme transcurre la reacción (ver Figura 1). Este modelo presenta las siguientes consideraciones:

- El sistema es isotérmico.
- El metal que se desea extraer tiene una distribución inicial uniforme en toda la partícula mineral, y las otras especies presentes se consideran inertes o al menos, no reaccionan con el mismo oxidante.
- La partícula mineral es esférica y conserva su tamaño y forma durante el proceso de extracción.
- El plano de reacción se considera bien definida y las resistencias a la transferencia de masa externa, la difusión y la reacción actúan en serie, como se muestra en la Figura 1.

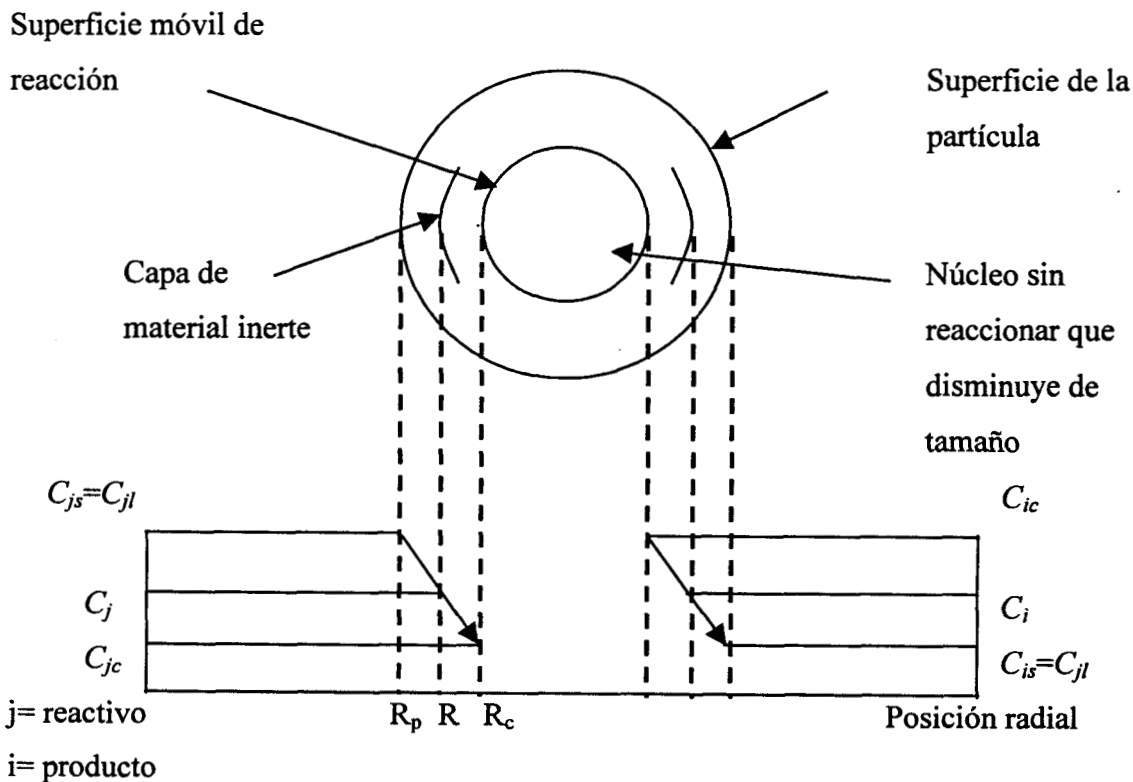


Figura 1. Modelo de núcleo decreciente

Desarrollo Teórico

El sistema químico que se presenta es multicomponente no obstante, se considera un sistema pseudobinario dado que los reactivos oxígeno y cianuro se consideran en exceso en la solución durante toda la reacción.

Realizando un balance de materia para la j -ésima especie química dentro de la capa de material inerte y considerando que las reacciones químicas involucradas de carácter homogéneo (complejación) que se llevan a cabo son instantáneas, así como la difusividad efectiva de las especies químicas se considera constante, se llega a la siguiente ecuación:

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{D_j}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \frac{\partial C_j}{\partial R} \right] + r_{Fj} - r_{Hj}, \quad R_c < R < R_p \quad \dots[29]$$

donde: r_{Fj} = velocidad de formación de la especie j
 r_{Hj} = velocidad de desaparición de la especie j
 ε = porosidad de la capa de inertes
 D_j = difusividad efectiva de la especie j
 R = radio de la partícula
 R_c = radio del núcleo sin reaccionar.
 R_p = radio de la partícula

Las especies químicas que se encuentran dentro de la partícula pueden interactuar mediante reacciones de complejación. Dado que las reacciones se consideran instantáneas, a medida que las especies químicas se forman, otras desaparecen.

Cuando se aplican los balances de materia a los grupos de especies químicas totales (ecuaciones [24]-[28]), los términos de formación y desaparición se eliminan (Lapidus, 1992). La difusión de la especie química total j en la capa de inerte puede ser expresada utilizando la segunda ley de Fick en coordenadas esféricas:

$$\varepsilon \frac{\partial [C_T]}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{D_j}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_j}{\partial R} \right) \right\} \quad R_c < R < R_p \quad \dots[30]$$

donde: $[C_T]$ = Concentración de la especie química total j

Las condiciones iniciales y de frontera para cada grupo de especies totales son:

Condiciones Iniciales

Las concentraciones de los grupos de especies químicas totales en toda la solución corresponden a las concentraciones iniciales adicionadas al sistema. Las especiaciones se calculan con base en los equilibrios de las reacciones que tienen lugar en el seno de la solución.

La posición del frente de reacción comienza en la parte exterior de la partícula. La agitación utilizada en el reactor es suficiente (Lapidus, 1993) para poder despreciar la resistencia por transferencia de masa en la película del fluido sobre el sólido. Por eso, las concentraciones de los grupos totales en la superficie de la partícula son consideradas iguales a las del seno de la solución.

$$@ t=0, R_p = R_c, [C_T] = [C_T]^0$$

Para cada especie química total se tiene:

$$[A_T] = 0 = \text{azufre total} \quad \dots[31]$$

$$[CI_T] = [CI_T]^0 = \text{cianuro total} \quad \dots[32]$$

$$[AO_T] = [AO_T]^0 = \text{agente oxidante total} \quad \dots[33]$$

$$[P_T] = 0 = \text{plata total en solución} \quad \dots[34]$$

$$[OH_T] = [OH_T]^0 = \text{hidróxido total (relacionada con el pH inicial en el seno de la solución)} \quad \dots[35]$$

Condiciones de Frontera

En la superficie de la partícula R_p .- Se realiza un balance de materia para cada una de las especies químicas en el seno del fluido, que relaciona el consumo o producción de cada una de las especies químicas presentes en el sistema. Dichos balances involucran las relaciones estequiométricas de la reacción general. Para la plata, se considera que toda la plata que

reacciona pasa al seno del fluido. El hidróxido total será la concentración inicial, la cual está relacionada con el pH inicial en el seno de la solución, más la cantidad estequiométrica que se forma en la reacción. En el caso del azufre total, la cantidad estequiométrica de la reacción está relacionada con la fracción convertida de la plata.

La concentración de oxígeno en el seno de la solución se considera constante y en equilibrio con la fase gaseosa porque existe un suministro continuo a la solución lixivante por burbujeo. El cianuro total, que incluye los complejos de plata se considera constante durante toda la reacción.

$$@ t > 0, \quad R = R_p$$

$$[A_T]_{SF} = \frac{1}{2} \alpha X \quad \dots[36]$$

$$[CI_T]_{SF} = [CI_T]^0 \quad \dots[37]$$

$$[AO_T]_{SF} = [AO_T]^0 \quad \dots[38]$$

$$[P_T]_{SF} = \alpha X \quad \dots[39]$$

$$[OH_T]_{SF} = [OH_T]^0 + \frac{1}{2} \alpha X \quad \dots[40]$$

donde: X = conversión de plata

$$\alpha = \text{Factor constante para el balance de materia en la solución} = \frac{\rho_L W}{\rho_M}$$

ρ_L = densidad de la plata en el mineral

ρ_M = densidad del mineral

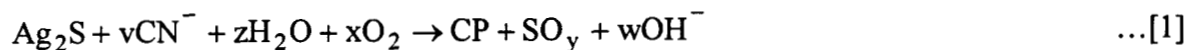
W = cantidad de material mineral para ser lixiviado en un litro de solución

En la frontera del núcleo de reacción R_c .- El establecimiento de estas condiciones para cada grupo total de especies químicas se hizo con base en los resultados experimentales de la primera fase de estudio. (Ver Capítulo VI)

El flux de azufre total se relaciona estequiométricamente con el flux de plata total de acuerdo con el mineral (Ag_2S):

$$N_{[A_T]} = \frac{1}{2} N_{[P_T]} \quad \dots[41]$$

Los fluxes de los cuatro grupos de especies químicas totales se relacionan de acuerdo a la Ecuación [1], que se establecerá experimentalmente (ver Capítulo VI):



De esta forma, el flux de agente oxidante total esta relacionado estequiométricamente al flux de plata total, pero de signo contrario.

$$N_{[AO_T]} = -\frac{x}{2} N_{[P_T]} \quad \dots[42]$$

El flux de hidróxido total se puede expresar como:

$$N_{[OH_T]} = -\frac{w}{x} N_{[AO_T]} \quad \dots[43]$$

El flux de cianuro total es igual a cero debido a que no hay un consumo neto en el sistema (se consideran los complejos de plata y el cianuro libre en el mismo término),

$$N_{[CI_T]} = 0 \quad \dots[44]$$

Para la condición de frontera relativa a la reacción de oxidación, existen dos posibilidades:

- a) que ésta sea tan rápida que alcance el equilibrio o
- b) que la reacción tenga una cinética lenta, con respecto al equilibrio.

La elección de la condición correcta se basa en los resultados experimentales. En el caso donde la reacción de oxidación alcanza el equilibrio, la condición de frontera puede ser expresada de la siguiente manera:

$$K_{eq} = \frac{[Ag(CN)_v^-]^2 [SO_y] [OH^-]^w}{[CN^-]^{2v} [O_2]^x} \quad \dots[45]$$

Por otro lado, si la reacción (Ecuación [1]) es lenta, con respecto al equilibrio, y el proceso está controlado por la cinética de la reacción, la condición de frontera será la siguiente:

$$r_{SO_y} = k_c [S^{2-}]^\beta [O_2]^\gamma \quad \dots[46]$$

donde: r_{SO_y} = velocidad de formación de la especie SO_y

k_c = constante de reacción

β, γ = órdenes de reacción del ion sulfuro y el oxígeno, respectivamente.

Sin embargo, dado que el ion sulfuro se encuentra sólo en el centro del núcleo de reacción e inmediatamente reacciona para formar el ion tiosulfato y los respectivos complejos con plata, la velocidad de reacción se calculó en función de la solubilidad del sulfuro de plata y la formación del ion tiosulfato. Esto es,

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [S^{2-}] \quad \dots[47]$$

despejando al ion sulfuro de la anterior ecuación y sustituyendo en la Ecuación [46], se tiene la siguiente expresión:

$$r_{SO_y} = k_c \left[\frac{K_{ps}}{(Ag^+)^2} \right]^\beta [O_2]^\gamma \quad \dots[48]$$

Desarrollo Teórico

La velocidad de reacción involucra los órdenes de reacción para cada especie química que describen el comportamiento de éstas en función de su concentración. Los valores de éstos pueden ser determinados experimentalmente o suponerse bajo consideraciones teóricas.

La velocidad de encogimiento del núcleo no reaccionado puede determinarse por un balance de materia con respecto al flux del metal deseado. Para esto, considerando que ρ_M es la densidad molar de plata en el sólido, y V el volumen de una partícula, la cantidad de moles del metal presente en la partícula es (Levenspiel, 1987):

$$n_M = \rho_M V = \left(\frac{\text{moles de metal}}{\text{cm}^3 \text{ sólido}} \right) (\text{cm}^3 \text{ sólido})$$

La disminución del volumen o del radio del núcleo de reacción que corresponde a la desaparición de dn_M moles del metal reactante viene dado por:

$$-dn_M = -\rho_M d\left(\frac{4}{3}\pi R_c^3\right) = -4\pi\rho_M R_c^2 dR_c$$

Entonces, la velocidad de encogimiento se expresa como:

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{D_{Ag}}{\rho_M} \frac{\partial C_{Ag}}{\partial R} \Big|_{R=R_c} \quad \dots[49]$$

La Ecuación [49] relaciona la conversión del metal deseado con la posición del núcleo decreciente (Levenspiel, 1987) de la siguiente manera:

$$X = 1 - \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^3 \quad \dots[50]$$

El sistema de ecuaciones de difusión y sus condiciones iniciales y de frontera a resolver esta integrado por: la Ecuación [30] para los cinco grupos de especies, las ecuaciones [31]-[44] y las ecuaciones [45] y [46] de manera independiente.

