

**MODELO MATEMÁTICO PARA LA
LIXIVIACIÓN DE PLATA CON EL SISTEMA
TIOSULFATO-AMONIACO-COBRE.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA.
PRESENTA

ROBERTO BRIONES GALLARDO.



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

**Agradecimiento especial a mi asesor
Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine
Por sus valiosas aportaciones para la
realización de esta tesis.**

Agradezco también a los miembros del jurado:

**Dr. Tomas Viveros García. (U.A.M.)
Dr. Ignacio González Martínez. (U.A.M.)
Dr. Jorge Pérez (I.P.N.)**

**Por los comentarios realizados para mejorar
el presente trabajo.**

Este trabajo se realizó con el apoyo del programa de
BECAS CREDITO de CONACyT.

I N D I C E.

	PAGINA	
1	INTRODUCCIÓN	
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
3	DESARROLLO TEÓRICO	
	3.1 Equilibrio químico	4
	3.2 Especies de predominio	7
	3.3 Modelo de núcleo decreciente	9
4	DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
5	RESULTADOS Y DISCUSIONES	
	5.1 Validación de la reacción de Byerley.	20
	5.2 Determinación del mecanismo de reacción	21
	5.3 Solución numérica del equilibrio químico en el seno de la solución	23
	5.4 Lixiviaciones de mineral	27
	5.5 Solución Numérica: Modelo Matemático	32
6	CONCLUSIONES	38
	APÉNDICES	
	A. Grupos de Especies Químicas Totales	40
	B. Ecuaciones Adimensionalizadas del Modelo Matemático	41
	C. Resultados Experimentales. Condiciones de Operación	42
	D. Programa - Diagrama de Flujo	46
	NOMENCLATURA	47
	BIBLIOGRAFÍA	

INTRODUCCIÓN

La extracción de metales preciosos, tales como oro y plata se ha venido desarrollando desde hace varios años por el método tradicional de cianuración, el cual presenta una gran selectividad y estabilidad. Sin embargo, debido a la elevada toxicidad del proceso y a la presencia de nuevos yacimientos con minerales refractarios; los cuales elevan el consumo de reactivos en el proceso de cianuración, es necesario estudiar nuevas opciones tecnológicas que permitan llevar a cabo la recuperación de metales preciosos y que sean competitivas con respecto al método tradicional de lixiviación. Por lo tanto, se propone la lixiviación con soluciones acuosas de tiosulfato - amoniaco - cobre, para la recuperación de plata de concentrados minerales que contienen sulfuro de plata, ya que se ha observado que este sistema es uno de los que presentan mayores porcentajes de extracción, comparándolos con otros procesos no convencionales.

El sistema propuesto no ha sido implementado correctamente en la industria. Una de las principales causas es que no hay certeza con respecto al agente responsable de la extracción y consecuentemente, se desconoce el mecanismo de la reacción química que se lleva a cabo dentro de la partícula mineral, además la química de las soluciones de tiosulfato - amoniaco - cobre es compleja, situación que ha dificultado la optimización de las condiciones de operación.

Los objetivos de este trabajo son desarrollar un modelo que describa la lixiviación de plata con soluciones acuosas de tiosulfato - amoniaco - cobre, considerando los equilibrios de todas las especies químicas presentes en la fase acuosa, así también como encontrar el mecanismo de la reacción de lixiviación, para definir las especies involucradas y las condiciones de frontera a emplear en la solución numérica del sistema de ecuaciones generados por los balances de materia.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

La extracción de metales preciosos, tales como oro y plata, por medio de soluciones de cianuro de sodio fue patentada en 1887 por Mac Arthur y los hermanos Forrest . Las ventajas de este proceso son la gran estabilidad del ion dicianurato y la selectividad que presenta para la extracción de oro. La estabilidad del complejo de plata es menor que la del oro y se requieren concentraciones más alta de oxígeno y cianuro para velocidades de extracción comparables a las del oro. El empleo de este sistema de lixiviación se ha venido aplicando de manera tradicional, pero debido a dos factores muy importantes se ha estado investigando el empleo de nuevos sistemas lixiviantes que ofrezcan mayores ventajas que el método tradicional. Los factores que han motivado este desarrollo tecnológico son:⁶

- El impacto ambiental que se origina debido a la elevada toxicidad de los efluentes del proceso tradicional y las restricciones que está imponiendo la legislación ambiental a este proceso.
- Los nuevos yacimiento de metales preciosos se han encontrado en minerales que se denominan refractarios, y que puede ser originado por la encapsulación física de partículas de oro dentro de un mineral que es inerte a las soluciones de cianuro, o por interferencias químicas, ya sea por la presencia de especies que consumen cianuro (por ejemplo, minerales que contengan cobre o manganeso) y oxígeno o que contengan material carbonoso en el mineral, el cual reduce la extracción debido a la readsorción.

Debido a lo anterior, en 1979, Berezowsky y Sefton³ compararon la recuperación de oro y plata con diferentes sistemas lixiviantes, empleando soluciones de cianuro, tiourea, salmuera y tiosulfato sobre residuos de la lixiviación con oxidación amoniacal de concentrados de sulfuro de cobre. Ellos estudiaron también en cada uno de los sistemas lixiviantes, parámetros que afectan la solubilización de oro y plata como son la concentración de reactivos, temperatura, tiempo de retención y grado de extracción de cobre. De los sistemas estudiados, la lixiviación con salmuera, cianuro y tiourea mostraron altos consumos de reactivos y tenían bajos porcentajes de extracción comparados con las lixivitaciones realizadas con tiosulfato. Los resultados de la lixiviación con tiosulfato indicaron que la presencia de iones cúprico realza la solubilidad tanto de oro como de plata. Además, se observó que el porcentaje de extracción de oro no depende del grado de extracción de cobre. El caso contrario ocurrió en la extracción de plata, posiblemente debido, a que el mecanismo de reacción de extracción es diferente, siendo la extracción de plata función de la cantidad de cobre que puede ser reducido por los iones tiosulfato. Durante el proceso de lixiviación trabajaron con atmósfera de nitrógeno para evitar reacciones degradativas del tiosulfato, que se llevan a cabo particularmente en presencia de sulfuros y cobre.

Los iones tiosulfato son meta - estables y tienden a descomponerse en soluciones acuosas. Algunos factores que afectan su estabilidad son la pureza del agua, la concentración de tiosulfato, el pH, la presencia de ciertos metales o aleaciones, la presencia de bacterias que consumen azufre y la exposición a la luz ultravioleta⁵. Por otra parte, soluciones diluidas se descomponen más rápidamente que soluciones concentradas. En 1981, Kerley¹⁰, patentó el empleo de iones sulfito para la estabilización de iones tiosulfato. El ion sulfito favorece la extracción de metales preciosos de minerales que contienen manganeso y previene la formación de cualquier sulfuro divalente que precipite la plata. Sin embargo también, inhibe la reacción de reducción de iones cúprico, lo que impide la formación de los complejos de tiosulfato cuproso.

En este mismo año, 1981, Tozawa e Inui¹⁷, mostraron la influencia de la concentración de iones cúprico en la disolución de oro con tiosulfato amoniacal, indicando que en ausencia de iones cobre no hay disolución. Con el incremento de temperatura (hasta 65 °C) la disolución se incrementó, decayendo posteriormente en el rango de 65 a 100°C. Se consideró que la cantidad de cobre en el primer intervalo de temperatura cataliza la disolución y que el decremento puede deberse a la degradación de iones tiosulfato por oxidación ó bien por la oxidación de los mismos por iones cúprico. Observaron también que hay una relación entre las concentraciones de iones cúprico, tiosulfato y amoniacal, estableciendo que la disolución de oro es factible termodinámicamente. Sin embargo, no explicaron por qué decae la extracción de oro con el incremento de la concentración de Cu^{2+} , ni por qué la extracción es nula en ausencia del mismo.

Byerley⁴ estableció que los iones cúprico en solución acuosa amoniacal se reducen en presencia de iones tiosulfato, con la producción de iones cuprosos e iones tetratioato. Esta reacción se inhibe por la presencia de amoniacal.

Flett y colaboradores⁷ investigaron la lixiviación de sulfuro de plata con soluciones de tiosulfato que contenían sulfato de cobre. Propusieron un mecanismo de reacción de acuerdo a las condiciones de operación remarcando la importancia de la presencia o ausencia de aire en el proceso para la formación, como producto de reacción, del precipitado de sulfuro cúprico o sulfuro cuproso.

En 1987, Zipperian y Raghavan²¹ establecieron termodinámicamente las especies predominantes de acuerdo a la construcción de diagramas de predominio (Eh-pH), en función de concentraciones y pH, para sistemas de lixiviación de oro con tiosulfato, amoniacal e iones cúprico. Presentaron la forma en la cual se pueden ampliar las zonas de predominio de especies solubles o insolubles y la forma de establecer condiciones de operación. Esto permitió manipular algunos parámetros para poder controlar la formación de los complejos de interés.

Wan¹⁹ explicó el papel catalítico del cobre en la lixiviación de oro y plata en términos de que era necesario que las especies de Cu^{2+} y Cu^+ estén presentes en la solución en

equilibrio para poder efectuar la lixiviación. Construyó diagramas de Eh-pH, en los cuales realza las especies predominantes de los complejos que se forman en el sistema de lixiviación cobre – amoniaco- tiosulfato - agua. Presentó también diagramas de distribución de todas las especies de iones complejos que pueden estar en equilibrio. Enfatizó la importancia de que se encuentre presente un agente oxidante, para mantener el equilibrio $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en el sistema.

Li y colaboradores¹⁴ encontraron que es necesario mantener una relación molar de amoniaco a tiosulfato adecuada para que el cobre juegue un papel catalítico. De lo contrario el cobre se podría estabilizar en cualquiera de los dos estados de reacción, cúprico o cuproso, reduciéndose así su disponibilidad catalítica. Concluyendo lo siguiente:

- El proceso con tiosulfato amoniacal es favorable para la recuperación de metales preciosos de minerales refractarios que contienen materia carbonosa, debido a que el carbón activado no adsorbe complejos metálicos de tiosulfato.
- La lixiviación con tiosulfato amoniacal es lenta, aunque la presencia de iones cobre en solución aceleran la disolución de metales preciosos.
- El tiosulfato no es estable termodinámicamente y la descomposición del ligando no solamente incrementa los costos de operación, sino que también conlleva a la deposición como sulfuro del metal.

De la revisión anterior se puede concluir que no está totalmente claro el mecanismo de la reacción de lixiviación de plata en este sistema. Algunos investigadores consideran que el ion cúprico, o más bien que, la formación del complejo cúprico/amoniaco es el responsable de la extracción del metal. Sin embargo, dependiendo del metal y el grado de oxidación en el que se encuentre, el mecanismo de reacción es distinto. También es necesario optimizar las relaciones molares de las especies químicas y determinar los límites de solubilidad de los reactivos y productos.

3. DESARROLLO TEÓRICO.

3.1. EQUILIBRIO QUÍMICO EN EL SENO DE LA SOLUCIÓN.

Dentro de la fase fluida (disolución acuosa amoniacal de sales de tiosulfato y cobre) y antes de iniciar el proceso de lixiviación, se establece un equilibrio termodinámico entre las especies químicas presentes originado por la presencia de los diferentes iones en solución. Para el desarrollo del modelo, estas reacciones se consideraron instantáneas. Se pueden diferenciar dos tipos de reacciones en el seno del fluido.

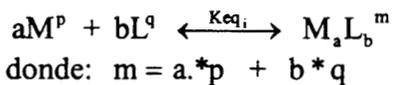
1. Reacciones de complejación
2. Reacciones REDOX.

Una vez que se haya establecido el equilibrio de todas las reacciones involucradas es posible definir las especies predominantes. Para eso, se resuelve un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, de acuerdo a las condiciones de operación del sistema las cuales están definidas por la relación de las concentraciones de las especies químicas y el pH de la solución.

Los esquemas de los diversos tipos de reacción se describen a continuación:

Reacciones de Complejación.

Las relaciones entre las distintas especies quedan determinados por las constantes de equilibrio de los diferentes iones metálicos presentes en la solución con los ligandos de acuerdo a las relaciones presentada en la Tabla 1. Las reacciones que corresponden al siguiente esquema:



donde la constante de equilibrio del i-ésimo complejo está definida por:

$$K_{eq_i} = \frac{[M_a L_b^m]}{[M^p]^a [L^q]^b}$$

A partir de esta expresión se puede relacionar la concentración del i-ésimo complejo, $C_{m(i)}$ con la de los iones libres como:

$$C_{m_i} = K_{eq_i} [M^p]^a [L^q]^b \quad (1)$$

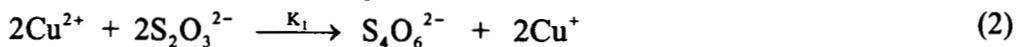
siendo $C_{m_i} = M_a L_b^m$

2. Reacciones de Byerley⁴.

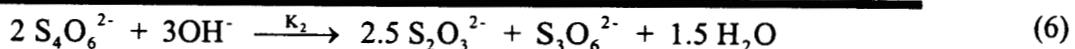
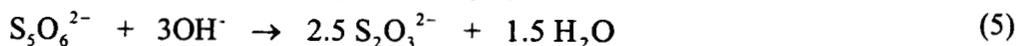
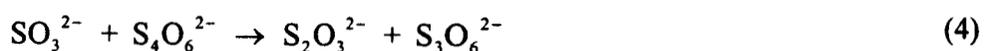
Los iones tiosulfato se oxidan a iones tetrationato con la consecuente reducción del ion cúprico. Posteriormente, los iones tetrationato sufren una reacción de desmutación a iones tritionato y tiosulfato. Estas reacciones, que ocurren en medio básico, pueden ser representada de acuerdo a los siguientes esquemas:

TABLA 1. EQUILIBRIO QUÍMICO DEL SISTEMA LIXIVIANTE TIOSULFATO - AMONIACO - COBRE - PLATA. (CONSTANTES DE ESTABILIDAD CRÍTICA ¹⁵).		
LIGANDO + METAL.		LOG. K
AMONIACO		
Cu ²⁺	ML/M.L	4.12
	ML ₂ /M.L ²	7.63
	ML ₃ /M.L ³	10.51
	ML ₄ /M.L ⁴	12.6
Cu ⁺	ML/M.L	5.93
	ML ₂ /M.L ²	10.58
Ag ⁺	ML/M.L	3.35
	ML ₂ /M.L ²	7.4
LIG. TIOSULFATO		
Cu ⁺	ML/M.L	10.35
	ML ₂ /M.L ²	12.27
	ML ₃ /M.L ³	13.71
Ag ⁺	ML/M.L	9.23
	ML ₂ /M.L ²	12.5
	ML ₃ /M.L ³	12.8
HIDRÓXIDO		
Cu ²⁺	ML/M.L	6.1
	ML ₂ /M.L ²	12.8
	ML ₃ /M.L ³	14.5
	ML ₄ /M.L ⁴	15.6
	M ₂ L ₂ /M ² .L ²	17.0
		M.L ² /ML ₂ (s)
	M.L ² /MO (s)	-19.51
Cu ⁺	M.L/(M ₂ O) ^{0.5}	-14.7
Ag ⁺	ML/ M.L	2.0
	ML ₂ /M.L ²	3.99

- Reacción de reducción de iones cúprico:



- Reacción de descomposición de tetrationato:



El mecanismo propuesto por Byerley establece que más del 60% de la concentración molar de tiosulfato que reaccionó inicialmente con los iones cúprico son recuperados, como se observa en la ecuación (6).

Se puede desglosar el mecanismo propuesto por Byerley en un sistema de reacciones químicas y electroquímicas. Las constantes de equilibrio (K_1 y K_2) de la reacción total pueden ser determinadas de los potenciales electroquímicos de media celda y de la energía libre de Gibbs de la reacción de conversión de tiosulfato a pentationato, reportados por Bard² y presentados en la Tabla 2.

Las expresiones de las constante de equilibrio de las reacciones 2 y 6 puede ser representadas por lo siguiente:

$$K_1 = \frac{[S_4O_6^{2-}][Cu^+]}{[S_2O_3^{2-}]^2 [Cu^{2+}]} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[S_2O_3^{2-}]^{2.5} [S_3O_6^{2-}]}{[OH^-]^3 [S_4O_6^{2-}]^2} \quad (8)$$

TABLA 2. Potenciales Electroquímicos de media celda y Energía Libre de Gibbs ² .		
Reacción electroquímica y/o química	E ⁰ (v)	ΔG kJ/mol
$Cu^{2+} (aq) + e^- \rightarrow Cu^+ (aq)$	0.153	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	0.080	
$2 H_2SO_3 + 4e^- + 2H^+ \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.400	
$4 H_2SO_3 + 6e^- + 4H^+ \rightarrow S_4O_6^{2-} + 6 H_2O$	0.507	
$3H_2SO_3 + 2e^- \rightarrow S_3O_6^{2-} + 3H_2O$	0.29	
$5 S_2O_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2 S_3O_6^{2-} + 3H_2O$		-29.6
$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$		-79.87

Aún cuando Byerley establece que la reducción de Cu^{2+} por $S_2O_3^{2-}$ es extremadamente rápida en solución acuosa pura, en presencia de amoníaco la reacción es mucho más lenta y la velocidad de la reacción depende de la concentración de NH_3 . Suponiendo que el equilibrio se establece en un tiempo mucho menor relativo al tiempo de lixiviación, las ecuaciones (7) y (8) (reacciones de Byerley) que se efectúan en el seno de la fase fluida, permiten establecer relaciones algebraicas entre las concentraciones de los iones presentes en la solución, Cu^{2+} , Cu^+ , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , mediante las ecuaciones (9) y (10).

$$[S_4O_6^{2-}] = \sqrt{\frac{K_2 [S_2O_3^{2-}]^{2.5} [S_3O_6^{2-}]}{[OH^-]^3}} \quad (9)$$

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{[S_4O_6^{2-}] [Cu^+]^2}{K_1 [S_2O_3^{2-}]^2}} \quad (10)$$

3.2 ESPECIES PREDOMINANTES

Las especies predominantes de la fase fluida antes de la lixiviación se determinaron estableciendo el conjunto de ecuaciones algebraicas. Las cuales relacionan la formación de los diversos complejos y las reacciones redox descritas anteriormente que se llevan a cabo en el seno de la fase fluida. Para simplificar la solución numérica y considerando la numeración de las especies solubles del seno del fluido presentado en la Tabla 3, se definieron grupos de especies químicas totales, las cuales se definen como la sumatoria de los diversos complejos formados y de las especies libres correspondientes a la especie química total.

Tabla 3 – Numeración de las especies solubles en el seno del fluido

1. Cu^{2+}	13. $Ag(NH_3)_2^+$	25. $Cu(OH)_4^{2-}$
2. Cu^+	14. $S_2O_3^{2-}$	26. $Cu_2(OH)_2^{2+}$
3. $Cu(NH_3)^{2+}$	15. $Cu(S_2O_3)^-$	27. $Ag(OH)$
4. $Cu(NH_3)_2^{2+}$	16. $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	28. $Ag(OH)_2^-$
5. $Cu(NH_3)_3^{2+}$	17. $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$	29. $S_4O_6^{2-}$
6. $Cu(NH_3)_4^{2+}$	18. $Ag(S_2O_3)^-$	30. $S_3O_6^{2-}$
7. $Cu(NH_3)^+$	19. $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	
8. $Cu(NH_3)_2^+$	20. $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	
9. NH_3	21. OH^-	
10. NH_4^+	22. $Cu(OH)^+$	
11. Ag^+	23. $Cu(OH)_2$	
12. $Ag(NH_3)^+$	24. $Cu(OH)_3^-$	

Los grupos de especies químicas totales son los siguientes (se presentan en forma extendida en el apéndice A):

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Cu2}] = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_6 + c_{22} + c_{23} + c_{24} + c_{25} + 2c_{26} \quad (11)$$

$$[\text{Cu}^+]_{\text{total}} = [\text{Cu1}] = c_2 + c_7 + c_8 + c_{15} + c_{16} + c_{17} \quad (12)$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{total}} = [\text{Ag}] = c_{11} + c_{12} + c_{13} + c_{18} + c_{19} + c_{20} + 2c_{21} + 2c_{22} + 3c_{23} + 6c_{24} + c_{27} + c_{28} \quad (13)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{total}} = [\text{T}] = c_{14} + c_{15} + 2c_{16} + 3c_{17} + c_{18} + 2c_{19} + 3c_{20} + 3c_{21} + 4c_{22} + 5c_{23} + 8c_{24} + 2c_{29} + 1.5c_{30} \quad (14)$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{A}] = c_3 + 2c_4 + 3c_5 + 4c_6 + c_7 + 2c_8 + c_9 + c_{10} + c_{12} + 2c_{13} \quad (15)$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}] = c_{25} + c_{26} + 2c_{27} + 3c_{28} + 4c_{29} + 2c_{30} + c_{31} + 2c_{32} + 6c_{34} \quad (16)$$

El agrupamiento para el tiosulfato total se basa sobre un balance elemental de azufre. En este caso, no es necesario un balance para oxígeno dado que el agua, principal fuente de oxígeno, se encuentra en exceso.

La solución numérica de este sistema proporciona la concentración de las especies predominantes dentro del seno de la solución.

3.3 MODELO DE REACCIÓN DE NÚCLEO DECRECIENTE.

En la lixiviación los reactivos de la fase acuosa reaccionan con un sólido para producir productos en la fase fluida y una capa de sólido poroso, que se denomina "capa de inertes". El sólido sin reaccionar se supone impermeable a la fase fluida debido a que está densamente empacado. Por otro lado, la capa de producto sólido es lo suficientemente poroso para que el reactivo o los reactivos de la fase acuosa puedan difundirse hacia dentro y el producto soluble pueda también difundirse hacia afuera²⁰.

Para desarrollar las ecuaciones de transporte de las seis especies químicas totales involucradas en el sistema, se consideran las siguientes suposiciones:

- Que la partícula mineral es esférica y conserva su tamaño y forma durante la lixiviación.
- Que inicialmente, la reacción se lleva a cabo en la superficie externa de la partícula (R_p). Conforme la reacción procede, la superficie de reacción se mueve hacia el interior del sólido, formando una capa de inertes y un núcleo de reacción que se contrae con el tiempo. El radio de la partícula permanece sin cambio.
- Que el proceso es isotérmico.
- El metal de interés a ser lixiviado tiene una distribución uniforme a través de la partícula de mineral, y las otras especies presentes se consideran inertes o al menos no reaccionan con el mismo agente oxidante.
- Que todas las reacciones químicas de carácter homogéneo que se llevan a cabo son instantáneas.
- Debido a que la concentración de las diferentes especies depende del ambiente químico local para cada punto en la capa inerte, es más conveniente calcular la difusión de especies químicas totales^{11,19}, tal como fueron definidas por las ecuaciones (11) a (16).
- El reactivo de la fase acuosa alcanza la superficie del núcleo de reacción, venciendo tres resistencias en serie, como se aprecia en la figura 1:
 1. Transferencia de masa atravesando la película del fluido alrededor de la partícula.
 2. La Difusión a través de la capa porosa de inertes, y
 3. El equilibrio de la reacción de precipitación.