Desarrollo Teórico

Para resolver el sistema de ecuaciones mencionado, se realizó un adimensionamiento de las mismas con el objetivo de tener un mejor manejo de dicho sistema. Las variables para llevar a cabo éste proceso son aquellas utilizadas por Taylor y colaboradores (1983):

$$\eta = \frac{R - R_c}{R_p - R_c} \quad \dots[51]$$

$$\phi = \frac{R_c}{R_p} \quad \dots[52]$$

$$C_j^* = \frac{C_j}{C_j^o} \quad \dots[53]$$

$$[C_T]^* = \frac{[C_T]}{C_j^o} \quad \dots[54]$$

$$\tau = \frac{D_{O_2} t}{R_p^2} \quad \dots[55]$$

$$\Delta_j = \frac{D_j}{D_{O_2}} \quad \dots[56]$$

donde: C_j^o = Concentración de referencia, O_2 ó CN^- , para adimensionar las ecuaciones de difusión.

Utilizando las variables (ecuaciones [51]-[56]) para adimensionar las ecuaciones [30]-[50] se obtienen las siguientes expresiones:

$$\varepsilon \frac{\partial [C_T]^*}{\partial \tau} \Big|_{\eta} = \frac{\Delta_j}{(1-\phi)^2} \left[\frac{\partial^2 C_j^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial C_j^*}{\partial \eta} \left\{ \frac{2(1-\phi)}{\eta(1-\phi)+\phi} + \frac{\varepsilon(1-\eta)(1-\phi)}{\Delta_j} \frac{d\phi}{d\tau} \right\} \right] \quad \dots[57]$$

que corresponde a la Ecuación [30]. $[C_T]^* = [P_T], [CI_T], [AO_T], [A_T]$ y $[OH_T]$

Condiciones iniciales

@ $\tau = 0$

$$[A_T]^* = 0 \quad \dots[58]$$

$$[CI_T]^* = \frac{[CN]_{inicial}^-}{[CN]_{SF}} = 1 \quad \dots[59]$$

$$[AO_T]^* = \frac{[O_2]_{inicial}}{[O_2]_{SF}} \quad \dots[60]$$

$$[P_T]^* = 0 \quad \dots[61]$$

$$[OH_T]^* = \frac{10^{-10.6}}{[O_2]_{SF}}, \text{ donde: pH} = 10.6 \text{ inicial de la solución, } SF = \text{seno de fluido} \quad \dots[62]$$

Condiciones de frontera

@ $\tau > 0$, en R_p

$$[A_T]^* = \frac{1}{2}\alpha(1 - \phi^3) \quad \dots[63]$$

$$[CI_T]^* = 1 \quad \dots[64]$$

$$[AO_T]^* = 1 \quad \dots[65]$$

$$[P_T]^* = \alpha(1 - \phi^3) \quad \dots[66]$$

$$[OH_T]^* = \frac{10^{-10.6}}{[O_2]_{SF}} + \frac{w}{2}\alpha(1 - \phi^3) \quad \dots[67]$$

@ $\tau < 0$, en R_c

$$\frac{d[A_T]^*}{d\eta} = \frac{1}{2} \frac{\Delta_{Ag}}{\Delta_{SO_2}} \left[\frac{d[P_T]^*}{d\eta} \right] \quad \dots[68]$$

$$\frac{d[CI_T]^*}{d\eta} = 0 \quad \dots[69]$$

$$\frac{d[AO_T]^*}{d\eta} = -\frac{x}{2} \Delta_{Ag} \left[\frac{d[P_T]^*}{d\eta} \right] \quad \dots[70]$$

$$\frac{d[OH_T]^*}{d\eta} = -\frac{w \Delta_{O_2}}{x \Delta_{OH^-}} \left[\frac{d[AO_T]^*}{d\eta} \right] \quad \dots[71]$$

Para el caso en que la condición de frontera sea la cinética de la reacción se tiene (Ecuación [48]):

$$\frac{d[SO_y]}{d\eta} = Da (1-\phi) \left\{ \frac{K_{ps}}{[Ag]^*2 [O_2]^3} \right\}^\beta [AO_T]^* \quad \dots[72]$$

donde: Da = Número de Damköhler, $Da = \frac{k_c R_p}{D_j}$

k_c = constante cinética

R_p = radio de partícula

$$\frac{d\phi}{d\tau} = \frac{[O_2]}{\rho_M} \frac{\Delta_{Ag}}{(1-\phi)} \frac{d[P_T]^*}{d\eta} \quad \dots[73]$$

El adimensionamiento de las ecuaciones de difusión, se presenta más detallado en el Apéndice A.2. Las difusividades de las diferentes especies químicas se tomaron de la literatura y otras se calcularon por correlaciones (Tiosulfato de sodio e hidróxido de sodio). La Tabla II presenta los datos de difusividades.

La concentración de O_2 disuelto en la solución se calculó utilizando la constante de Henry (Wadsworth, 1991):

$K_H = 7.97 \text{ E-}08 \text{ mol/cm}^3 \text{ psi}$ = Constante de Henry para el oxígeno a 25 °C.

Tabla II. Difusividades de las especies químicas.

Compuesto	Difusividad x 10 ⁵ (cm ² /s)	Referencia
Cianuro de sodio	1.83	Habashi, 1967
Oxígeno	2.76	Habashi, 1967
Tiosulfato de sodio	1.13	Horvath, 1985
Hidróxido de sodio	2.72	Horvath,, 1985
Dicianurato de plata	1.28	Wadsworth, 1991

Capítulo V. Metodología experimental

La parte experimental se desarrolló en dos fases:

La Fase I tuvo como objetivos determinar las especies químicas y las relaciones estequiométricas de la(s) reacción(es) que se llevan a cabo en el sistema, utilizando sulfuro de plata sintético con un agente oxidante por cianuración. Se verificó o descartó la presencia en solución de cada una de las especies de azufre contenidas en la Tabla I.

En la Fase II se realizaron las lixiviaciones de sulfuro de plata en minerales concentrados para verificar la validez del modelo.

V.1 Reacciones de sulfuro de plata sintético

Se preparó el sulfuro de plata (Ag_2S) a partir de una solución de nitrato de plata 1 M (AgNO_3) y sulfuro de sodio (Na_2S) acuoso. Se realizó la preparación de la siguiente manera: a 50 mL de la solución de nitrato de plata se le agregó 1 g de sulfuro de sodio y se observó un precipitado negro. Para corroborar si era suficiente la cantidad de sulfuro de sodio agregado, se tomó una cantidad de la solución nadante del precipitado y se le agregaron gotas de patrón de plomo. Se observaron pequeñas partículas de precipitado que indicaron positiva la prueba. Posteriormente, se filtró el precipitado y se dejó secar el sólido hasta obtener un polvo negro fino listo para las reacciones con el agente oxidante por cianuración.

A) Se llevó a cabo la reacción de sulfuro de plata sintético y cianuro en medio acuoso, con el objeto de observar el comportamiento de las especies en reacción en un medio inerte (nitrógeno). Se prepararon 250 mL de solución de cianuro 0.01 M con un pH de 10.60, ajustado con NaOH 0.1 M. Dicha solución fue vertida en un matraz kitazato de 125 mL cerrado con un tapón horadado para la inyección del nitrógeno. Posteriormente, el matraz se colocó en una parrilla marca Thermolyne y se controló a las condiciones de 20°C y 250 r.p.m.(agitador magnético). Se burbujó una corriente de nitrógeno durante 30 minutos en la solución con el fin de desoxigenarla sin tomar muestras de la reacción. Después de este tiempo, se agregaron 0.1 g de Ag_2S sintético a la solución. Para determinar las concentraciones de plata en solución, se tomaron muestras de 5 mL aproximadamente de la solución cada media hora durante 3 hrs. Las muestras fueron cuantificadas en un

espectrofotómetro de absorción atómica (EAA), Varian Modelo Spectr AA-20. Las condiciones utilizadas están reportadas en el Apéndice A.3.

B) La reacción de sulfuro de plata sintético y cianuro en medio acuoso en presencia de agente oxidante, se representa en la ecuación [1]. Se realizaron dos experimentos, en el primero se utilizó aire como agente oxidante y en el segundo, oxígeno.

Para las lixiviaciones de Ag_2S sintético con aire y oxígeno se siguieron pasos similares de preparación al inciso A). Se tomaron muestras de aproximadamente 5mL de la solución cada 15 min. durante 2 hrs. Las siguientes muestras fueron tomadas cada media hora en un intervalo de 1 hora y finalmente, muestras cada hora durante 8 hrs. El experimento fue detenido a las 24 hrs. de iniciada la reacción, tomándose en este momento la última muestra de la solución. De la solución lixivante obtenida en la reacción con oxígeno, se llevó a cabo la identificación de sulfuro, sulfato, sulfito, tiosulfato, tiocianato y peróxido de hidrógeno con base en pruebas cualitativas (Charlot, 1976), las cuales proporcionaron información acerca de la presencia o ausencia de una especie química en la solución. Posteriormente, se realizó el análisis cuantitativo (Vogel, 1961) de las especies químicas detectadas en el análisis cualitativo.

Análisis cualitativo de especies químicas

Las especies químicas fueron analizadas con base en las siguientes concentración límite:

Sulfato.- Concentración límite mínima 100 ppm. Ensayo con sulfato de bario.

Sulfito.- Concentración límite mínima 100 ppm. Ensayo: decoloración de la fucsina.

Tiosulfato.- Concentración límite mínima 30 ppm. Ensayo: Decoloración de yodo-yoduro-engrudo de almidón.

Tiocianato.- Concentración límite mínima 10 ppm. Ensayo: Formación del complejo férrico.

Peróxido de hidrógeno.- Concentración límite mínima 6 ppm. Ensayo: Reacción con las sales de titanio.

De las pruebas efectuadas se observó que la especie de azufre presente es el ion tiosulfato. Cabe hacer notar que se cuantificó directamente el ion sulfito dado que no fue muy claro su análisis cualitativo.

Análisis cuantitativo de especies observadas.

Tiosulfato.- Se cuantificó el ion tiosulfato utilizando el método de yodometría. Se llevaron a cabo cuatro pruebas de la solución lixivante donde intervino el oxígeno como agente oxidante.

Sulfito.- La cuantificación del ion sulfito fue por el método de fucsina ácida con una concentración límite mínima de 60 ppm. y condiciones diferentes a aquellas realizadas en el análisis cualitativo. No se detectó la presencia de éste ion, corroborándose así el método anterior.

V.2 Lixiviaciones de mineral concentrado

Los experimentos realizados en la primera parte del estudio, permitieron definir las especies involucradas en la cianuración de sulfuro de plata sintético con oxígeno. En esta parte del estudio, se llevaron a cabo una serie de pruebas de lixiviación de un concentrado mineral proveniente de la Compañía Real del Monte y Pachuca, S.A. de C.V. Se utilizó la fracción – 200+300 mallas (74 μ y 52 μ , respectivamente). La Tabla III muestra los porcentajes de los metales contenidos en el mineral.

Tabla III. Porcentajes de metales contenidos en el concentrado mineral

Metal	Cantidad en el mineral (%)	Especie mineral
Plata (Ag)	1.2	Ag ₂ S, Ag ₂ Se, Ag ₂ Te
Cobre (Cu)	0.27	Cu ₂ S y CuFeS ₂
Plomo (Pb)	0.92	PbS
Hierro (Fe)	21.4	FeS ₂
Zinc (Zn)	3.04	ZnS
Oro (Au)	7.25 g Au/ton. Mineral	Au

Las características físicas del concentrado mineral que se obtuvieron del análisis de una muestra en el equipo de Autosorb se presentan en la Tabla IV. El análisis de la isoterma del concentrado mineral es del tipo de Boers's. Los poros del concentrado son cilíndricos y uniformes.

Tabla IV. Características físicas del concentrado mineral obtenidas en el equipo Autosorb.

Concepto	Valor numérico
Densidad real	5.1387 g/cm ³
Área superficial	11540 cm ² /g
Volumen total poros	2.33 x 10 ⁻³ cm ³ /g
Diámetro promedio de poro	80.84 $\overset{\circ}{A}$

El método de análisis del mineral para oro, zinc y hierro consistió en digerir una muestra de 1 g con una mezcla de ácidos (200 mL HNO₃ y 10 mL HCl). Para analizar Ag, Cu, Pb se empleó solamente ácido nítrico. Se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica para determinar el porcentaje de cada metal presente en el concentrado mineral. Los reactivos empleados fueron de grado analítico, excepto el oxígeno y el nitrógeno que fueron de grado industrial.

Se llevaron a cabo nueve lixiviaciones a diferentes concentraciones de cianuro y oxígeno disuelto con el objeto de analizar los fenómenos difusionales y cinéticos de la reacción.

Se emplearon las siguientes condiciones de operación: P= 0.76 atm, T=20°C, pH=10.60 (ajustado con NaOH), 10 g de concentrado mineral en un litro de solución lixiviante, 520 r.p.m., 40 mL/s de O₂. Se utilizaron concentraciones de cianuro en el rango de: 0.001 hasta 0.3 M de NaCN. El tiempo de reacción en cada experimento fue de 8 hrs. Además, se realizaron tres lixiviaciones con las siguientes variaciones:

- 1) Utilizando aire (extra seco) como agente oxidante y NaCN 0.1 M con un tiempo de reacción de 24 hrs.

- 2) 100g de concentrado mineral por litro de solución, 60 mL/s de O_2 y NaCN 0.1 M con un tiempo de reacción de 24 hrs.
- 3) Usando NaCN 0.01M con un pH=10.60 ajustado con $Ca(OH)_2$.

El equipo empleado en las lixiviaciones se muestra en la Figura 2. Consiste de un reactor de vidrio Pyrex de 1 L con tapa de cuatro bocas, un baño de agua a temperatura constante, un agitador con varilla de vidrio y propela de teflón, un termómetro y un tubo de alimentación y extracción para el agente oxidante. Se tomaron dos muestras en un intervalo de 30 minutos, una muestra a los 60 minutos y posteriormente, durante cada hora. La cantidad de muestra extraída fue de aproximadamente 5 mL, utilizando un tubo de vidrio con fondo de vidrio poroso de tamaño medio con el fin de evitar la extracción de sólidos del reactor.

Las muestras tomadas durante las lixiviaciones fueron analizadas para plata, oro y cobre en el espectrofotómetro de absorción atómica. Cabe mencionar que la lixiviación de hierro, zinc y plomo fue despreciable a las condiciones de la experimentación. Se analizaron los residuos de las lixiviaciones, empleando las mismas marchas que se utilizaron para el mineral con el objetivo de realizar los balances metalúrgicos de Ag, Cu y Au. Los resultados de éstos análisis se presentan en el Apéndice A.3.

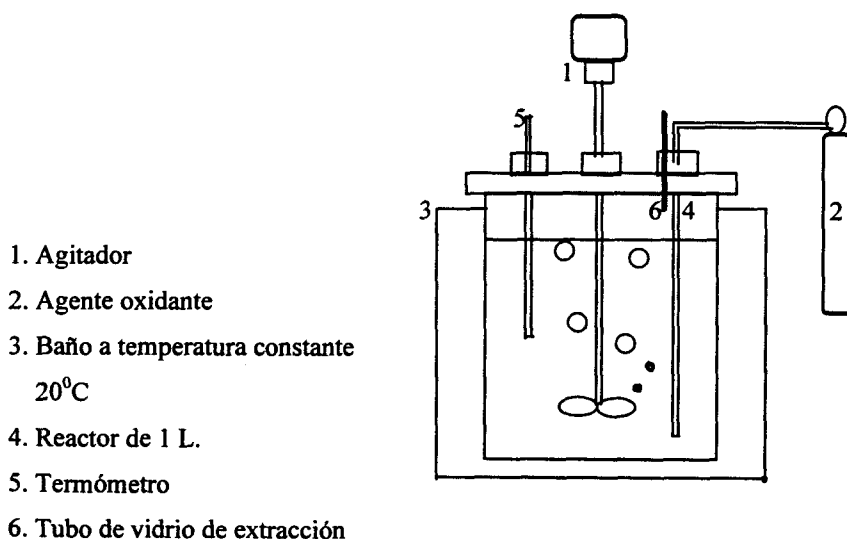


Figura 2. Equipo empleado para la lixiviación del mineral concentrado.

Capítulo VI. Resultados y discusión

VI.1 Determinación de las relaciones estequiométricas de la reacción entre el Ag_2S sintético y agente oxidante.

Los resultados obtenidos de la lixiviación del sulfuro de plata sintético en medios inerte y oxidante por el método de cianuración se presentan en la Figura 3. El experimento llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno fue más corto con respecto a las reacciones en medio oxidante, debido a que la cantidad de plata obtenida en la primer muestra tomada ($t=15$ min.) no varió apreciablemente con respecto a la obtenida a $t=3$ hrs. de reacción. En dicho experimento, se observa una disolución instantánea y prácticamente un estancamiento posterior de la reacción. El nitrógeno presente en el medio crea una atmósfera inerte, en donde teóricamente no debería llevarse a cabo la oxidación del sulfuro.

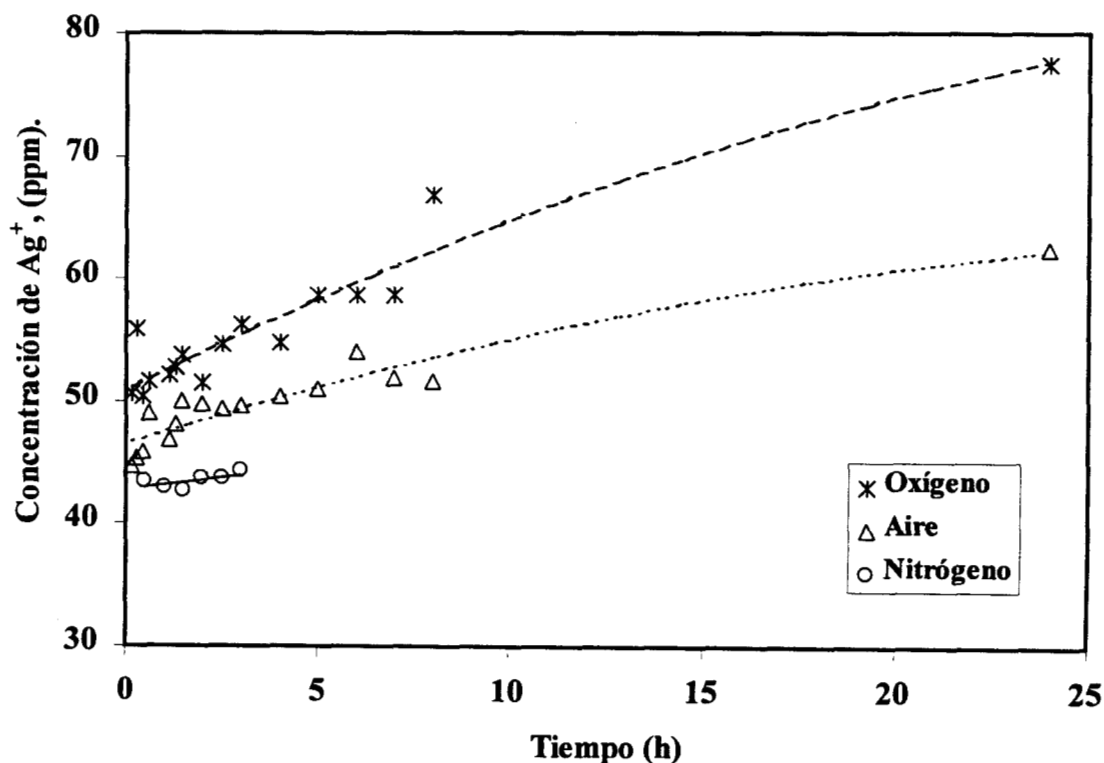


Figura 3. Reacciones de sulfuro de plata (Ag_2S) y NaCN 0.1 M en diferentes medios.

Resultados y discusión

La concentración elevada de plata cuantificada en atmósfera inerte, lleva a pensar que una parte de la especie de azufre en la superficie del sólido de la muestra original se encontraba oxidada. Para validar este comportamiento, se analizó una cantidad del sulfuro de plata sintético por espectroscopia de infrarrojo. Los resultados obtenidos indican que los picos que aparecen son característicos de especies que involucran al azufre y el oxígeno. Aunque, no se pudo precisar de qué especie química se trataba, lo anterior justifica el comportamiento de sulfuro de plata en ese medio.

El experimento en el que interviene el oxígeno como agente oxidante presenta una concentración de plata disuelta inicial similar a la del experimento en medio inerte (disolución instantánea), pero en este caso, la cantidad de plata se incrementa con el tiempo. Conforme se analizaron las muestras en las primeras ocho horas de reacción, se pudo observar que la cinética de la extracción era muy lenta y la cantidad de plata tenía un incremento pequeño con respecto a las muestras anteriores. Por eso, se decidió realizar este experimento en un intervalo de tiempo de 24 horas para posteriormente, cuantificar las especies de azufre presentes en la lixiviación.

La lixiviación donde se utilizó aire como agente oxidante manifiesta una tendencia muy similar a la lixiviación desarrollada con oxígeno. Como se aprecia en la Figura 3, la diferencia entre ambas reacciones no es muy grande y como es de esperarse, aquella en donde hay mayor cantidad de oxígeno disuelto presenta valores más altos de cantidad de plata lixiviada.

Para determinar las especies químicas de azufre, se decidió utilizar la reacción con mayor concentración de oxígeno dado que las cantidades de plata obtenidas en la reacción con oxígeno garantizan la presencia, en caso de existir, de una mayor concentración de las especies químicas de azufre.

El análisis cualitativo que se aplicó a la solución lixiviada de la reacción con oxígeno, indicó que la especie dominante de azufre es el ion tiosulfato. Las otras especies químicas que se encuentran indicadas en la Tabla I, no fueron detectadas por los métodos de análisis establecidos a las concentraciones límite que determina la literatura (Charlot, 1976). Con base

Resultados y discusión

en los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas, se llevó a cabo la valoración de la cantidad de tiosulfato presente en la solución lixivante (Vogel, 1961). De acuerdo a los análisis, la única especie química de azufre contenida en la solución lixiviada era el ion tiosulfato. Con base en los resultados anteriores, se pudieron establecer claramente las reacciones de complejación con la plata que se llevaban a cabo en la solución (ecuaciones [12]-[23]).

Para determinar la cantidad de cada complejo de plata formado, de acuerdo a las ecuaciones [12]-[14] y [18]-[23], se utilizaron los valores de sus constantes de formación así como la cuantificación de plata extraída. Se resolvió un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que permitieron definir las cantidades de los complejos. En la Tabla V se presentan los complejos de plata más representativos con tiosulfato y cianuro. Los valores de la concentración para los complejos que contienen tiosulfato son tan pequeños que algunos complejos pueden ser despreciados. Puede observarse de los resultados que el complejo más estable es el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, debido al valor elevado que tiene su constante de estabilidad. Además, en el caso del ion tiosulfato, este presenta una concentración cuatro veces menor que la cantidad de plata contenida en el reactivo y la estabilidad de sus complejos es reducida.

Con respecto a la reducción de oxígeno, no fue detectada la presencia de peróxido de hidrógeno por los métodos cualitativos establecidos. Este hecho parece indicar que el comportamiento del oxígeno es una reducción total a la formación del ion hidróxido. Finalmente, la identificación de todas las especies químicas involucradas en la reacción que tiene lugar entre el sulfuro de plata y el oxígeno en presencia de cianuro a las condiciones empleadas, permiten establecer que la Ecuación [1] se reduce a la siguiente:

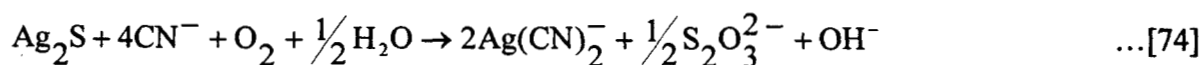


Tabla V. Valores de la concentración de los complejos de plata representativos calculados para el experimento de lixiviación de sulfuro de plata sintético con oxígeno.

Tiempo (min.)	[Ag(CN) ₂ ⁻] x 10 ⁴	[Ag(CN) ₃ ²⁻] x 10 ⁶	[Ag(CN) ₄ ³⁻] x 10 ⁷	[Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻] x 10 ¹⁴
15	4.60	8.4	2.39	3.7
30	5.10	9.1	2.60	5.1
45	4.60	8.4	2.40	3.7
60	4.70	8.5	2.43	3.9
75	4.80	8.6	2.45	4.0
90	4.90	8.7	2.47	4.2
105	5.00	8.8	2.51	4.5
120	4.70	8.5	2.40	3.9
150	5.10	8.9	2.54	4.7
180	5.20	9.2	2.60	5.2
360	5.37	9.5	2.68	5.9
480	6.13	10.7	2.95	9.1
1440	7.12	12.1	3.27	14.9

VI.2 Cianuración del concentrado mineral

Las aportaciones científicas acerca del comportamiento del hidróxido de calcio como regulador de la alcalinidad en la cianuración han mostrado que en la lixiviación de oro dicho compuesto reduce la velocidad de extracción del metal (Kameda, 1980). Esta se afecta porque el hidróxido de calcio secuestra al peróxido de hidrógeno, producido como un intermediario en la reducción del oxígeno sobre oro, a medida que éste se va formando (Lapidus, 1995). Para investigar el mecanismo de la reducción de oxígeno en minerales sulfurados, se llevaron a cabo algunas pruebas empleando el mineral concentrado (ver secciones V.1 y V.2). Específicamente, estos experimentos ayudan a determinar la naturaleza de la reacción heterogénea de óxido-reducción en la frontera del núcleo sin reaccionar. Se realizaron dos lixivaciones de mineral concentrado a condiciones similares (pH=10.6, T=20 °C, velocidad de agitación de 520 r.p.m. y 10 g de mineral aproximadamente, en un litro de solución de NaCN 0.01 M), con la excepción de usar Ca(OH)₂ en una para ajustar el pH y NaOH en la otra.