En la primera, como el reactor tiene agitación vigorosa, la resistencia por película de fluido alrededor de la partícula de mineral puede considerarse despreciable. Para corroborar lo anterior se calcularon los valores del número de Sherwood (Sh) y del número de Sherwood modificado. El número de Sherwood relaciona las resistencias por transferencia de masa externa con la resistencia por transferencia de masa interna y se asume valores elevados cuando la resistencia por transferencia externa es despreciable. Primero, se calcula el coeficiente de transferencia de masa, K_m , suponiendo, que se tiene una partícula esférica no porosa en caída libre.

DESARROLLO TEÓRICO.

Para sólidos en caída libre, Ranz y Marshall (1952) encontraron que para este caso¹³:

$$Sh = 26 \quad Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

Difusividad = D_m

Posteriormente se estima el valor del número de Sherwood modificado para una partícula esférica porosa. Para el primer caso, se emplea la difusividad libre del complejo de predominio y para el segundo caso el valor de la difusividad efectiva del mismo, considerando una porosidad de 0.05.

$$Sh \text{ modificado} = 10^7 \quad \text{Difusividad} = D_{\text{eff}} = D_m * \epsilon^2$$

Este último valor se considera más cercano a la realidad del problema porque la resistencia a la difusión está determinada por la difusividad efectiva. De estos resultados, con las dimensiones y condiciones de operación del reactor, que involucra una agitación de 500 r.p.m. y un tamaño de partícula de 145 mm, se puede observar que es mucho más importante la resistencia por transferencia de masa interna. Con lo cual podemos sustentar la última suposición.

$$Sh = \frac{\text{Resistencia por transferencia de masa externa}}{\text{Resistencia por transferencia de masa interna}} = \frac{K_m d_p}{\text{Difusividad}}$$

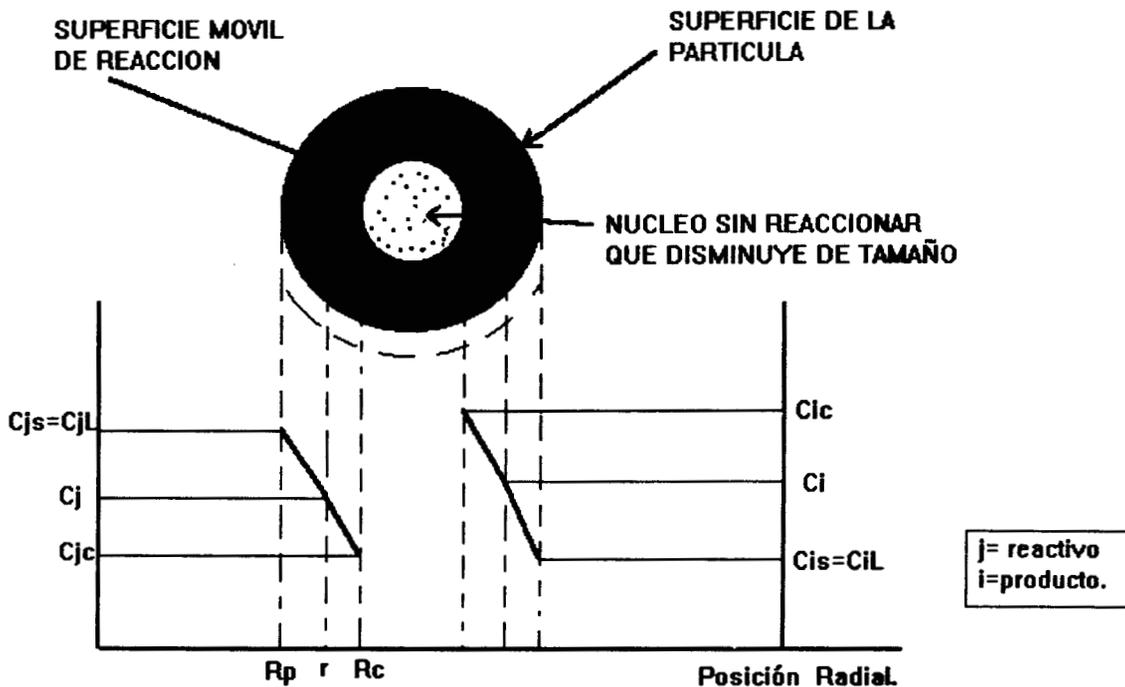


Figura 1. Modelo de Reacción de Núcleo Decreciente

El balance de materia se desarrolla dentro de la partícula para la *i*-ésima especie química. Cuando una especie química *i* está en equilibrio dinámico con otras, hay una continua transformación, de acuerdo con el ambiente químico local y mediante reacciones de complejación, conlleva la formación y desaparición de la especie química.

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{D_i}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \frac{\partial C_j}{\partial R} \right] + R_{F_i} + R_{d_i}$$

Donde: R_{fi} = velocidad deformación de *i*
 R_{di} = velocidad de desaparición de *i*
 ε = porosidad de la capa de inertes

Al agrupar las ecuaciones para la formación de los grupos de especies químicas totales, a partir de las ecuaciones de los balances de materia para cada una de las especies químicas formadas; los términos de formación y desaparición se cancelan.

Por lo tanto, la difusión de la *i*-ésima especie química total en la capa de inerte puede ser descrita empleando la segunda ley de Fick en coordenadas esféricas como:¹¹

$$\varepsilon \frac{\delta C_i}{\delta t} = \frac{D_i}{R^2} \frac{\delta}{\delta R} \left(R^2 \frac{\delta C_i}{\delta R} \right) \quad R_c < R < R_p \quad (17)$$

Donde R_c = Radio del núcleo de reacción.
 R_p = Radio de la partícula

La solución numérica de este conjunto de ecuaciones requiere de condiciones iniciales y dos condiciones de frontera para cada uno de los grupos de especies químicas totales. Así también como del conocimiento de los coeficientes de difusividad de cada una de las especies químicas totales involucradas. Esta difusividad no corresponde estrictamente a ningún complejo químico, sin embargo es posible considerar que se referirá al complejo de predominio del grupo total correspondiente. Por otra parte:

Para $t = 0$: Condición Inicial.

Las condiciones iniciales que se consideran son:

- Que las concentraciones de las *i*-ésimas especies químicas totales corresponden a las concentraciones iniciales adicionadas al sistema y calculadas con el equilibrio químico de las reacciones que toman lugar en el seno de la solución y
- La igualdad de los dos radios.

Lo anterior puede ser representado de manera general como:

$$C_i = C_i^{\circ} \quad R_c = R_p$$

y para cada una de las especies químicas totales como:

$$[Cu1] + [Cu2] = \text{Cobre inicial} = [CuT]^{\circ} \quad (18)$$

$$[T] = \text{Tiosulfato inicial} = [T]^{\circ} \quad (19)$$

$$[A] = \text{Amoniaco inicial} = [A]^{\circ} \quad (20)$$

$$[Ag] = 0 \quad (21)$$

$$[OH] \text{ relacionado al pH inicial en el seno de la} \quad (22)$$

$$\text{solución} = [OH]^{\circ}$$

Para $t > 0$: Condiciones de Frontera para cada una de las especies químicas totales .

En la superficie de la partícula (Rp):

En el seno del fluido, el balance de materia debe hacerse para el consumo ó producción de cada una de las especies involucradas en la reacción de extracción. Estos balances pueden ser correlacionados con la relación de concentraciones solución/sólido para el cobre y la plata, considerando que toda la plata que reacciona pasa al seno de la solución y que ésta está directamente relacionada con las cantidades estequiométricas de cobre precipitado en el núcleo de reacción ($R=R_c$). La cantidad de cobre en el seno de la solución en cualquier momento será la concentración inicial de cobre en el seno de la solución menos el cobre precipitado. Lo anterior puede ser expresado como :

$$[Ag]_{SF} = [Ag]_{RXN} = (F r_L W / M) X \quad (23)$$

$$[Ag]_{RXN} = b_1 [Cu1]_{R=R_c} + b_2 [Cu2]_{R=R_c} \quad (24)$$

$$[CuT]_{SF} = [CuT]^{\circ} - [Cup] \quad (25)$$

Donde:

$[Ag]_{SF}$ = Concentración de plata en el seno de la solución.

$[Ag]_{RXN}$ = Concentración de plata producto de la reacción.

F = Fracción de Plata en el mineral.

r_L = Densidad de la solución lixivante.

W = Cantidad de material mineral para ser lixiviado

M = Peso molecular de la plata

X = Fracción de conversión o coordenada de reacción.

La concentración de cobre en el seno de la solución disminuye con respecto a la cantidad de cobre precipitado $[Cup]$ y está relacionada con el flux de cobre precipitado por el área de reacción total expuesta, la cual corresponde al radio del núcleo de reacción dentro de un intervalo de tiempo definido. Lo anterior puede ser representado por la siguiente ecuación:

$$[\text{Cup}] = [\text{Cu}^+]_{R=R_p} + [\text{Cu}^{2+}]_{R=R_p} = N_p \pi R_c^2 \Delta t \left(\frac{D_{\text{Cu}^+} \delta [\text{Cu}^+] + D_{\text{Cu}^{2+}} \delta [\text{Cu}^{2+}]}{\delta R} \right)_{R=R_c} \quad (26)$$

La última expresión se refiere a la concentración total de cobre involucrado en la reacción y consta de dos términos idénticos, que varían por el valor del coeficiente estequiométrico y del coeficiente de difusividad, dependiendo del estado de oxidación del cobre que se considere.

Las concentraciones de las otras especies químicas totales en el seno del fluido permanecen constantes, dado que se supone que éstas no se generan ni se consumen en la reacción de lixiviación, y considerando que la agitación empleada dentro del reactor fue lo suficientemente grande como para asegurar que la resistencia a la transferencia de masa por la película de fluido sobre el sólido puede ser despreciable, como se demostró anteriormente, se puede suponer que la concentración en la superficie de la partícula es igual a la concentración en el seno del fluido.

$$[\text{T}]_{\text{SF}} = [\text{T}]^0 \quad (27)$$

$$[\text{A}]_{\text{SF}} = [\text{A}]^0 \quad (28)$$

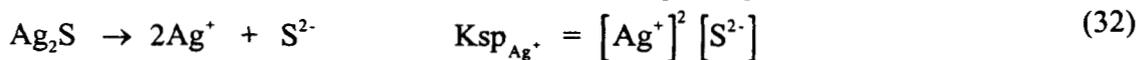
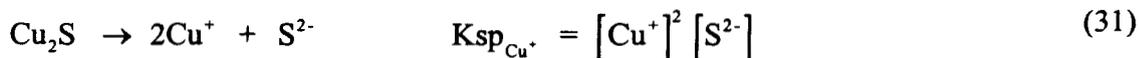
$$[\text{OH}]_{\text{SF}} = [\text{OH}]^0 \quad (29)$$

En la frontera del núcleo de reacción (Rc):

Se encontró experimentalmente que el flux de plata total es igual a la suma de los fluxes de iones cúprico y cuproso involucrados en la reacción de extracción, y que corresponde a una reacción de sustitución de iones de plata por precipitación de iones cobre (cúprico y/o cuproso) en la fase sólida.

$$\text{Flux}[\text{Ag}^+]_{R_c} = \text{Flux}[\text{Cu}^+]_{R_c} + 2\text{Flux}[\text{Cu}^{2+}]_{R_c} \quad (30)$$

Esta reacción está limitada por la solubilidad del ion plata libre en presencia de iones sulfuro, mediante las constantes del producto de solubilidad. Considerando que las reacciones de precipitación se encuentran en equilibrio con las especies de cobre, las concentraciones de los iones cuproso y plata libre pueden ser relacionadas algebraicamente por las siguientes expresiones:



$$\frac{Cu^+}{Ag^+} = \sqrt{\frac{Ksp_{Cu^+}}{Ksp_{Ag^+}}} \quad (33)$$

La solución numérica del conjunto de ecuaciones que modelan el equilibrio del seno de la solución, señalan como especies predominantes de los complejos de cobre, los del ion cuproso. Consecuentemente, la reacción de precipitación del ion cuproso en la fase sólida es la de mayor importancia y la precipitación del ion cúprico puede considerarse despreciable. De esta manera, la condición de frontera en el núcleo de reacción es el equilibrio químico local del ion plata libre y estará limitada por la cantidad de ion cuproso libre disponible en el núcleo de reacción.