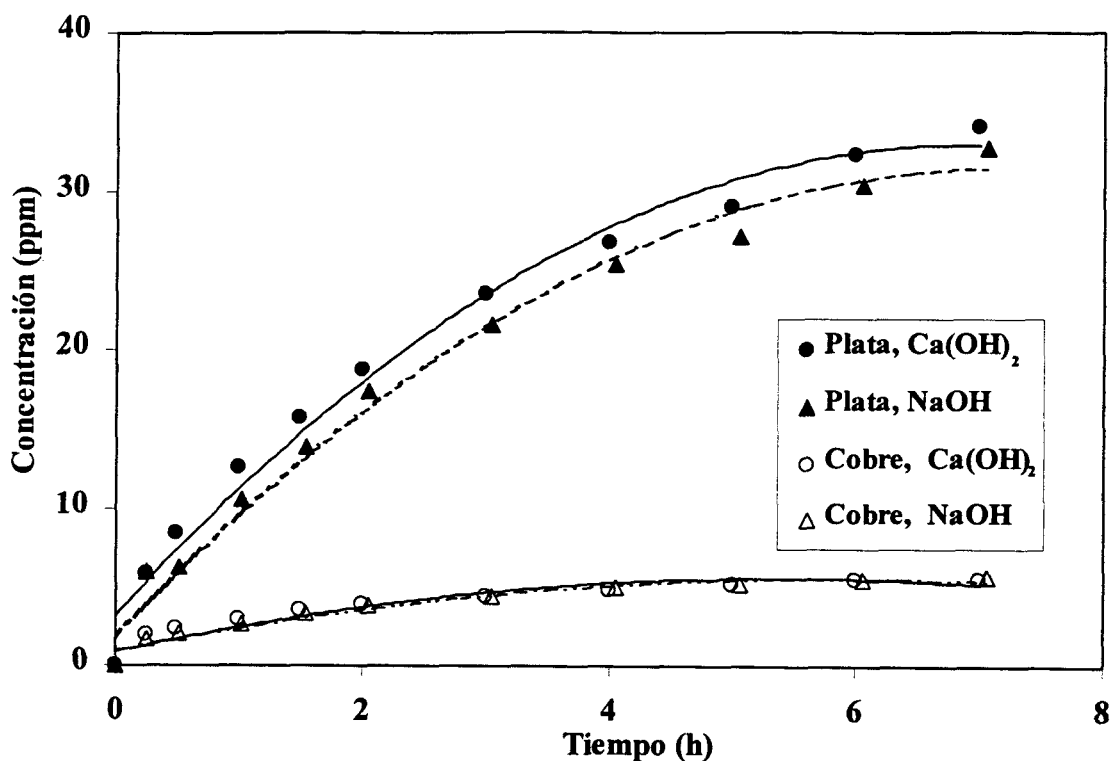


Figura 4. Lixiviaciones de mineral concentrado ajustando pH con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH . 0.01 M NaCN.

En la Figura 4 puede verse que no hay ningún efecto en las extracciones al variar el compuesto para ajustar el pH de la solución de cianuro. Esto lleva a la comprobación de que la reducción de oxígeno no procede por el mecanismo de la formación del peróxido de hidrógeno como paso intermedio (ecuación [3]) de la reacción [1]. Este resultado permitió establecer el uso de hidróxido de sodio para ajustar el pH de las soluciones en los siguientes experimentos.

Una vez establecido el mecanismo que sigue la reducción del oxígeno durante la lixiviación del mineral concentrado por cianuración, se efectuó la cuantificación del ion hidróxido. Este fue cuantificado al término de cada experimento midiendo el pH de la solución final. Los valores que se obtuvieron se encuentran en el intervalo de 0.10 a 0.30 unidades, dependiendo de la conversión final. Los resultados, en su conjunto, indican que los pasos intermedios que tienen lugar durante las lixiviaciones de sulfuro de plata y agente oxidante, corresponden a las

ecuaciones [2] y [4] en tanto que la formación de hidróxido coincide con la cantidad predicha por la Ecuación [74].

En la Figura 5 se muestra la cantidad de plata extraída durante 8 hrs. de reacción en las cianuraciones realizadas con oxígeno, variando la concentración de cianuro.

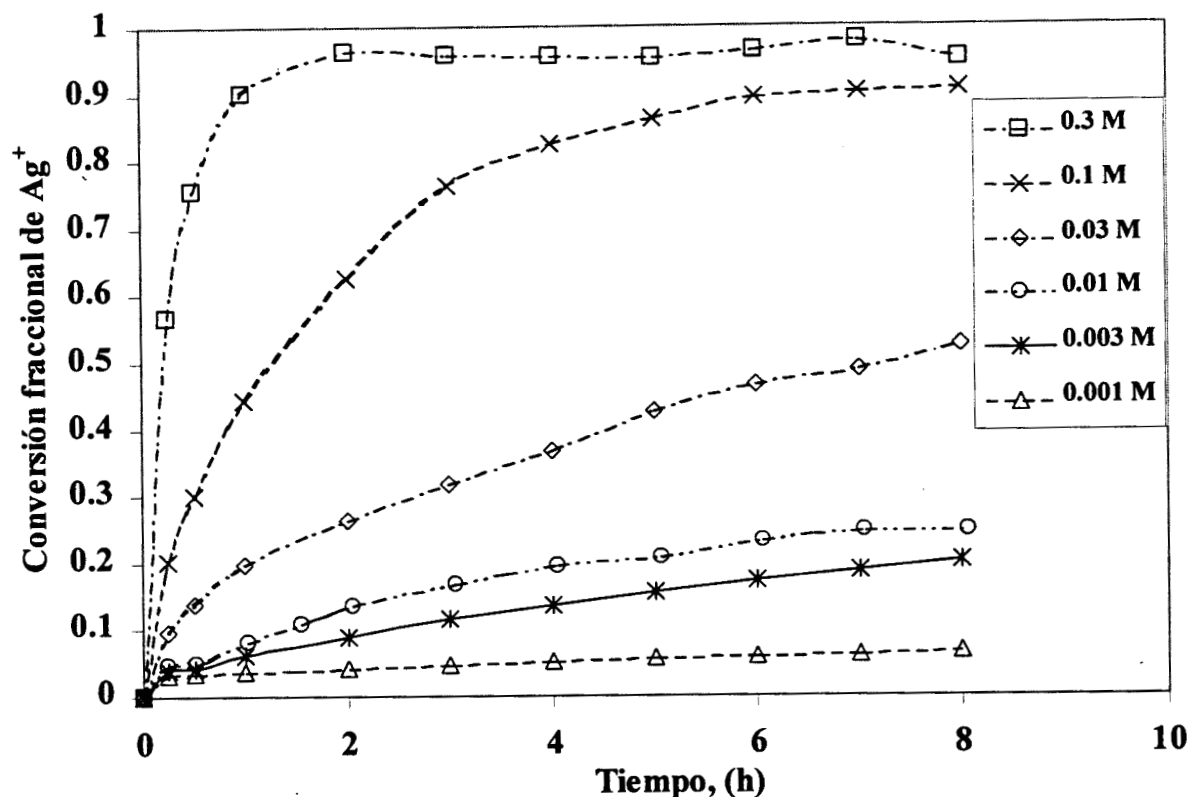


Figura 5. Conversión fraccional de Ag^+ contra tiempo obtenida de las lixiviaciones del mineral concentrado a diferentes concentraciones de cianuro.

Las lixiviaciones presentan una tendencia similar entre ellas. La figura indica que al aumentar la concentración de cianuro se incrementa la velocidad de extracción. En los experimentos donde las concentraciones de cianuro son menores a 0.04 M, se puede notar que las extracciones de plata no son despreciables como había sido observado anteriormente por Shoemaker y col.,(1980). El experimento donde se empleó una concentración 0.3 M de cianuro presenta una conversión alta de plata en los primeros minutos de la reacción y,

Resultados y discusión

permanece constante hasta el término de ésta. En éste caso, la extracción de plata no alcanza un 100%.

De lo anterior se puede deducir que en este mineral, existe una cantidad de plata que no es lixiviable por el oxígeno y cianuro. Existen dos razones que pueden explicar ésta situación: la primera, es que exista una oclusión de la plata en el mineral y la segunda, que la cantidad que falta de lixiviar se encuentre en una fase mineral distinta a aquella de sulfuro de plata. Esta fase mineral podría ser Ag_2Se o Ag_2Te (Shuey, 1975). En cualquiera de las dos situaciones la plata "no lixiviable" aparece en la digestión del residuo, lo cual se realiza a condiciones extremas de temperatura y oxidación.

En el caso de los metales puros, cuando se aumenta la concentración de cianuro la velocidad de extracción llega a un punto, en el cual la difusión de oxígeno comienza a limitar la reacción (Wadsworth, 1991). A diferencia de éstos, el comportamiento de las lixiviaciones a altas concentraciones mostrado en la Figura 5, no se llega a dicho punto. En este caso el control difusivo es más incierto. Una posibilidad es que la reacción de oxidación se encuentra en equilibrio. Considerando el aspecto de reversibilidad, el incremento de la concentración de cianuro podría contribuir a un mayor desplazamiento de la Ecuación [74] hacia la derecha, teniéndose de ésta manera una gran producción del complejo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Para confirmar las observaciones anteriormente expuestas, se llevaron a cabo dos experimentos controlados durante 24 hrs. a diferentes condiciones.

En ambos experimentos (Figura 6), se utilizaron concentraciones de 0.1 M de cianuro. En una de las lixiviaciones se utilizó aire extra seco con el objetivo de determinar el efecto del porcentaje de oxígeno sobre la reacción. En la Figura 6 se comparan las conversiones de plata para dos concentraciones de oxígeno (100% O_2 y aire). En ésta figura, se representan los datos obtenidos sólo en 8 hrs. Para ver el comportamiento del aire a 24 hrs. ver la Figura 11.

Para metales puros, Wadsworth (1991) y Habashi (1967) comprobaron que cuando existe un control difusivo un sólo reactivo en determinadas concentraciones rige el proceso de extracción, es decir, la cianuración está limitada por difusión del cianuro o del oxígeno. Sin

embargo, se observa en la Figura 6 que la diferencia entre ambas concentraciones de oxígeno es apreciable. Esto lleva a pensar que, en éste caso, la reacción pudiera presentar dos tipos de control: si es difusivo (tipo mixto) o si es cinético (oxidación del ion sulfuro).

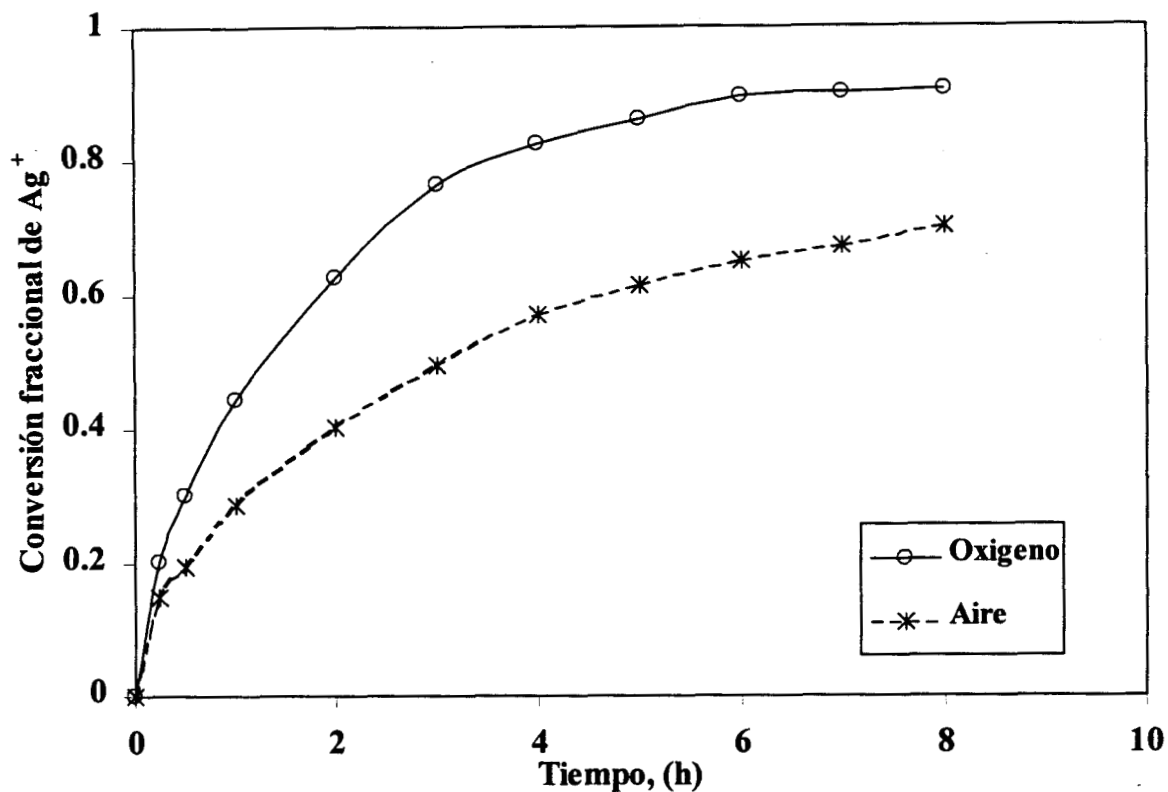


Figura 6. Conversión fraccional de Ag^+ contra tiempo para las lixiviaciones realizadas durante 24 hrs. a una concentración de 0.1 M de NaCN.

En la Figura 7 se presentan dos lixiviaciones a la misma concentración de cianuro. En una de ellas se aumentó la cantidad de mineral (porcentaje de sólidos) con la finalidad de detectar una posible reversibilidad en la reacción o saturación de plata en la solución. Puede notarse que al aumentar la cantidad de mineral en la lixiviación, la conversión de plata es menor. Esto puede deberse posiblemente a que se alcanza un equilibrio en la solución a conversiones de plata más bajas.

Resultados y discusión

La Figura 8 muestra las conversiones de cobre obtenidas para las lixiviaciones desarrolladas.

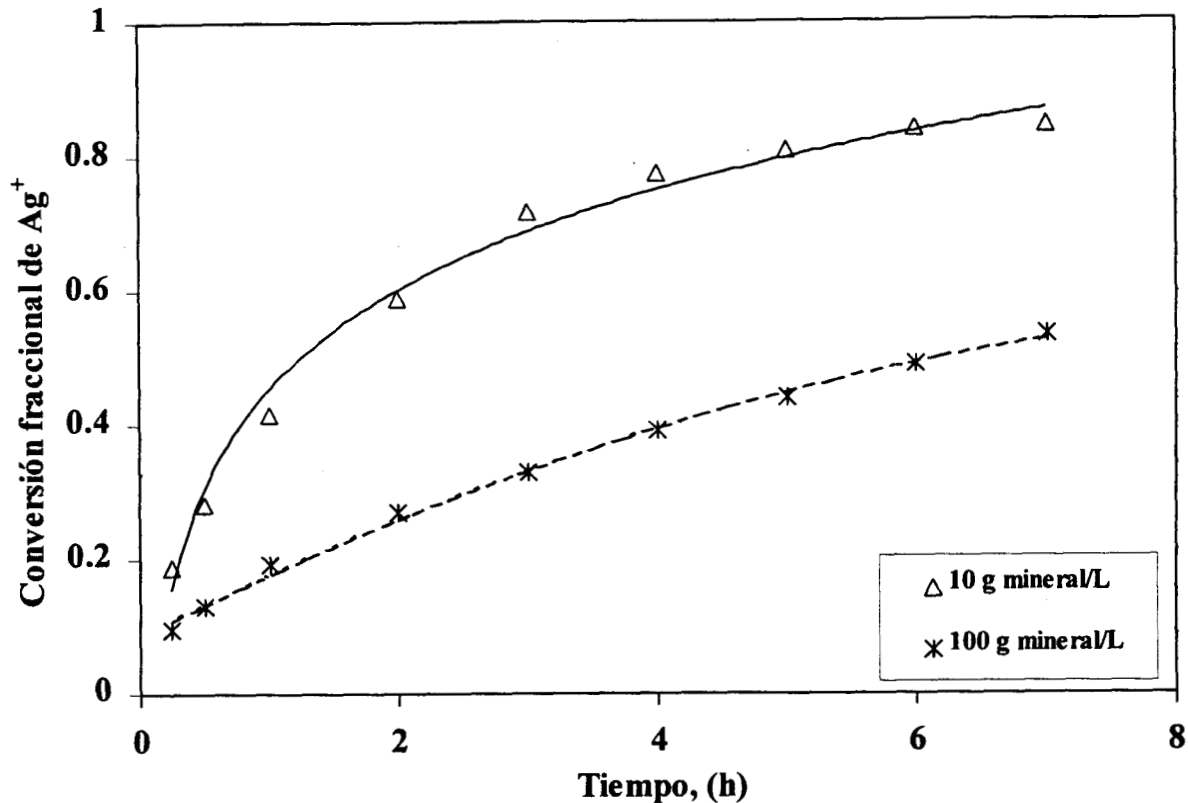


Figura 7. Conversión fraccional de Ag^+ contra tiempo para las lixiviaciones con diferente cantidad de mineral. 0.1 M NaCN.

En este caso se puede apreciar que al utilizar concentraciones de cianuro arriba de 0.1M la conversión de cobre no se ve afectada en gran medida. El aumento de conversión de cobre en las lixiviaciones es muy pequeño y presentan una tendencia parecida entre ellas, logrando una conversión máxima del 22 % de cobre. De lo anterior, se deduce que la mayor parte del cobre en este mineral esta presente en un estado refractario, como por ejemplo calcopirita (Habashi,1967) y en dicho estado, el oxígeno no es lo suficientemente fuerte para extraer la totalidad del cobre contenida en este mineral.

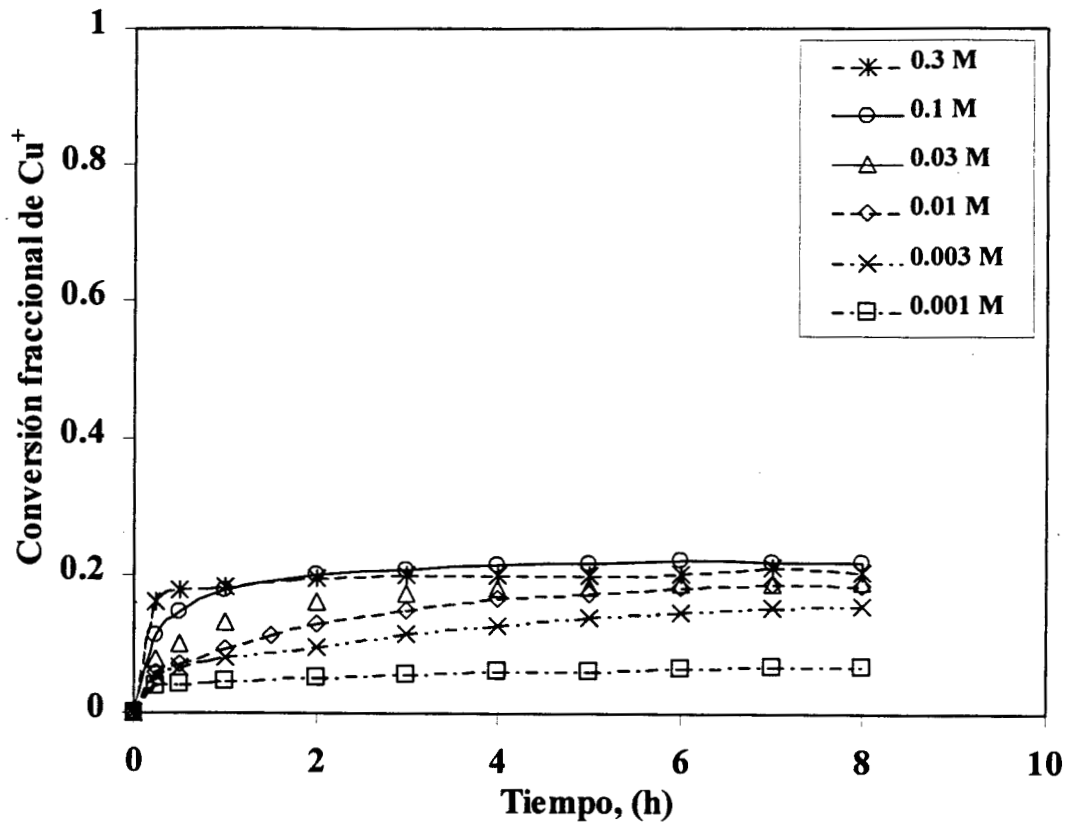


Figura 8. Conversión fraccional de Cu^+ contra tiempo en las lixiviaciones de mineral concentrado a diferentes concentraciones de cianuro.

VI.3 Solución numérica del modelo matemático

El sistema de ecuaciones y sus condiciones iniciales y de frontera (ver Sección IV.3) se discretizaron utilizando los métodos de colocación ortogonal y de Euler implícito en las direcciones radial y temporal, respectivamente. Se resolvió el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales a cada tiempo por el método de Newton-Raphson.

Condición de frontera en R_c : el equilibrio

La solución numérica del modelo que se propuso en la sección IV.3 permite simular los resultados obtenidos en la Fase II de la sección experimental (sección V.2). Durante la ejecución del programa empleado para dicho fin, se definieron los perfiles de concentración de los grupos totales de especies químicas para comparar los resultados con el comportamiento observado en la experimentación.

De los resultados experimentales se observó que, o bien se tenía un control difusivo de alguno de los dos reactivos, o ambos, es decir, oxígeno y/o cianuro. Esto permitió establecer como condición de frontera en R_c la condición de equilibrio obtenida con base en la reacción de oxidación (Ecuación [74]).

Una vez determinada la condición de frontera en cuestión en la superficie del núcleo no reaccionado, se procedió a ejecutar el modelo para el sulfuro de plata. Los resultados obtenidos del modelo indican que, siendo tan grande la constante de equilibrio para la reacción de oxidación, la concentración del oxígeno en el centro del núcleo de la partícula debe ser cercana a cero (1×10^{-80} M) para satisfacer dicha ecuación. Esto, en términos prácticos, implica suponer un control difusivo de oxígeno.

En la Figura 9 se muestra el comportamiento del modelo para diferentes concentraciones de cianuro cuando la concentración de oxígeno en el radio del núcleo alcanza el equilibrio. Se puede apreciar que las tendencias de cada simulación son iguales. Consecuentemente, se puede concluir que el control difusivo por oxígeno no explica lo observado en los resultados

experimentales, los cuales muestran un cambio en la velocidad de extracción de Ag^+ a diferentes concentraciones de cianuro (ver Figura 5).

Los resultados presentados permiten descartar que la reacción de oxidación se encuentra en equilibrio y llevan a pensar que el comportamiento de las lixiviaciones obedece a un control cinético de la reacción de oxidación, el cual fue planteado en la sección IV.3.

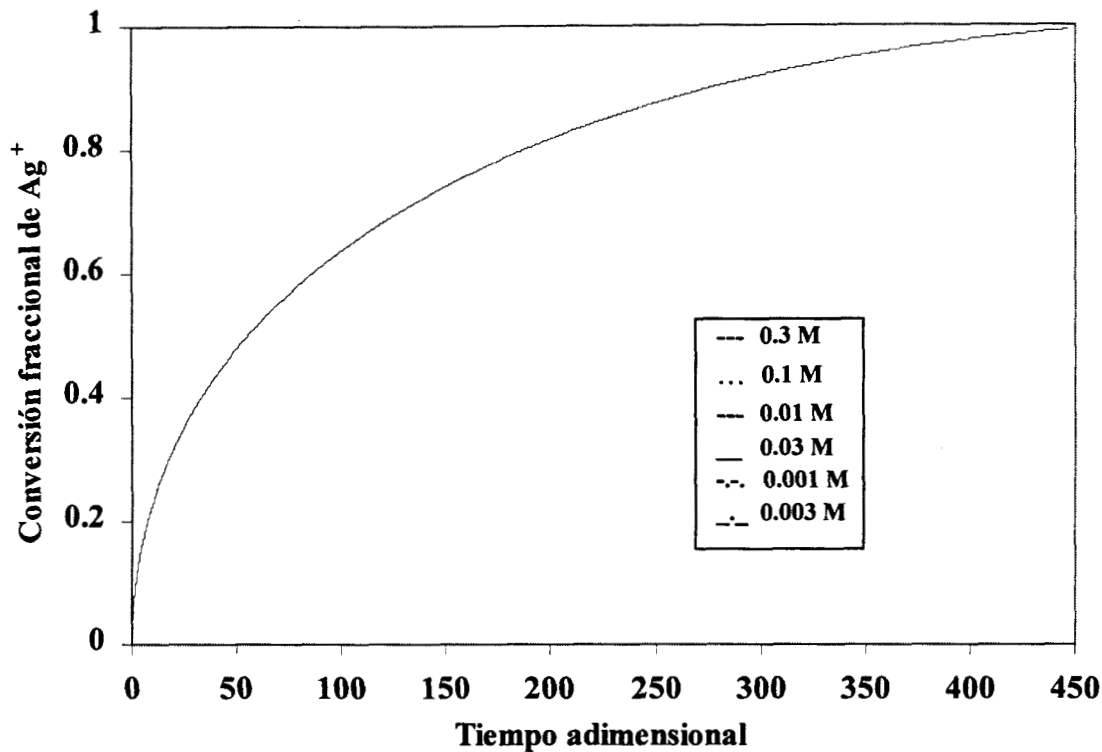


Figura 9. Control difusivo por oxígeno. Las concentraciones de cianuro utilizadas están en el intervalo de 0.001-0.3 M.

Condición de frontera en R_c : la velocidad de reacción

Una vez descartada la suposición de equilibrio, se determinó cual de las especies químicas presentes en el núcleo de reacción limitaba la cinética de la reacción. En la sección IV.3 se planteó la velocidad de reacción, Ecuación [48], con base en la constante de solubilidad del sulfuro de plata y el oxígeno (agente oxidante).