Para los grupos restantes de especies químicas totales [T], [A] y [OH], que no están involucrados con ningún tipo de reacción en la frontera y por consiguiente con ningún consumo adicional, los fluxes de materia para cada uno de estos casos son iguales a cero.

$$\text{Flux}[T]_{Rc} = \text{Flux}[A]_{Rc} = \text{Flux}[OH]_{Rc} = 0 \quad (34)$$

Considerando que ρ_m es la densidad molar del metal de interés M, en el mineral y V el volumen de una partícula, la cantidad de moles del metal presente en la partícula es¹³:

$$[M] = \rho_m V = \left(\frac{\text{moles de M}}{\text{cm}^3 \text{ solido}} \right) (\text{cm}^3 \text{ solido})$$

La disminución del volumen o del radio del núcleo de reacción que corresponde a la desaparición de dM moles de sólido reactante viene dada por:

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

Por lo tanto, la velocidad de encogimiento del núcleo de reacción puede ser expresado por un balance de masa con respecto al flux del metal deseado, como:

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{D_{eff}}{\rho_m} \frac{dC_{Ag}}{dR} \Big|_{R=R_c} \quad (35)$$

La conversión del metal deseado está relacionado con la posición del núcleo de reacción por la siguiente expresión¹³

$$X = 1 - \left(\frac{R_c}{R_p}\right)^3 \quad (36)$$

Para resolver este problema, las ecuaciones fueron adimensionalizadas para fijar el movimiento de la frontera, empleando las mismas variables presentadas por Taylor y colaboradores¹⁶.

$$\eta = \frac{R - R_c}{R_p - R_c} \quad \phi = \frac{R_c}{R_p} \quad C_j^* = \frac{C_j}{C_1^0} \quad \tau = \frac{D_1 t}{R_p^2} \quad \Delta j = \frac{D_j}{D_1}$$

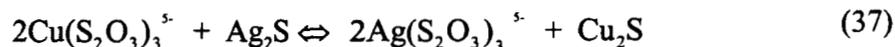
Utilizando arbitrariamente la concentración y la difusividad (C_2^0 , D_2) de amoníaco total como la de referencia para adimensionalizar los demás compuestos. Las ecuaciones adimensionalizadas se presentan en el Apéndice B.

Para resolver el sistema de ecuaciones con sus condiciones iniciales y de frontera se discretizaron las derivadas usando los métodos de colocación ortogonal y de Euler para las coordenadas radial y temporal, respectivamente. A cada tiempo se resolvió el sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales por el método de tipo Newton-Raphson⁹. Como variable ajustable dentro del modelo se empleó la difusividad efectiva del complejo predominante que controla el proceso.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

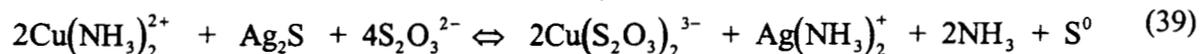
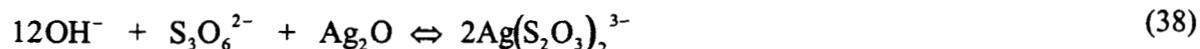
La parte experimental desarrollada en el presente trabajo tuvo la finalidad en primer lugar de definir las especies químicas involucradas en la reacción de extracción, así como de obtener datos experimentales que permitieran validar y acotar el modelo matemático propuesto. A partir de esto, se plantearon algunas hipótesis con respecto al mecanismo de la reacción de extracción en el proceso de lixiviación en ausencia de oxígeno; dentro de las cuales destacan las siguientes:

HIPÓTESIS 1. La reacción es de sustitución por precipitación, planteando la siguiente suposición: El agente lixivante es el complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ que reemplaza el ion plata con el ion cuproso en el sulfuro del mineral.



Este mecanismo, implica la precipitación de cobre, la cual podría monitorearse por la desaparición de cobre de la solución lixivante

HIPÓTESIS 2. La reacción es de carácter óxido - reducción, algún producto azufrado de la reacción de oxidación de tiosulfato con cobre de las reacciones de Byerley o el mismo ion cúprico es el responsable de la extracción de plata. En el primer caso, se podría plantear la siguiente suposición: El ion tritionato, producto de la degradación del ion tetracionato, oxida el sulfuro, el cual se reduce a ion tiosulfato, liberando la plata que se compleja con tiosulfato o con amoníaco. En la complejación con tiosulfato la plata puede sustituir al ion cuproso liberándolo.



En el segundo caso, el ion cúprico oxida directamente al ion sulfuro. Con el objeto de poder aclarar el mecanismo de reacción se planteo el siguiente programa de etapas experimentales:

ETAPA 1.	Monitoreo de tiosulfato en la reducción de cobre. (Reacción de Byerley).
ETAPA 2.	Determinación del Agente Lixivante.
ETAPA 3.	Lixiviación de plata de un mineral que contenía sulfuro de plata con tiosulfato – amoníaco - cobre, variando las relaciones de concentración.

Para determinar la estabilidad y el consumo del tiosulfato en el seno de la solución y la cuantificación de los metales, se implementaron los siguientes métodos de análisis:

Yodometría	Determinación de tiosulfato.
Colorimetría	Determinación de iones cúprico.
Espectrometría de Absorción Atómica.	Determinación de metales. (Cu y Ag)

ETAPA 1

Para lograr los objetivos del estudio, se trabajó en condiciones de operación que garantizaran que el cobre presente en solución no precipitara como óxido. Para tal fin, se calculó, para rangos amplios de concentración de amoníaco, tiosulfato y cobre, la distribución de especies químicas, mediante balances de materia. Se consideraron las reacciones de complejación de cobre que aparecen en la Tabla 1, así también como las reacciones heterogéneas de Byerley. De esta manera se estimó la máxima solubilidad de cobre para diferentes concentraciones de amoníaco, tiosulfato e hidróxido.

Una vez definidas las condiciones de operación y antes de las lixiviaciones se llevó a cabo la cuantificación de los iones de cúprico y cuproso, midiendo la cantidad de tiosulfato consumido y comparándola con las relaciones estequiométricas, según las reacciones propuestas por Byerley et al.⁴ en presencia de amoníaco, ecuaciones (2) y (6).

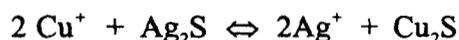
ETAPA 2.

Se prepararon soluciones con iones cúprico, tiosulfato y amoníaco con agua desionizada previamente desoxigenada, lo cual se logró burbujeando nitrógeno en el agua antes de disolver las sales y se ajustó posteriormente el pH a 9.5 con NH_4OH .

Para determinar el agente oxidante, se realizaron pruebas de lixiviación de sulfuro de plata, con diferentes soluciones:

- Lixiviación con tiosulfato y amoníaco.
- Lixiviación con tiosulfato, amoníaco y tetrionato.
- Lixiviación con tiosulfato, amoníaco y cobre.

Las soluciones se prepararon, de la misma forma descrita anteriormente (desoxigenación y ajuste de pH), exceptuando la adición de iones cúprico para los casos (a) y (b). La cantidad de tetrionato adicionado fue aquella que se formaría en presencia de cobre, según Byerley y colaboradores⁴. Se utilizó la cantidad estequiométrica de cobre para la lixiviación de plata, considerando una relación 1:1 de Cobre:Plata, correspondiente a la siguiente reacción de:



Se determinó si las reacciones son de sustitución en presencia de cobre, monitoreando la cantidad total de cobre que queda en la solución lixivante, a intervalos de tiempo previamente definidos, por medio de espectrometría de absorción atómica. Se midió la relación de iones cúprico/cuproso presente al inicio, durante y al final de la lixiviación.

Con el análisis de resultados de estos experimentos se propuso un mecanismo de reacción y se definieron especies químicas involucradas en el proceso de lixiviación de plata.

ETAPA 3.

Una vez definido el mecanismo de la reacción de extracción, se programó una serie de pruebas de lixiviación de un concentrado de mineral, proveniente de la Compañía Real de Monte y Pachuca, S.A. de C.V. Se utilizó la fracción comprendida entre 100 y 150 mallas, que contenía 31% hierro, 2% plomo, 0.8% plata y 0.2% cobre en forma de sulfuros. El análisis del mineral se determinó en solución, fundiendo 0.1 g de mineral con 1.4 g de metaborato de litio en crisoles de grafito a 950 °C durante 30 minutos y posteriormente disolviendo el botón resultante en 5% de ácido nítrico. Todos los reactivos empleados fueron grado analítico a excepción del nitrógeno que fue grado industrial.

TABLA 4. CONDICIONES DE OPERACIÓN			
CASO No.	Cu ²⁺ M	NH ₃ M	S ₂ O ₃ ²⁻ M
1	0.015	1.0	0.1
2	0.015	1.0	0.01
3	0.015	0.2	0.1
4	0.015	0.2	0.01
5	0.01	1.0	0.1
6	0.01	1.0	0.01
7	0.01	0.2	0.1
8	0.01	0.2	0.01
9	0.003	1.0	0.1
10	0.003	1.0	0.01
11	0.003	0.2	0.1
12	0.003	0.2	0.01

La serie de lixivaciones de mineral se realizaron para demostrar el efecto de la relación de concentraciones de los diferentes iones y agentes complejantes sobre la reacción de extracción. En total se programaron 12 casos diferentes de condiciones de operación (Tabla 4), donde los parámetros de ajuste fueron las relaciones de concentración. Se consideró una concentración baja de 0.2M de amoníaco, cantidad mínima requerida para mantener en solución la máxima cantidad de cobre empleado, que en este caso fue de 0.015 M. Lo anterior se fijó por la solución numérica del programa que modela el equilibrio del seno de la solución, descrito anteriormente. El pH de la solución de lixiviación se fijó en 9.5. Se mantuvo una atmósfera inerte con flujo de nitrógeno, el suficiente como para mantener una presión positiva y evitar la absorción de oxígeno del medio ambiente a la solución. Para todos los casos se lixiviaron 3 gramos de muestra del mineral en 1lt. de solución.

El equipo empleado se presenta en la Figura 2, Consiste de un reactor de vidrio pyrex de un litro con tapa de cuatro bocas, un baño de agua para mantener temperatura constante (25 °C), un agitador con varilla de vidrio y propela de teflon ajustado a 500 rpm, termómetro, tubo de alimentación para flujo de nitrógeno y un puerto para toma de muestra. Los periodos de lixiviación estuvieron en el rango de 4 a 6 horas con tomas de muestra cada 30 minutos. El volumen de muestra retirado del reactor de lixiviación fue de aproximadamente 5 ml, lo cual se realizó con un tubo de vidrio con fondo de vidrio poroso para evitar la extracción de sólidos del reactor. El análisis de los metales se llevó a cabo con un espectrómetro de absorción atómica Marca Varian Modelo Spectr AA - 20.

Los residuos de cada uno de los casos de operación se analizaron para determinar la cantidad de plata remanente en el sólido y poder fijar la fracción de plata dentro de cada una de las muestras y la fracción de extracción de plata alcanzada al final de la prueba de lixiviación. Esto debido a que en muestras minerales es posible encontrar variaciones en cuanto a la fracción real del metal el concentrado mineral y de esta forma disminuir el número de parámetros de ajuste dentro del modelo matemático. Los resultados se muestran en el apéndice C.

EQUIPO EMPLEADO PARA LIXIVIACION DE MINERAL.