Resultados y discusión

Los términos cinéticos y difusivos se agruparon, durante el adimensionamiento del sistema de ecuaciones propuesto, en el número de Damköhler. Para los experimentos con oxígeno en las Figuras 10 y 12, se emplea un Damköhler de 5×10^{-5} . La difusividad molecular que se utiliza es la referida al oxígeno (ver sección IV.3, Tabla II). Para el cálculo de la difusividad efectiva, se ajustó sólo la relación porosidad/tortuosidad al valor que mejor acopla a los resultados de las lixiviaciones. La relación entre la porosidad, tortuosidad y la difusividad efectiva está dada por:

$$D_j = \frac{D_{O_2} \varepsilon}{\tau_o},$$

donde: τ_o = tortuosidad

ε = porosidad del mineral.

El valor de la relación porosidad/tortuosidad utilizado en las simulaciones en todas las concentraciones de cianuro y oxígeno es: $\varepsilon/\tau_o = 0.0131$.

Dado que no se conocen los órdenes de reacción (β y γ) de la velocidad de reacción para realizar las simulaciones pertinentes, se evaluaron los siguientes dos casos:

- a) Orden de reacción global dos ($\beta = \gamma = 1$).
- b) Orden de reacción global tres. Esto es, orden uno con respecto al azufre y dos al oxígeno ($\beta = 1$ y $\gamma = 2$).

Orden de reacción global dos ($\beta = \gamma = 1$).

En la Figura 10 se presentan los resultados experimentales de la Figura 5; las líneas representan las predicciones del modelo, que muestran un ajuste satisfactorio para cinco de los seis experimentos en los que se varió la concentración de cianuro.

Dado que la expresión de la velocidad de reacción (Ecuación [48]) se encuentra en función del K_{ps} podría pensarse que la diferencia en las concentraciones de cianuro no deberían afectar fuertemente en los resultados del modelo. No obstante, en la Tabla VI se presentan los valores

de la concentración de los iones plata y sulfuro en la frontera de reacción (R_c), respectivamente.

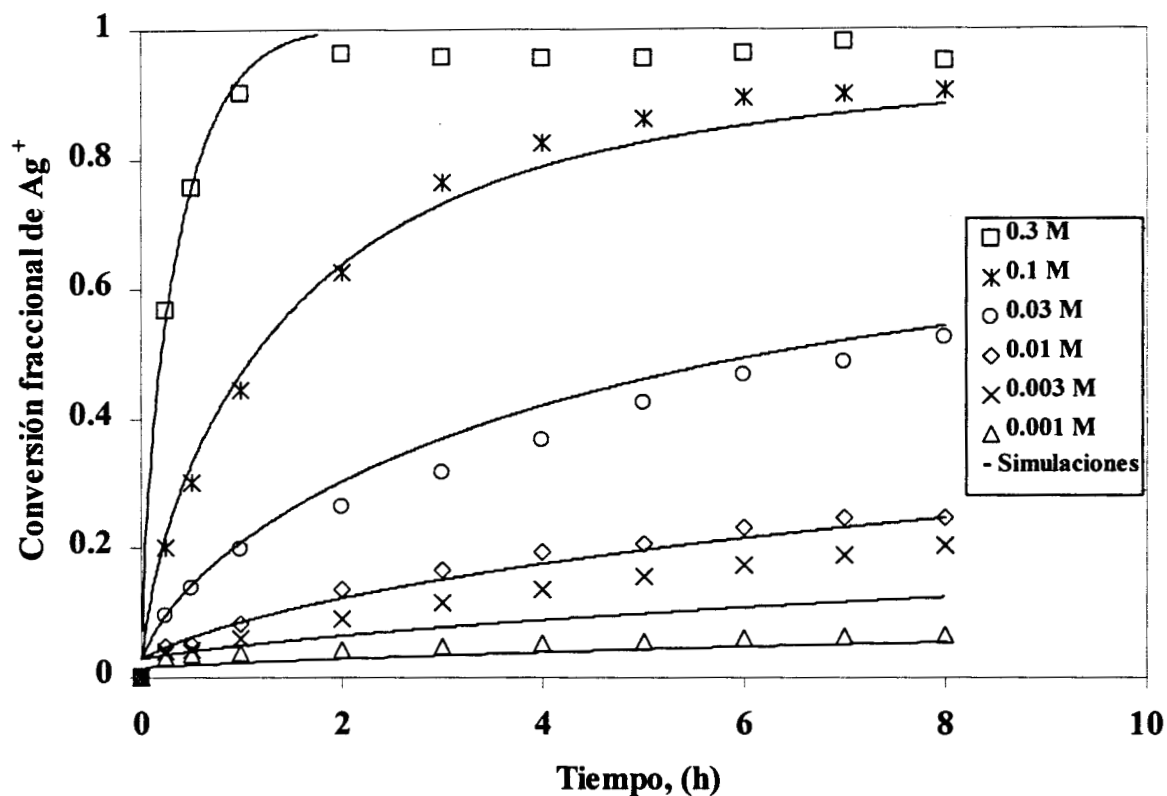


Figura 10. Resultados del modelo comparados con los experimentales a diferentes concentraciones de cianuro. Las líneas continuas indican los resultados del modelo.

Tabla VI. Concentraciones de los iones plata y sulfuro en la frontera de reacción a diferentes concentraciones de cianuro.

[CN ⁻], en (M)	[Ag ⁺]. x 10 ²² en R_c	[S ²⁻] x 10 ⁰⁶ en R_c
0.001	4.23	0.06
0.003	2.45	0.17
0.01	1.36	0.54
0.03	0.91	1.21
0.10	0.50	4.00
0.30	0.24	17.36

Resultados y discusión

Como se puede observar, el incremento en la concentración de cianuro se debe a que se reduce la concentración de plata libre (Ag^+). Cuando esto sucede, se incrementa la concentración del ion sulfuro y consecuentemente, la velocidad de reacción.

Con respecto al experimento en donde se utilizó una concentración 0.003 M de cianuro, no se obtiene un acoplamiento del modelo al experimento. El balance metalúrgico realizado, indica que el contenido de plata total era similar al de las muestras utilizadas en los otros experimentos. Esto podría estar indicando que la forma de la plata en dicha muestra era totalmente lixiviable por el cianuro, y no como en las otras muestras donde había aproximadamente 5 % de plata ocluido o en otra forma mineral.

En la Figura 11 se observa que la reacción donde se utilizó 21 % de oxígeno (aire) como agente oxidante en un tiempo de 24 hrs. presenta un ajuste casi perfecto del modelo con respecto a los resultados experimentales obtenidos.

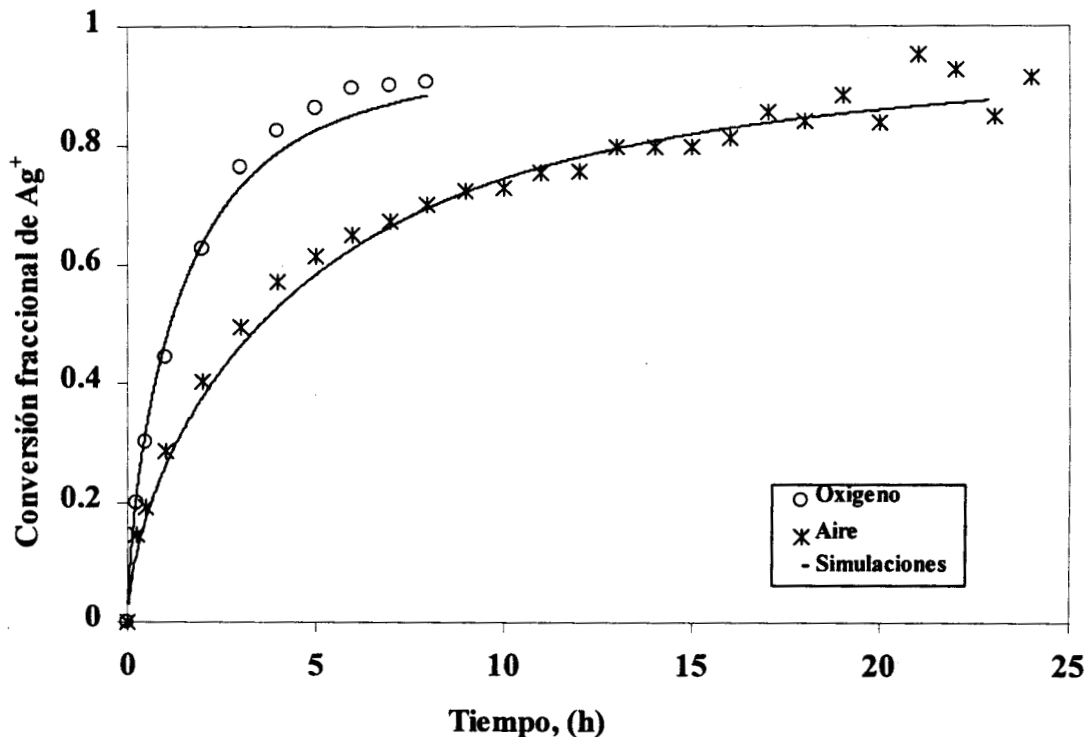


Figura 11. Resultados del modelo (línea continua) comparados con las lixiviaciones. Concentración 0.1 M de NaCN.

Resultados y discusión

Como ya se había visto en la sección V.2 (Figura 6), la reacción donde existe una mayor concentración de oxígeno, presenta una mayor extracción de la plata.

En la Figura 12 se muestra que los resultados del modelo no se ajustan a los datos experimentales. En los inicios de la reacción existe una gran diferencia en ambos resultados sin embargo, después de diez horas de iniciada la reacción la diferencia se reduce. En el caso de la parte experimental, podría pensarse que el flujo de oxígeno alimentado a la solución durante la reacción no haya sido el suficiente para mantener saturada la solución cuando estaba presente una cantidad elevada de mineral. Es decir, que la cantidad de oxígeno se agotó parcialmente por mayor número de moles de plata reaccionados pese a que la solución se encontraba en equilibrio con atmósfera de oxígeno antes de iniciada la reacción.

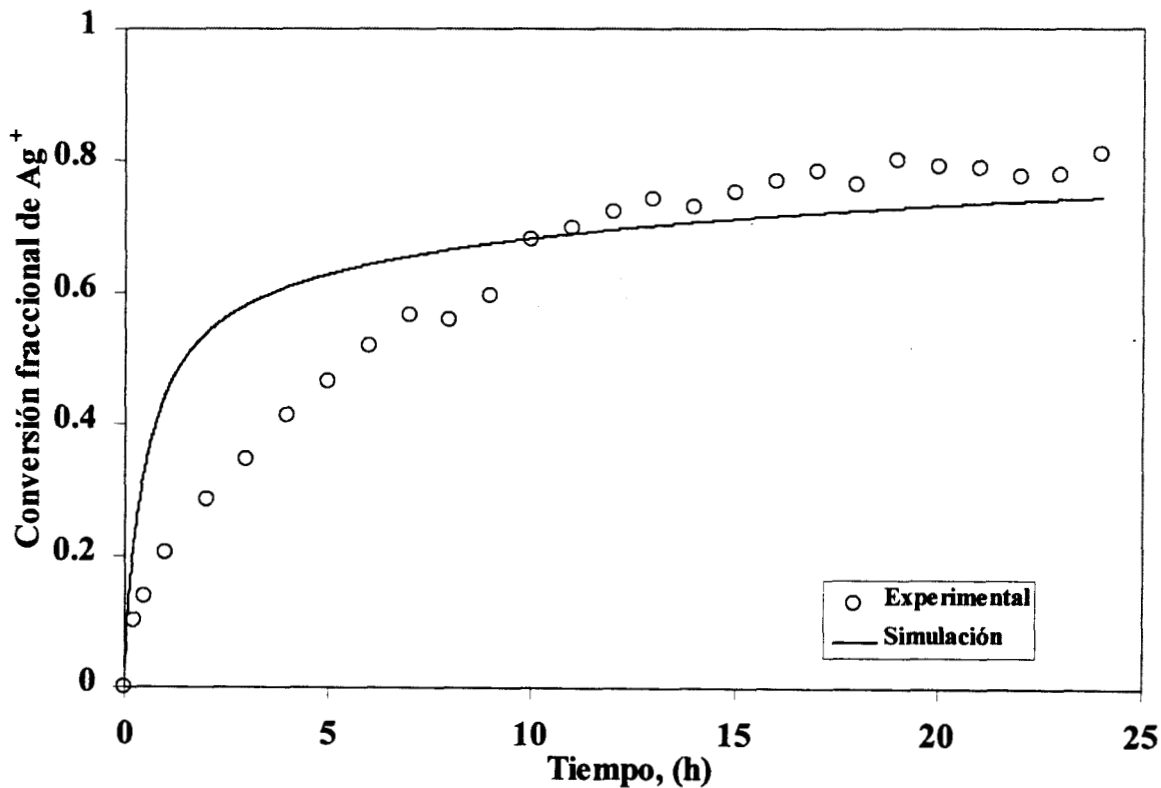


Figura 12. Ajuste del modelo a los datos experimentales. Concentración de cianuro utilizada 0.1 M y $P_{O_2} = 0.8$ atm (100%). 100 g mineral.