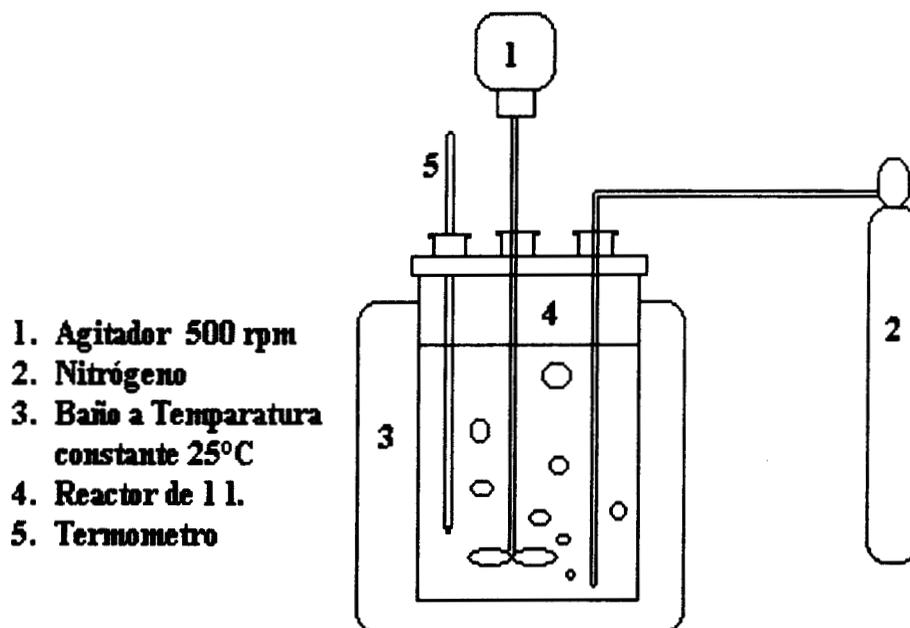


Figura 2

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

5.1. Validación de la reacción de Byerley.

Etapa 1. Determinación del consumo de tiosulfato en la reducción de Cu(II) a Cu(I) en presencia de amoníaco, de acuerdo a la reacción propuesta por Byerley y colaboradores⁴

El primer experimento se llevó a cabo, antes de efectuar las reacciones de lixiviación para cuantificar la interacción entre los iones cúprico y tiosulfato, así como la descomposición posterior del segundo en el seno de la solución.

De acuerdo, a la ecuación (2), el ion cúprico oxida el tiosulfato formando especies solubles de iones cuproso y tetrationato. En presencia de amoníaco la formación de iones tetrationato es mas lenta. Posteriormente, en medio básico, los iones tetrationato reaccionan con el tiosulfato formando iones tritionato e iones tiosulfato. El consumo global de iones tiosulfato es de 0.375 moles por mol de ion cúprico reducido. En la tabla 5, se muestran los resultados para dos concentraciones diferentes de iones cúprico, en exceso de amoníaco (0.2 M de NH₄Cl).

Las mediciones se realizaron después de que las soluciones perdieron su color azul, característico de la presencia de iones cúprico, lo cual significó su reducción parcial. Como se puede observar de la tabla 5, el consumo de tiosulfato fue muy cercano al predicho por las ecuaciones 1 y 6, considerando que las reacciones se llevan a cabo completamente.

La concentración de tiosulfato permaneció relativamente estable con el tiempo y no hubo necesidad de añadir iones sulfito, para estabilizar la solución como fue sugerido por Kerley¹⁰.

TABLA 5. RESULTADOS DE LA REDUCCIÓN DE IONES CÚPRICO Y REGENERACIÓN DE TIOSULFATO						
Cu⁺²	S₂O₃²⁻ (i)	S₂O₃²⁻ Ft	S₂O₃²⁻ rec	S₂O₃²⁻ T	S₂O₃²⁻ exp	dif.(T -exp)
0.003 M	0.02 M	0.017 M	0.00186 M	0.0188	0.0187 M	0.0001
0.006 M	0.02 M	0.014 M	0.00177 M	0.0177	0.0171 M	0.0006

Cu⁺² = Conc. de Cu(II)

S₂O₃²⁻ i = Conc. de iones tiosulfato presentes inicialmente en la solución

S₂O₃²⁻ ft = Conc. final teórica de iones tiosulfato que reaccionan con la cantidad de Cu(II)

S₂O₃²⁻ rec = Conc. de iones tiosulfato que se recuperan por la desproporción que sufren los iones S₄O₆⁼

S₂O₃²⁻ rec = Cu²⁺ x 0.62

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

$S_2O_3^{2-} T$ = Concentración teórica de iones tiosulfato después de la reacción total (reducción de Cu(II) y desmutación de los iones $S_4O_6^{2-}$)

$$S_2O_3^{2-} T = S_2O_3^{2-} ft + S_2O_3^{2-} rec$$
 $S_2O_3^{2-} exp$ = Concentración de tiosulfato en la solución, determinado por el método yodométrico.

5.2. Determinación del Mecanismo de reacción.

ETAPA 2. Determinación de las especies químicas involucradas en la reacción de extracción de plata mediante pruebas de lixiviación.

Se trataron 300 mg de sulfuro de plata con una solución de 0.1 M de $S_2O_3^{2-}$ y 0.1 M NH_4Cl a un pH de 9.5 durante 2 horas. Después de dos horas se adicionó la cantidad estequiométrica total de iones tetratiónato que se debería de haber formado en presencia de iones Cu(II).

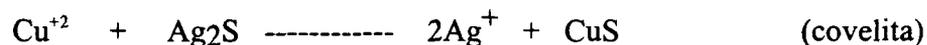
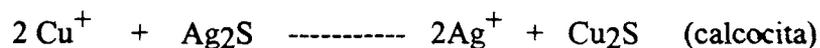
No se observó lixiviación de plata durante toda la prueba con tiosulfato, tampoco después de adicionar los iones tetratiónato en la solución. Se concluyó que el tiosulfato y sus derivados no tienen la capacidad de solubilizar el sulfuro de plata.

Luego, se trataron 300 mg de sulfuro de plata con una solución de 0.1M de $S_2O_3^{2-}$, 1.0 M NH_4Cl y 0.003 M Cu(II), ajustando el pH a 9.5 con NaOH. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

En la tabla 6 se observa la precipitación de cobre de la solución y la lixiviación de plata después de 2 horas de lixiviación.

Tabla 6. Resultados Experimentales . Etapa 2.				
ppm Cu Precipitado	ppm Ag +	mol Cup	mol Ag ⁺	Rel. Mol (Ag/Cup)
21.10	60.0	0.332	0.556	1.675
22.20	60.0	0.349	0.556	1.591
25.80	62.5	0.406	0.579	1.426
25.60	65.0	0.403	0.602	1.49
26.70	67.5	0.420	0.627	1.49
26.50	75.0	0.417	0.625	1.5

Los resultados, demuestran que existe una relación marcada entre la cantidad de cobre precipitado y la lixiviación de plata. Como en estas soluciones todavía había una cantidad moderada del ion cúprico (aproximadamente 30%), es posible que la plata haya sido sustituida por ambos iones de cobre, o sea que la fase sólida formada fue una combinación de covelita y calcocita, o bien una fase mixta como $Cu_{2x}S$ (digenita):



El hecho de que el cobre en ambos estados de oxidación contribuyera a la lixiviación de la argentita puede influir en la cinética del proceso dado que cada uno de ellos tienen distintos fenómenos de complejación y diferentes difusividades, así también como las diferencias en la estequiometría de las reacciones de sustitución correspondientes.

Uno de los parámetros que más afecta la proporción cúprico - cuproso en la solución, es la relación entre las concentraciones de amoníaco y de tiosulfato. Se puede notar de los valores de las reacciones de la Tabla 1, que el ion cúprico se compleja principalmente con el amoníaco y el hidróxido, mientras que el cuproso se encuentra preferencialmente complejo con el tiosulfato, aunque también existe la formación de complejos cuproso - amoníaco. En este caso en particular, las esferas de coordinación del átomo de cobre varían y esto influye también en el valor de los coeficientes de difusividad efectiva de los diversos complejos iónicos formados. Cuando se incrementa la concentración de amoníaco en el sistema, manteniendo constantes las concentraciones de los demás compuestos, se altera el equilibrio entre los complejos de tiosulfato y amoníaco, favoreciendo la estabilidad de los complejos de amoníaco.

5.3. Solución Numérica del Equilibrio Químico en el Seno de la Solución.

COMPLEJOS DE PREDOMINIO.

De acuerdo con la solución numérica del equilibrio químico en el seno de la solución todo el cobre es reducido al estado cuproso, aún para concentraciones molares muy bajas de tiosulfato (.01M), encontrándose el ion cuproso en equilibrio complejado con amoniaco o con tiosulfato dependiendo de las relaciones de concentración de los ligandos. Los diversos casos estudiados con relaciones $NH_3/S_2O_3^{2-}$ variaron de 2, 10, 20 y 100.

Condiciones de Operación de los diferentes casos:	Relaciones molares $NH_3/S_2O_3^{2-}$
1 - 5 - 9	10
2 - 6 - 10	100
3 - 7 - 11	2
4 - 8 - 12	20

Los resultados experimentales muestran que la extracción de plata está favorecida cuando se utiliza la menor relación de $NH_3/S_2O_3^{2-}$ en la operación lo anterior puede observarse en las figuras 3 a 5 a las diferentes concentraciones de cobre. La menor relación molar de amoniaco y tiosulfato puede establecerse con la mínima cantidad de amoniaco requerida para mantener en solución la cantidad de cobre empleada.

El único complejo predominante formado por el cobre con el amoniaco a un pH de 9.5 es $Cu(NH_3)_2^+$. En presencia de tiosulfato existen tres complejos con concentración apreciable: $Cu(S_2O_3^{2-})$, $Cu(S_2O_3^{2-})_2^{-3}$, $Cu(S_2O_3^{2-})_3^{-5}$, este último presente en mayor porcentaje. Esto tiene una influencia directa sobre la solubilidad de plata en la condición de frontera del núcleo de reacción (Rc) del modelo propuesto. Para altas concentraciones de amoniaco, la cantidad de iones cuproso libre es menor para una cantidad de cobre total dada. Mientras, que este mismo efecto es mucho menor para la plata. Lo anterior se puede observar de las relaciones logarítmicas de las constantes de estabilidad de los complejos. Además, como consecuencia de la frontera en el núcleo de reacción, donde la relación de ion plata y cuproso libres esta limitado por la ecuación 33, donde una concentración más baja de ion cuproso conllevara a una concentración de plata total libre más pequeña. Esto podría resultar en una velocidad de extracción mucho más lenta.

Las relaciones logarítmicas de las constantes de equilibrio de los complejos de plata y cobre se presentan en la siguiente tabla.

Complejo	Log K	$Log \frac{K_{Cu}}{K_{Ag}}$
$Cu(NH_3)_2^+$	10.58	3.18
$Ag(NH_3)_2^+$	7.4	

Los valores de las constantes de equilibrio indican que la estabilidad del complejo de

cobre con amoniaco es mayor que el de la plata, esto explica porque se observa que la lixiviación es favorecida cuando se disminuye la presencia del complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ya que la solubilidad de plata es mínima en presencia de este complejo de cobre y esto limita la extracción.

Complejo	Log K	$\text{Log} \frac{K_{\text{Cu}}}{K_{\text{Ag}}}$
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^-$	10.35	1.12
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^-$	9.23	
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2^{3-}$	12.27	-0.23
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2^{5-}$	12.5	
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_3^{5-}$	13.71	0.91
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_3^{5-}$	12.8	

Por otro lado, la extracción se incrementa con la formación de los complejos de tiosulfato. Analizando los valores de las constantes de equilibrio, se puede ver que en cualquiera de los tres complejos de tiosulfato, la relación de las diferencias de logaritmos de las constantes de equilibrio es menor a la encontrada en los complejos con amoniaco. Con lo que se puede observar que la solubilidad de plata es favorecida en presencia de complejos de cuproso con tiosulfato y por lo tanto la solubilidad no limita la extracción de plata.

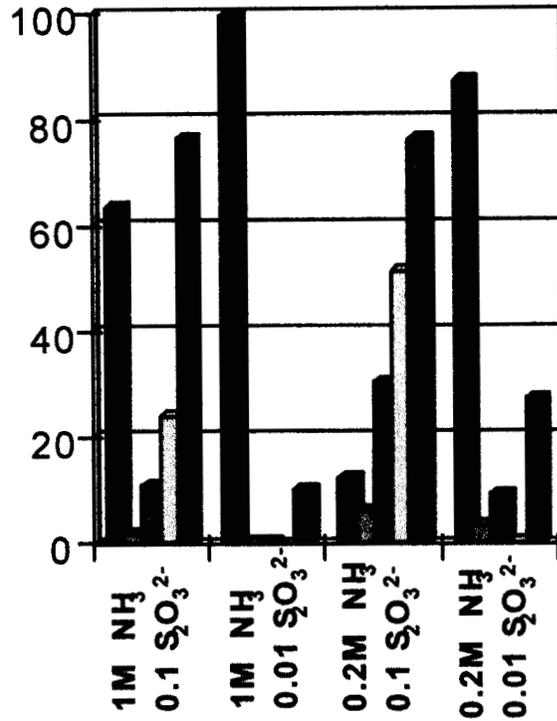


Figura 3 Complejos de Predominio contra Porcentaje de Extracción (Alta concentración de Cobre =0.015 M)

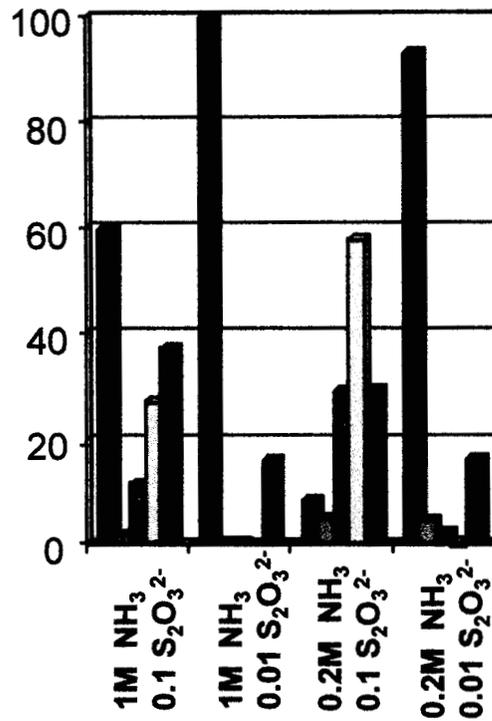


Figura 4 Complejos de Predominio contra porcentaje de Extracción (Mediana Concentración de Cobre = 0.01 M)

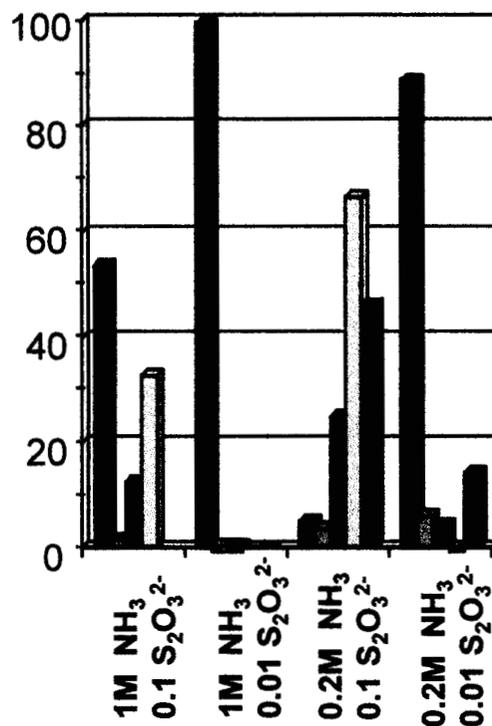
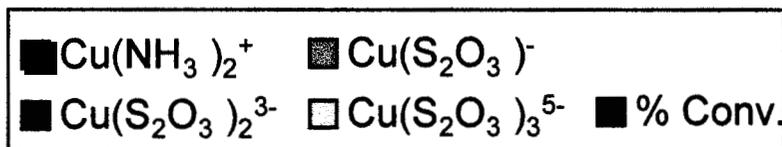


Figura 5 Complejos de Predominio contra porcentaje de Extracción (Baja Concentración de Cobre = 0.003M)

Donde:



5.4 Lixiviaciones de Mineral, variando las condiciones de Operación.

Los resultados experimentales (Apéndice C) muestran que la extracción de plata se ve favorecida con el incremento de la concentración de cobre. En la figura 6, se muestran los resultados experimentales para las condiciones de operación de mayor contenido de cobre empleada, que en este caso fue de 0.015 M de cobre en solución, es decir, 67.5 veces la concentración de plata a lixiviar, se alcanza una conversión del 76.63% en un intervalo de tiempo de 6 horas con una relación molar de amoníaco/tiosulfato de 10 (Caso 1). Este resultado es muy similar al encontrado con la misma concentración pero con una relación molar de 2 (Caso 3). Sin embargo, el exceso de amoníaco reduce la velocidad de extracción de plata, debido en parte, a que se reduce la velocidad de formación del complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_x^y$ responsable de la reacción de lixiviación. El mismo fenómeno puede observarse para las condiciones de operación con concentración de cobre de 0.003 M (figuras 7).

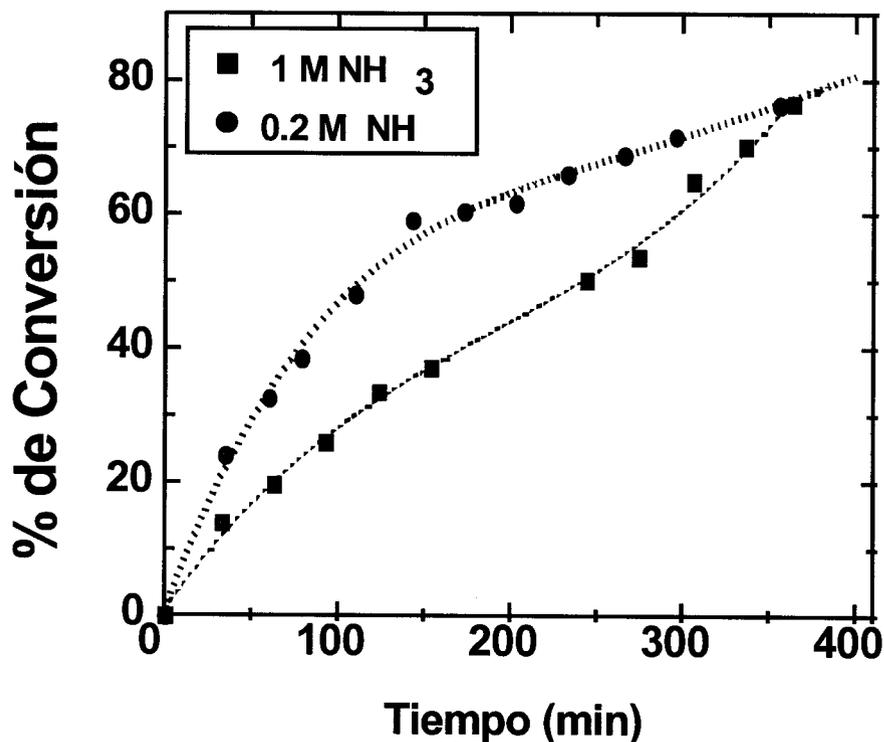


Figura 6. Condiciones de Operación: 0.015 M Cu^{+2} , 0.1 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
Datos experimentales.

De los resultados experimentales de las condiciones de operación que involucran las más altas concentraciones de cobre y tiosulfato con ambas concentraciones de amoníaco (Caso 1 y 3), se observan dos tendencias distintas. En el primer caso, 0.015M Cu^{2+} con relación molar $\text{NH}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de 10 lo cual corresponde al caso 1 (figura 6), la curva de extracción presenta una inflexión que indica una reactivación del proceso de lixiviación para un tiempo mayor de 274 minutos. Esto puede ser atribuido a que para concentraciones de cobre altas y relaciones molares de amoníaco/tiosulfato mayores de

10, el equilibrio de las reacciones redox del seno de la solución no deben ser consideradas instantáneas. De hecho se observó en la preparación de las soluciones para la comprobación de las reacciones de Byerley⁴, que en las soluciones de mayor concentración de amoníaco tardaba más en desaparecer el color del ion cúprico. Lo anterior implica que la condición de frontera en la superficie de la partícula, debe contener un término cinético que considere la velocidad de reducción del cobre en el seno de la solución.

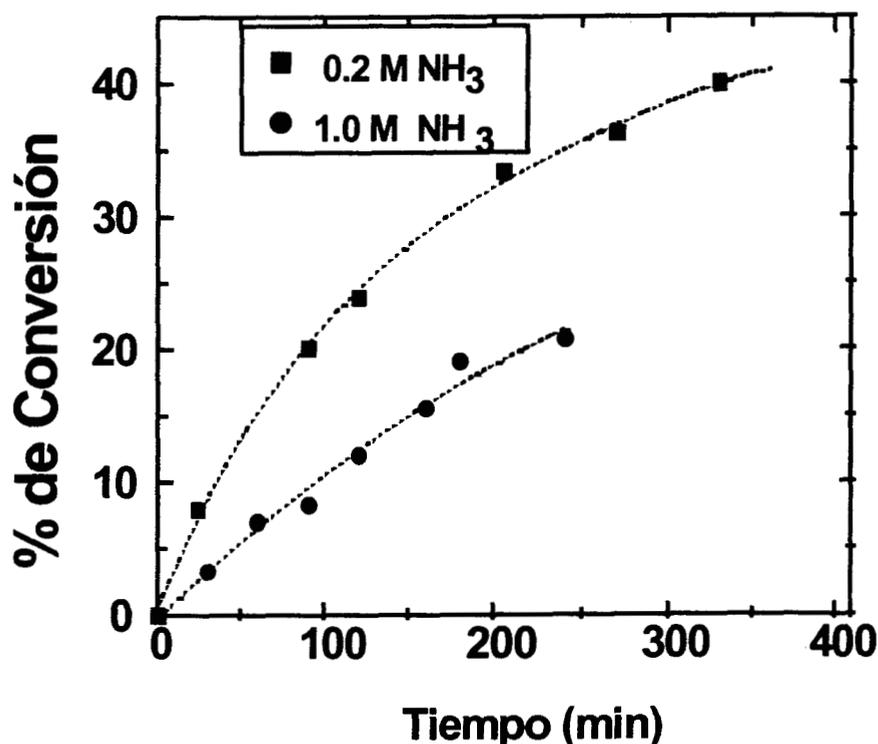
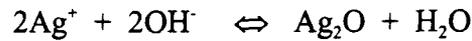


Figura 7. Condiciones de Operación: 0.003 M Cu⁺², 0.1 M S₂O₃²⁻.
 Datos experimentales.

Además al disminuir la concentración de ion cuproso libre la solubilidad de plata disminuye de acuerdo a la condición frontera que relaciona el producto de solubilidad de plata con el ion cuproso.