Resultados y discusión

Por otro parte, después de diez horas de reacción se nota en la figura que existe un estancamiento en la solución debido a que se alcanza saturación en el seno de la solución por efecto de la constante de solubilidad del sulfuro de plata. Para comprender mejor este fenómeno, se utilizan los valores de los perfiles de los complejos de plata obtenidos del modelo a dos conversiones diferentes.

En la Figura 13 se nota claramente que en la conversión del 11% se tiene un perfil de concentración de plata descendente (de R_c a R_p), como aquel mostrado en la Figura 12. Con respecto a la conversión del 77% (aprox. 15 horas), se tienen perfiles planos de los complejos de plata que resulta en el estancamiento del fenómeno de difusión.

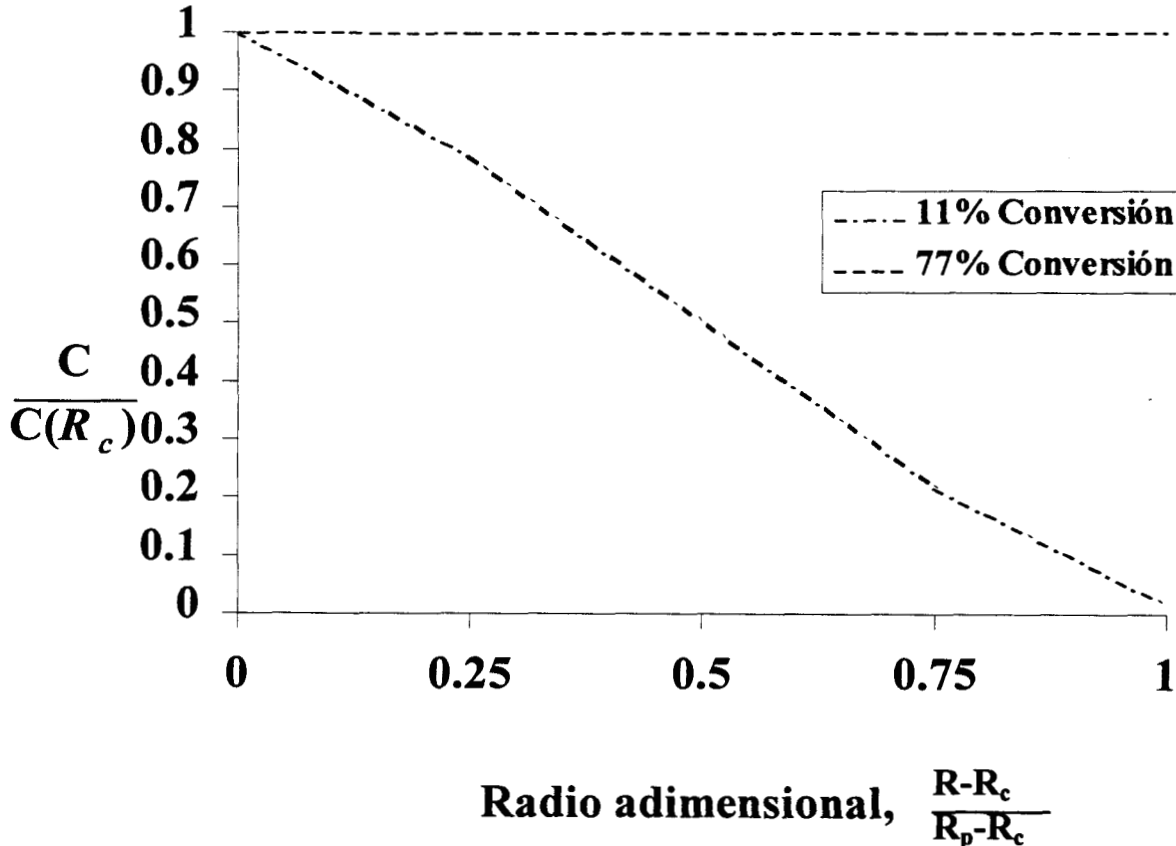


Figura 13. Conversiones de plata para la lixiviación de concentración 0.1 M NaCN y 100 g de mineral.

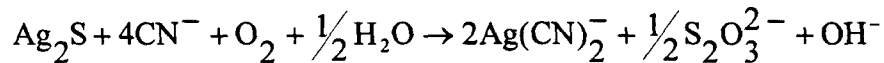
Los resultados obtenidos para el orden global de la reacción igual a dos en general, presentan buenas aproximaciones del modelo desarrollado con la parte experimental.

Orden de reacción global tres. ($\beta = 1$ y $\gamma = 2$).

El modelo predice tendencias muy similares a aquellas obtenidas para el caso anterior. En la Figura 10 ambos órdenes globales de reacción no ajustan bien cuando la concentración de cianuro utilizada es 0.003 M. Por otra parte, en el caso de la Figura 11 la tendencia del modelo en este caso con la experimentación para el aire, difiere un pequeño porcentaje más que en el primer caso. Con respecto a la lixiviación donde se utilizaron 100 g de mineral, el modelo predice valores semejantes que cuando se utiliza un orden global de dos en la velocidad de reacción. Por eso, se determinó que el sistema estaba regido por el caso uno, donde se propuso que el orden de reacción para cada reactivo es igual a uno.

Conclusiones

El análisis químico y termodinámico de las reacciones que se llevan a cabo entre el sulfuro de plata sintético y el agente oxidante por cianuración, permitió determinar las especies químicas presentes en la solución lixiviada. De las especies que contienen azufre se definió que el ion tiosulfato es el único presente en la solución, a las condiciones empleadas. Con respecto a los complejos de cianuro, el más representativo es el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Se determinó que no existe formación de peróxido de hidrógeno, sino la producción directa de iones hidróxido. Las determinaciones experimentales permitieron que se establecieran las relaciones estequiométricas de la reacción [1] quedando la siguiente expresión:



La concordancia entre los resultados experimentales y aquellos generados por el modelo que se desarrolló para la lixiviación de sulfuro de plata, indica que no existe un equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación ni un control difusivo por oxígeno.

Se definió que el control cinético propuesto en el modelo ajusta satisfactoriamente los datos experimentales que involucran el concentrado mineral. Se determinó que la cantidad de plata extraída es mayor a medida que aumenta la concentración de cianuro. Para la lixiviación donde se utilizaron 100 g de mineral, se observó el fenómeno de saturación en la solución tanto en la parte experimental. Dicho fenómeno sucede cuando las concentraciones del cianuro son bajas o la cantidad de plata lixiviada es elevada. Debido a esto, no se favorecería el uso de este sistema cuando se tiene un alto porcentaje de sólidos en el sistema y por ello no es recomendable su aplicación a extracción en pila.

Se determinó que los valores de los órdenes de reacción corresponden al valor de uno para cada reactivo (oxígeno y sulfuro). Los excelentes ajustes obtenidos en el modelo fueron con base en un único valor de la relación de ϵ/τ_0 y los parámetros cinéticos, para todos los datos experimentales.

Nomenclatura

$[Ag^+]$	Concentración de la plata libre en el radio de núcleo sin reaccionar	mol/L
$[C_T]$	Concentración de la especie química total j	mol/L
C_j	Concentración de la especie química j	mol/L
C_j^o	Concentración de referencia	mol/L
C_i	Concentración de producto en el interior de la partícula	mol/L
C_{is}	Concentración de producto en la superficie de la partícula	mol/L
C_{il}	Concentración de producto ligando	mol/L
C_{jc}	Concentración de reactivo j en el centro	mol/L
C_{ic}	Concentración de producto j en el centro	mol/L
D_j	Difusividad efectiva	cm ² /s
k_c	Constante cinética de la reacción	cm ⁴ /s mol
K_{eq}	Constante de equilibrio	
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad	mol ³ /L
L	Ligando	
M	Metal	
$[O_2]$	Concentración de oxígeno en el radio de núcleo sin reaccionar	mol/L
R	Radio en cualquier punto de la partícula esférica	cm
r_j	Flux del grupo de especie j total	mol j/s cm ²
R_c	Radio del núcleo sin reaccionar	cm
R_p	Radio de la partícula	cm
$[S^{2-}]$	Concentración del ion sulfuro en el radio de núcleo sin reaccionar	mol/L
t	Tiempo	s
X	Fracción de conversión	
v,w,x,z	Coeficientes estequiométricos en la reacción de oxidación	

LETRAS GRIEGAS

ϵ	Porosidad de la capa de inertes	
ρ_L	Densidad de la solución lixivante	g mine/L mine.
ρ_M	Densidad molar del metal deseado en el mineral	mol Ag^+ /L min.
α	Acumulación del metal extraído en el seno de la solución	mol Ag^+ /L sol.
β	Orden de reacción con respecto al azufre	
γ	Orden de reacción con respecto al oxígeno	

SUBÍNDICE

SF	Seno del fluido
F_j	Formación de la especie j
H_j	Desaparición de la especie j

SUPERÍNDICE

o	Inicial
*	Adimensional

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Charlot, G., 1976, Análisis Cualitativo Rápido de Cationes y Aniones, 2ª. Edición., Edit. Alhambra, pp. 59-89
- 2) Bard, A., Jordan, J. and Parsons, R., 1985, Standard Potentials in aqueous solution, Edit International Union of Pure and Applied Chemistry., N.Y.
- 3) Habashi, F., 1967, Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution, Bulletin 59, State of Montana Bureau of Mines and Geology, pp.1-42.
- 4) Hovarth, A.L., 1985, Handbook of aqueous electrolyte solutions: Physical properties, estimation and correlation methods, Edit. Ellis Horwood Limited, pp. 285-298
- 5) Kameda, M., 1980, Fundamental studies on dissolution of gold in cyanide solutions: III. Effects of alkalis, lead acetate and some impurities contained in foul cyanide solutions. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, 1., 127, pp. 1962-1969
- 6) Lapidus, G., 1992, Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals, Chemical Engineering Science, 47, (8), pp. 1933-1941
- 7) Lapidus, G., 1993, Modelado matemático de la lixiviación de argentita con sulfato férrico y tiourea, Tesis doctoral., pp.191
- 8) Lapidus, G., 1995, Unsteady-state model for gold cyanidation on a rotating disk, Hydrometallurgy, 39, pp. 251-263
- 9) Levenspiel, O., 1972, Chemical reaction engineering, 2nd Edition, Wiley, N.Y., pp. 361-377.

- 10) Osseo-Asare, K., Xue, T., y Ciminelli, V.S.T., 1984, Solution Chemistry of Cyanide Leaching Systems, Precious Metals: Mining, Extraction and Processing. Eds. V. Kudryk, D.A. Corrigan y W.W. Lang, Metallurgical Society of AIME, pp.173-197
- 11) Smith, R.M., y Martell, A.E., 1976, Critical Stability Constants; 4, Inorganic Complexes. Edit. Plenum Press. N.Y.
- 12) Shoemaker, R.S. y Dasher, J., 1980, Recovery of gold and silver from ores, Int. Precious Metals Inst. seminar on Refining of Precious Metals., Skytop, Pa, 669. 21/23 (082). (Citado por Fleming, C.A., 1992, Hydrometallurgy of precious metals recovery, Hydrometallurgy, 30, pp.127-162)
- 13) Shuey, R.T., 1975, Developments in economic geology, semiconducting ore minerals, Edit. Elsevier, Scientific Publishing Company.
- 14) Taylor, P.M., De Matos, M., y Martins, G.P., 1983, Modelling of non-catalytic fluid-solid reaction: The quasi-steady state, Met. Trans., 14B, pp. 49-53
- 15) Vogel, A.I., 1961, A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3^a. Edition., Edit. Longman, pp.324-330
- 16) Wadsworth, M.E., 1989, Precious Metals Industries and the Role of Cyanide, Precious and Rare metal Technologies, Eds. Torma, A.E y Gundiler, I.H., Elsevier, Amsterdam, pp. 3-15.
- 17) Wadsworth, M.E., 1991, Rate Processes in the Leaching of Gold and Other Metals Forming Stable Complexes, Proceedings of the H.H. Kellogg International Symposium-Quantitative Description of Metal Extraction Processes. Eds. Themelis, N.J. y Doby, P.F., The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 197-216.

- 18) Zhang, Y, Fang, Z., y Muhammed, M., 1997, On the Solution Chemistry of Cyanidation of Gold and Silver Bearing Sulphide Ores. A Critical Evaluation of Thermodynamic Calculations, *Hydrometallurgy*, 46, pp.251-269

Apéndice

A.1.- POTENCIALES ELECTROQUÍMICOS Y GRUPOS DE ESPECIES QUÍMICAS TOTALES.