Para condiciones de operación con concentración de cobre de 0.015M Cu²⁺ y relación molar de NH₃/S₂O₃²⁻ de 100 (1.0 M NH₃ y 0.01 M S₂O₃²⁻), se puede observar que aproximadamente a los 210 minutos se alcanza un porcentaje máximo de extracción de plata del 10%, el cual posteriormente precipita (Figura 8). La lentitud puede ser consecuencia de la falta de disponibilidad de iones cuproso en la superficie de reacción. Por otro lado el poco tiosulfato disponible en la solución se emplea para la reducción de cobre, causando la precipitación de la plata, posiblemente como óxido de plata. En este caso no es posible hablar de un porcentaje de extracción de plata del mineral, por que el contenido neto de plata en la solución esta afectado por la posterior precipitación de plata.

El mecanismo global de extracción debe involucrar, además de las reacciones de Byerley descritas anteriormente con especies libres, el empleo de los iones tiosulfato de los complejos formados con la plata cuando no se encuentre tiosulfato libre en la solución, esto origina una reacción más en el seno de la solución a la precipitación de plata como óxido, y la cual no es considerada dentro del modelo matemático. Lo anterior debería de ser considerado dentro del equilibrio químico del seno de la solución. La reacción que complementaría el equilibrio químico en el seno de la solución es:



$$\text{Donde: } \text{LogK} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Ag}_2\text{O}]^{0.5}} = -7.18$$

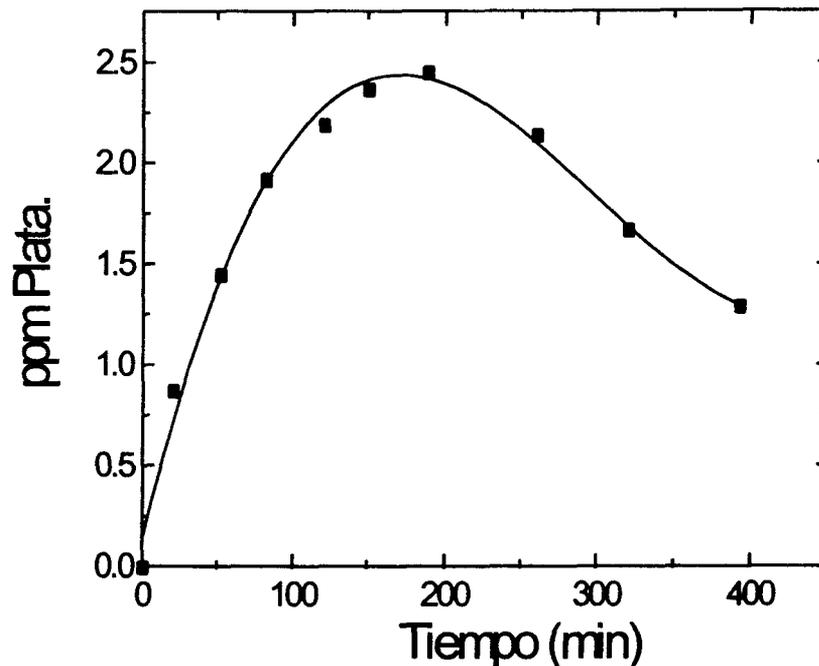


Figura 8. Datos experimentales. Condiciones de Operación:
0.015M Cu⁺², 1.0M NH₃, 0.01M S₂O₃⁻²

Aún cuando la precipitación de plata posterior a la lixiviación es apreciable para altas concentraciones de cobre, no lo es para la mínima cantidad de cobre utilizada en las condiciones de operación del caso 10 (0.003M Cu⁺², 1.0M NH₃, 0.01M S₂O₃⁻²), donde no se observó lixiviación del metal (figura 5).

En las figura 9, podemos observar el efecto de la concentración de cobre para relación molar de amoníaco/tiosulfato de 10, que cual corresponde a un incremento en la extracción de plata, conforme se incrementa la cantidad de cobre.

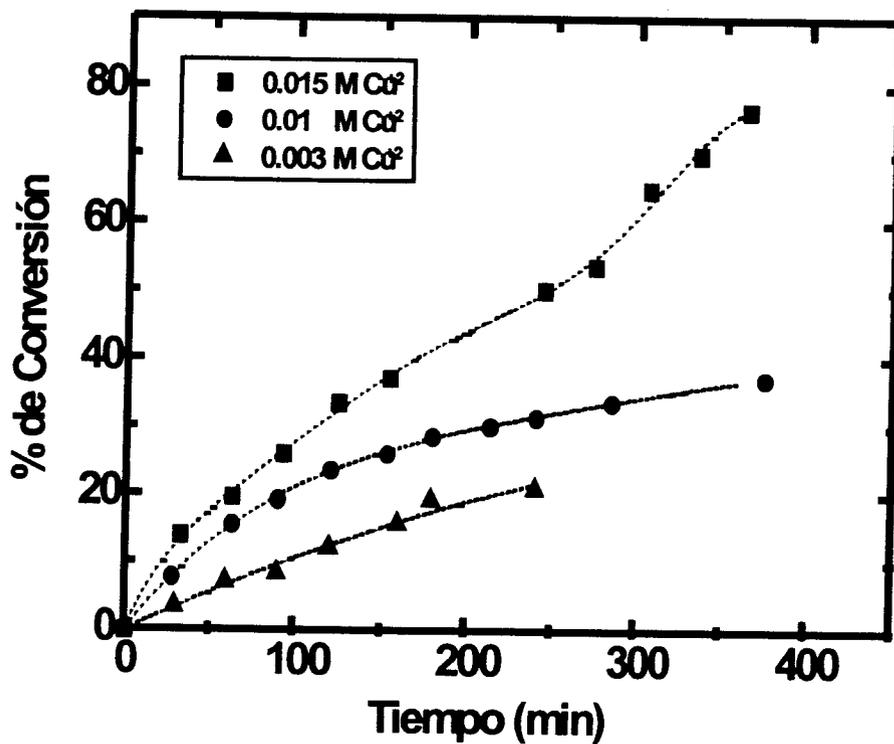


Figura 9. Condiciones de Operación: 1M NH_3 , 0.1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 Datos Experimentales.

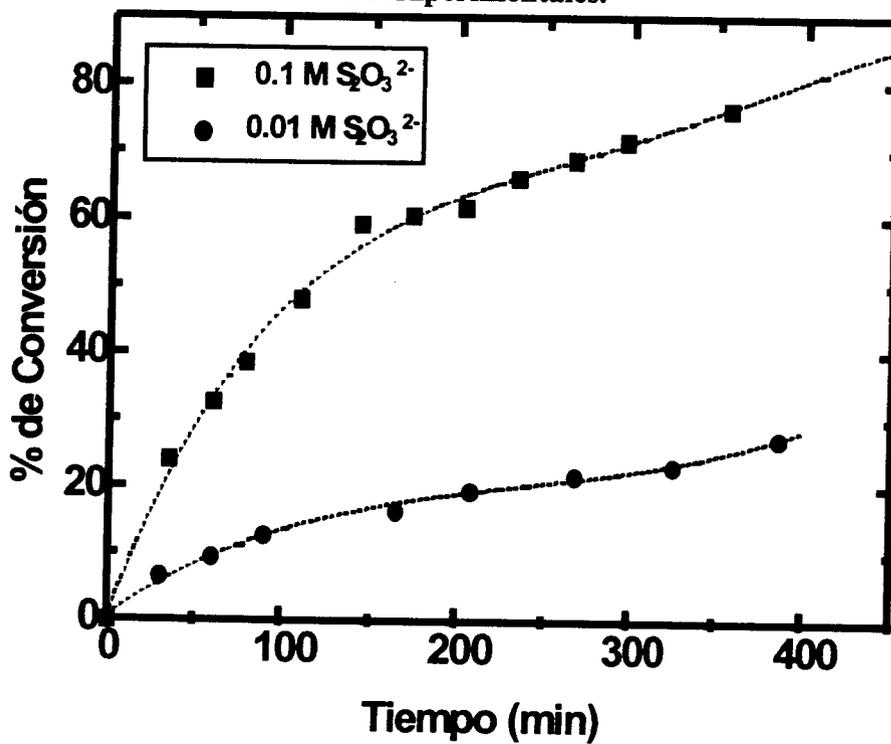


Figura 10. Condiciones de Operación: 0.015M Cu^{2+} , 0.2M NH_3 ,
 Datos Experimentales

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Se puede observar en la figura 10 la importancia de mantener la mayor cantidad de tiosulfato posible en el sistema para lograr los máximos rendimientos de la reacción de extracción con las cantidades de cobre previamente establecidas, dado que esto incrementa la solubilidad de la plata lixiviada. Sin embargo, se puede concluir que el mayor rendimiento del sistema será aquel que presente en el seno de la solución el mayor porcentaje de complejos tiosulfato - cobre. Por lo tanto, la solución numérica del equilibrio químico del seno de la solución permite fijar las condiciones de operación óptimas del sistema lixivante, el máximo de cobre y tiosulfato con el mínimo necesario de amoníaco para mantener soluble el cobre.

5.5. Solución Numérica: Modelo Matemático.

Cuando se resolvió el modelo, el único parámetro de ajuste empleado fue la difusividad efectiva de referencia y su valor se definió buscando el mejor ajuste posible con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. Los parámetros de porosidad y difusividad libre, corresponden en general al ajuste del coeficiente de difusividad efectiva iónica de los diversos complejos involucrados. La correlación de la difusividad efectiva con respecto al factor geométrico y la difusividad libre, puede ser estimado de acuerdo a la siguiente expresión: $Deff = Dm * f(\text{Geometrico})$. Donde el factor geométrico esta correlacionado por los siguientes parámetros: la porosidad (ϵ) y la tortuosidad (τ):

$$f(\text{Geometrico}) = \frac{\epsilon}{\tau}$$

para material densamente empacado como⁸: $\frac{1}{\tau} = \epsilon$, y la expresión de difusividad efectiva

$$\text{correspondiente será: } Deff = Dm * \epsilon^2$$

Por lo tanto fijando un valor de porosidad de 0.05 en base al tipo de material empleado, y considerando que existía una relación 1:1 entre las demás especies químicas totales, el único parámetro de ajuste fue el de la difusividad libre del complejo de amoniaco, estas suposiciones se establecieron de manera arbitraria con la finalidad de poder simplificar la convergencia del método numérico utilizado.

Por otro lado es conveniente mencionar que es posible estimar el coeficiente de difusividad libre de especies iónicas por método electroquímicos, (Electrodo de disco rotatorio¹). Aunque el método no permite describir sistemas poliiónicos, se podría asignar el valor obtenido a la especie predominante. Se ha observado que la variación del coeficiente esta relacionada por la carga iónica del complejo, más que por el peso molecular. La medición del coeficiente de difusividad no se desarrolló experimentalmente y se manejó exclusivamente como parámetro de ajuste.

Los resultados del modelo matemático (Apéndice C) permiten observar que el modelo ajusta los datos experimentales de manera satisfactoria para tiempos largos de lixiviación. Sin embargo, no predice satisfactoriamente los resultados experimentales de las condiciones de operación correspondientes a 0.015M de Cu^{2+} , 1.0 M NH_3 y 0.1 M $S_2O_3^{2-}$, como tampoco las del caso con 0.003M Cu^{2+} , 1.0 M NH_3 , 0.1M $S_2O_3^{2-}$, es decir, para altas concentraciones de amoniaco y tiosulfato.

Posiblemente la deficiencia del método para ajustar los datos experimentales en intervalos cortos de tiempo, se deba a que el modelo supone reacciones instantáneas dentro del seno de la solución y que el equilibrio químico se lleva a cabo inmediatamente, lo cual no corresponde a la realidad debido a la dependencia temporal de la reducción del cobre por el tiosulfato. El modelo debe modificarse, considerando alguna expresión cinética que relacione las concentraciones de los iones involucrados.