Potenciales electroquímicos de media celda

Reacción electroquímica	E° (v)
$2S^{2-} + 3H_2O \Leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^-$	0.006
$2O_2 + 4H_2O + 8e^- \Leftrightarrow 8OH^-$	0.401

Grupos de especies químicas totales.

$$\text{Azufre total} = [A_T] = 2 [S_2O_3^{2-}] + 2 [Ag(S_2O_3)^-] + 4 [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] + 6 [Ag(S_2O_3)_3^{5-}]$$

$$\text{Plata Total} = [P_T] = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-] + [Ag(CN)_3^{2-}] + [Ag(CN)_4^{3-}] + [Ag(S_2O_3)^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] + [Ag(S_2O_3)_3^{5-}]$$

$$\text{Cianuro Total} = [C_T] = [CN^-] + 2 [Ag(CN)_2^-] + 3 [Ag(CN)_3^{2-}] + 4 [Ag(CN)_4^{3-}]$$

$$\text{Agente Oxidante Total} = [AOT] = [O_2]$$

$$\text{Hidróxido Total} = [OHT] = [OH^-]$$

A.2.- ECUACIONES DE DIFUSIÓN ADIMENSIONALES.

A continuación se presenta en forma dimensional la ecuación de difusión para núcleo decreciente con frontera móvil (Levenspiel, 1987):

$$\varepsilon \frac{\partial [C_T]}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{D_j}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_j}{\partial R} \right) \right\} \quad R_c < R < R_p \quad \dots[i]$$

Haciendo uso de las variables no dimensionales (Taylor y col., 1983):

$$\eta = \frac{R - R_c}{R_p - R_c}, \quad \phi = \frac{R_c}{R_p}, \quad C_j^* = \frac{C_j}{C_j^o}, \quad [C_T]^* = \frac{[C_T]}{C_j^o}, \quad \tau = \frac{D_2 t}{R_p^2}, \quad \Delta j = \frac{D_j}{D_{O_2}}$$

Los valores de difusividad y concentración que fueron utilizados como referencia en el adimensionamiento de las concentraciones de los compuestos son el cianuro y el oxígeno. Aplicando las variables adimensionales en la ecuación [i] se obtiene (Taylor y col., 1983):

$$\frac{\partial [C_T]^*}{\partial \tau} \Big|_R = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{\Delta j R_p^2}{\varepsilon} \left[\frac{\partial^2 C_j^*}{\partial R^2} + \frac{2 \partial C_j^*}{R \partial R} \right] \tau \right\} \quad \dots[ii]$$

$$\frac{\partial [C_T]^*}{\partial \tau} \Big|_R = \frac{\partial C_j^*}{\partial R} \Big|_{\eta} + \frac{\partial C_j^*}{\partial \eta} \Big|_{\tau} \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \Big|_R \quad \dots[iii]$$

Dado que la variable adimensional, η , es función de R y $R_c(t)$, R queda expresada como:

$$\partial R = R_p (1 - \phi) \partial \eta \quad \dots[iv]$$

y, consecuentemente η :

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right|_R = - \frac{(1-\eta)(1-\phi)}{(1-\phi)^2} \frac{d\phi}{d\tau} \quad \dots[\text{v}]$$

donde: $d\phi/d\tau$ = Velocidad de encogimiento del núcleo

Sustituyendo las ecuaciones [iv] y [v] en la ecuación [ii], se llega a la siguiente expresión:

$$\varepsilon \left. \frac{\partial [C_T]^*}{\partial \tau} \right|_{\eta} = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{\Delta_j}{(1-\phi)^2} \left[\frac{\partial^2 C_j^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial C_j^*}{\partial \eta} \left\{ \frac{2(1-\phi)}{\eta(1-\phi)+\phi} + \frac{\varepsilon(1-\eta)(1-\phi)}{\Delta_j} \frac{d\phi}{d\tau} \right\} \right] \right\} \quad \dots[\text{vi}]$$

La ecuación [vi] es la ecuación de difusión en términos adimensionales y puede ser utilizada para evaluar cualquier grupo de especies químicas totales. Su intervalo de validez es de:

$$0 < \eta < 1$$

La velocidad de encogimiento en forma no dimensional está dada por la expresión:

$$\frac{d\phi}{d\tau} = \frac{C_j^*}{\rho_M} \frac{\Delta_{Ag}}{(1-\phi)} \frac{dC_{Ag}}{d\eta} \quad \dots[\text{vii}]$$

y la conversión se representa como:

$$X = 1 - \phi^3 \quad \dots[\text{ix}]$$

A.3.- DATOS EXPERIMENTALES

La cuantificación de las especies químicas mediante el análisis de espectrofotometría de absorción atómica se llevó a cabo bajo las condiciones mostradas en la Tabla VII. Se utilizó acetileno como combustible, una flama de tipo oxidante y aire como soporte. Los patrones fueron preparados utilizando agua tridestilada. Ésta fue además utilizada como blanco.

Tabla VII. Condiciones de operación utilizadas en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Especie	Corriente de la lámpara (mA)	Longitud de onda (nm)	Banda espectral (nm)	Rango óptimo de lectura (ppm)
Ag	3.5	338.3	0.5	3 - 12
Cu	3.5	324.7	0.5	2 - 8
Fe	5	372.0	0.2	25 - 100
Pb	5	283.3	0.5	10 - 40
Zn	5	213.9	1.0	0.4 - 1.6
Au	3.5	242.8	1.0	5 - 20

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las lixiviaciones del concentrado mineral. En todos los casos, a menos que otra cosa se especifique, la velocidad de agitación fue de 520 r.p.m., el pH inicial de la solución de 10.6 y la temperatura de reacción de 20° C.

Lixiviación No. 1

Condiciones de operación: [NaCN]=0.01 M, Masa mineral=5 g, Vol. solución=500 mL,
 Flujo de O₂=20 mL/s. 13.554 Kg Ag⁺/ton. mineral. 2.869 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	5.94	0.0439	1.701	0.0594
31	6.24	0.0459	2.046	0.0710
62	10.53	0.0771	2.661	0.0920
93	13.83	0.1008	3.309	0.1138
123	17.34	0.1258	3.78	0.1293
184	21.60	0.1559	4.383	0.1492
244	25.35	0.1820	4.929	0.1669
304	27.12	0.1937	5.184	0.1747
364	30.33	0.2155	5.487	0.1839
424	32.64	0.2307	5.655	0.1886
484	32.79	0.2306	5.616	0.1863

Lixiviación No. 2

Condiciones de operación: [NaCN]=0.03 M, Masa mineral=10 g, Vol. solución=1000 mL,
 Flujo de O₂=40 mL/s. 11.099 Kg Ag⁺/ton. mineral. 3.507 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	9.80	0.0889	2.705	0.0780
30	14.24	0.1285	3.505	0.1006
60	20.64	0.1854	4.670	0.1334
120	27.60	0.2467	5.664	0.1610
180	33.36	0.2966	6.112	0.1729
240	38.92	0.3443	6.418	0.1806
300	45.20	0.3978	6.595	0.1846
360	49.84	0.4364	6.756	0.1881
420	52.48	0.4572	6.813	0.1887
480	56.60	0.4905	6.943	0.1913

Lixiviación No. 3

Condiciones de operación: [NaCN]=0.1 M, Masa mineral=10 g, Vol. solución=1000 mL,
Flujo de O₂=40 mL/s. 13.068 Kg Ag⁺/ton. mineral. 3.183 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	24.50	0.1888	3.600	0.1131
30	36.75	0.2819	4.675	0.1461
60	54.50	0.4159	5.775	0.1796
120	77.25	0.5866	6.500	0.2011
180	94.75	0.7159	6.800	0.2094
240	102.75	0.7724	7.025	0.2152
300	108.00	0.8077	7.175	0.2187
360	112.75	0.8388	7.325	0.2221
420	114.00	0.8437	7.300	0.2202
480	115.25	0.8485	7.350	0.2205

Lixiviación No. 4

Condiciones de operación: [NaCN]=0.3 M, Masa mineral=10 g, Vol. solución=1000 mL,
Flujo de O₂=40 mL/s. 13.346 Kg Ag⁺/ton. mineral. 3.140 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	71.00	0.5314	5.075	0.1615
30	95.25	0.7094	5.650	0.1789
60	114.25	0.8466	5.850	0.1843
120	122.50	0.9031	6.250	0.1959
180	122.50	0.8986	6.450	0.2012
240	122.75	0.8958	6.450	0.2001
300	123.25	0.8948	6.525	0.2014
360	125.00	0.9029	6.625	0.2034
420	127.75	0.9179	6.950	0.2123
480	124.75	0.8917	6.775	0.2059

Lixiviación No. 5

Condiciones de operación: [NaCN]=0.001 M, Masa mineral=10 g, Vol. solución=1000 mL,

Flujo de O₂=40 mL/s. 9.964 Kg Ag⁺/ton. mineral. 3.384 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	2.91	0.0292	1.305	0.0385
30	3.20	0.0319	1.418	0.0417
60	3.57	0.0354	1.571	0.0459
120	3.95	0.0390	1.801	0.0524
180	4.54	0.0446	1.944	0.0563
240	5.01	0.0490	2.096	0.0604
300	5.39	0.0525	2.181	0.0625
360	5.80	0.0562	2.319	0.0661
420	6.08	0.0586	2.380	0.0675
480	6.47	0.0620	2.460	0.0694

Lixiviación No. 6

Condiciones de operación: [NaCN]=0.003 M, Masa mineral=10 g, Vol. solución=1000 mL,

Flujo de O₂=40 mL/s. 10.063 Kg Ag⁺/ton. mineral. 3.350 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	3.66	0.0364	1.795	0.0536
30	3.99	0.0395	2.193	0.0652
60	5.79	0.0571	2.695	0.0797
120	8.52	0.0836	3.290	0.0968
180	11.19	0.1093	3.963	0.1160
240	13.14	0.1277	4.404	0.1283
300	15.00	0.1450	4.790	0.1388
360	16.86	0.1621	5.102	0.1471
420	18.39	0.1759	5.367	0.1540
480	19.89	0.1893	5.514	0.1573

Lixiviación No. 7

Condiciones de operación: [NaCN]=0.1 M, Masa mineral=10 g, Vol. solución=1000 mL,

Flujo de Aire=40 mL/s. 13.058 Kg Ag⁺/ton. mineral. 3.413 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	17.64	0.1393	3.726	0.1094
30	23.10	0.1816	4.746	0.1386
60	34.44	0.2693	5.713	0.1660
120	48.72	0.3791	6.348	0.1835
180	60.27	0.4666	6.994	0.2012
240	69.72	0.5370	7.097	0.2031
300	75.39	0.5777	7.137	0.2032
360	80.22	0.6116	7.314	0.2072
420	83.37	0.6323	7.373	0.2078
480	87.36	0.6591	7.497	0.2102
540	90.72	0.6809	7.623	0.2126
600	91.77	0.6851	7.791	0.2161
660	95.55	0.7096	7.728	0.2132
720	96.39	0.7120	8.022	0.2202
780	102.06	0.7499	7.896	0.2156
840	102.69	0.7505	8.841	0.2401
900	103.11	0.7495	8.022	0.2167
960	105.84	0.7651	7.476	0.2008
1020	111.93	0.8047	7.665	0.2048
1080	110.67	0.7913	7.775	0.2066
1140	116.76	0.8302	7.918	0.2092
1200	111.51	0.7885	7.864	0.2066
1260	127.26	0.8948	8.133	0.2125
1320	124.53	0.8707	7.948	0.2065
1380	114.87	0.7986	8.380	0.2165
1440	124.53	0.8609	8.243	0.2117

Lixiviación No. 8

Condiciones de operación: [NaCN]=0.1 M, Masa mineral=100 g, Vol. solución=1000 mL,

Flujo de O₂=80 mL/s. 11.690 Kg Ag⁺/ton. mineral. 3.395 Kg Cu⁺/ton. mineral.

TIEMPO (MIN.)	RESULTADOS EXPERIMENTALES			
	ppm. Ag ⁺	Conversión Ag ⁺	ppm. Cu ⁺	Conversión Cu ⁺
15	108.50	0.0959	33.90	0.0996
30	147.50	0.1298	43.55	0.1274
60	220.00	0.1926	56.40	0.1641
120	308.50	0.2688	67.85	0.1965
180	377.50	0.3272	71.25	0.2053
240	452.50	0.3903	74.05	0.2122
300	511.50	0.4389	74.05	0.2112
360	573.50	0.4895	76.40	0.2167
420	628.00	0.5333	77.70	0.2193
480	623.00	0.5263	77.20	0.2167
540	669.00	0.5622	81.80	0.2285
600	769.00	0.6428	83.20	0.2311
660	793.00	0.6594	81.20	0.2244
720	826.00	0.6832	81.50	0.2240
780	853.00	0.7017	84.70	0.2316
840	843.00	0.6898	84.40	0.2295
900	873.00	0.7105	83.80	0.2266
960	896.00	0.7252	84.30	0.2268
1020	918.00	0.7390	86.80	0.2322
1080	902.00	0.7221	83.50	0.2222
1140	950.00	0.7563	81.30	0.2151
1200	943.00	0.7466	79.10	0.2081
1260	945.00	0.7440	82.90	0.2169
1320	937.00	0.7336	79.80	0.2076
1380	944.00	0.7349	82.00	0.2121
1440	989.00	0.7655	86.50	0.2225

A.4.- Diagrama de flujo del programa utilizado