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Para las condiciones de operación del caso 2 (0.015M Cu^{2+} , 1.0 M NH_3 , 0.01M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) el modelo ajusta muy bien hasta en los tiempos cortos de lixiviación, pero no predice la posterior precipitación de la plata lixiviada, dado que no fue considerado dentro del equilibrio químico del seno de la solución la cinética de la desaparición de tiosulfato por la reducción del ion cúprico y el producto de solubilidad de plata en presencia de iones hidróxido.

Con respecto a los experimentos para los cuales el modelo descubrió satisfactoriamente el comportamiento, la tabla 7 resume los valores de difusividad efectiva que permitieron el mejor ajuste posible de los datos experimentales para cada una de las condiciones de operación efectuadas. Como se mencionó anteriormente, en cada caso se asignará este valor al complejo dominante indicado por los cálculos de equilibrio. Sin embargo, en el modelo y debido a las condiciones hidrodinámicas del sistema, solamente hay dos etapas que podrían controlar la velocidad de extracción: 1) la difusión a través de la capa de inertes de los complejos de cobre (reactivo) y 2) la solubilidad y consecuente difusión de los complejos de plata (producto). Por eso, es lógico suponer que el valor de difusividad efectiva ajustado en cada experimento correspondería al complejo predominante de la etapa que controla el proceso. Por ejemplo, cuando la difusión de reactivos es la etapa que determina la velocidad de extracción, la difusividad efectiva ajustada sería la del complejo dominante de cobre, mientras que cuando la solubilidad de la plata es reducida y su salida es el paso lento del proceso, entonces el valor ajustado correspondería a la difusividad efectiva del complejo de plata. Los perfiles de concentración de cobre y plata totales en la partícula pueden auxiliar en la determinación del paso controlante del proceso de extracción.

Tabla 7. Parámetros de Ajuste y Complejos de Predominio correspondiente al régimen de control por difusión de reactivos o productos.						
Caso.	M [Cu^{2+}]	M [NH_3]	M [$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$]	D_{eff} (cm ² /s)	Complejo	% Extr.
1	0.015	1.0	0.10	*	*	61.24
2		1.0	0.01	5.5E-09	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	7.64
3		0.2	0.10	2.2E-08	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_x^y$	60.26
4		0.2	0.01	3.7E-08	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_x^y$	
5	0.01	1.0	0.10	5.5E-09	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	37.53
6		1.0	0.01	1.1E-08	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	15.08
7		0.2	0.10	3.8E-09	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_x^y$	23.75
8		0.2	0.01	3.3E-09	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	24.30
9	0.003	0.10	0.10	*	*	21.28
10		0.01	0.01	*	*	
11		0.10	0.10	3.8E-08	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	39.93
12		0.01	0.01	4.8E-09	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	16.97

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Las figuras 11 y 12 muestran los perfiles de concentración de los complejos de cobre y plata. Para los casos donde se observa que el perfil de concentración de los complejos de cobre es plano y la solubilidad de plata es muy baja se puede decir que la resistencia por difusión de reactivos es despreciable y el valor del coeficiente de difusión corresponderá exclusivamente al complejo dominante de plata. La solución numérica del modelo matemático proporciona los perfiles de concentración de cada uno de los grupos de especies químicas totales. El equilibrio químico local del sistema permite observar que los complejos de plata de predominio son siempre los de tiosulfato y específicamente el de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

Lo anterior corresponde para los casos en los cuales el complejo de cobre de predominio es $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Del análisis de estos resultados se puede observar que para complejos de tiosulfato de plata el orden de magnitud del coeficiente de difusividad efectiva es del orden de 10^{-9} . Los casos en donde la solubilidad de la plata es elevada, el perfil de cobre correspondiente es muy empinado (casi llegando a cero en R_c) significando que el transporte de reactivos controla el proceso y se puede suponer que la difusividad efectiva ajustada es del complejo de cobre. Para los casos donde no está claro cual de los procesos controla porque los perfiles de cobre no son ni planos ni llegan cerca de cero no es posible asignar el valor del coeficiente de difusividad a un complejo en específico, ya que el valor ajustado puede estar reflejando un promedio de las difusividades de los complejos dominantes de cobre y plata.

Las figuras 13 - 16, muestran algunos resultados experimentales contra los resultados obtenidos de la solución numérica del modelo matemático.

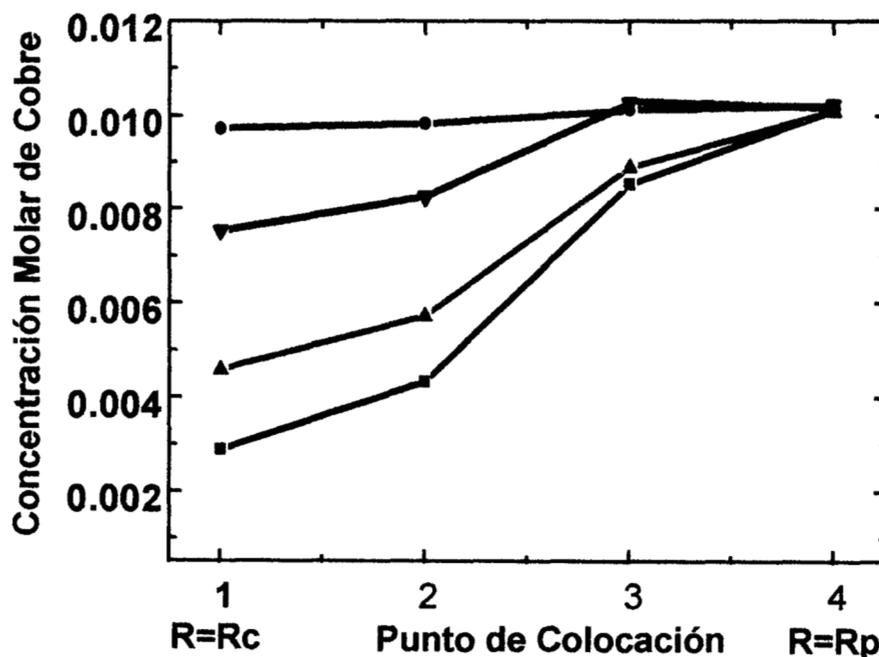


Figura 11. Perfiles de Concentraciones molar de cobre dentro de la partícula esférica. (Concentración total de cobre = 0.010M)

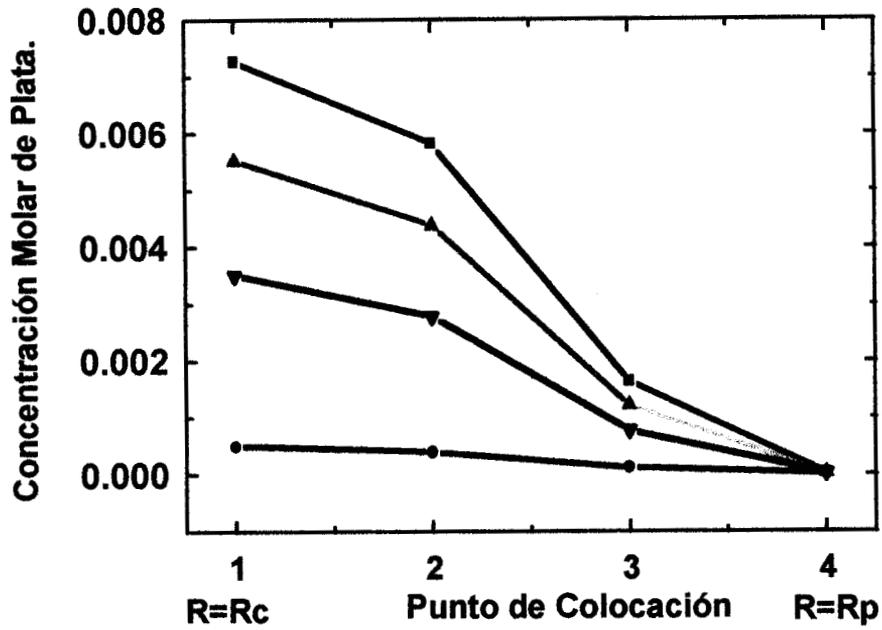
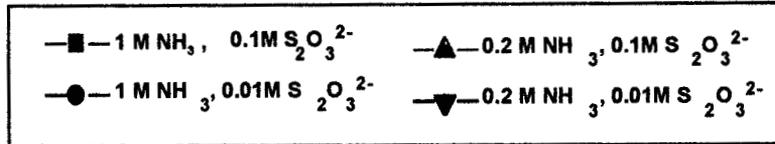


Figura 12. Perfiles de Concentraciones molar de plata dentro de la partícula esférica. (Concentración total de cobre = 0.010M)

Donde:



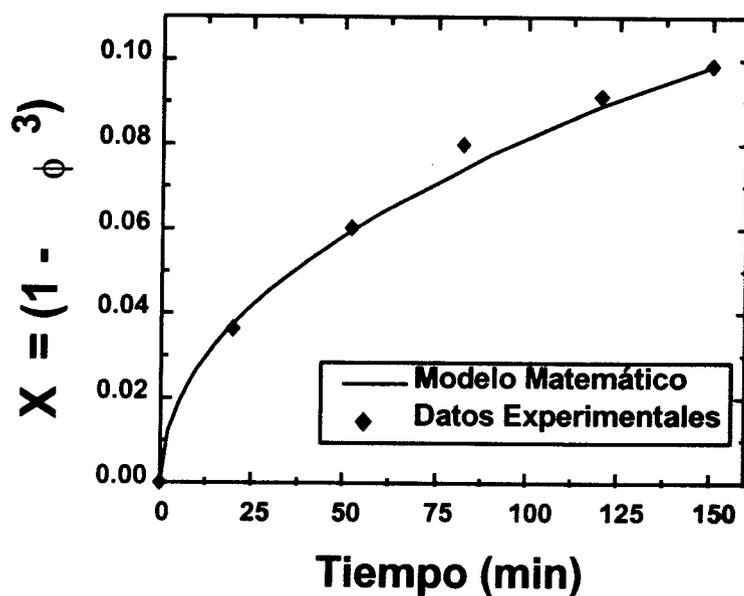


Figura 13. Condiciones de Operación: 0.015M Cu^{+2} , 1.0 M NH_3 , 0.01M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Difusividad Efectiva = 7.5 E-08

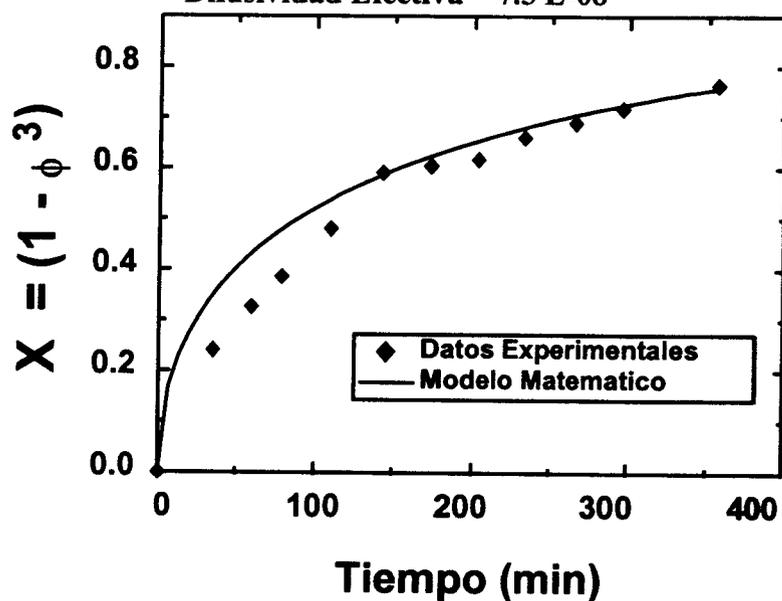


Figura 14. Condiciones de Operación: 0.015M Cu^{+2} , 0.2 M NH_3 , 0.1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Difusividad Efectiva = 4.0 E-08

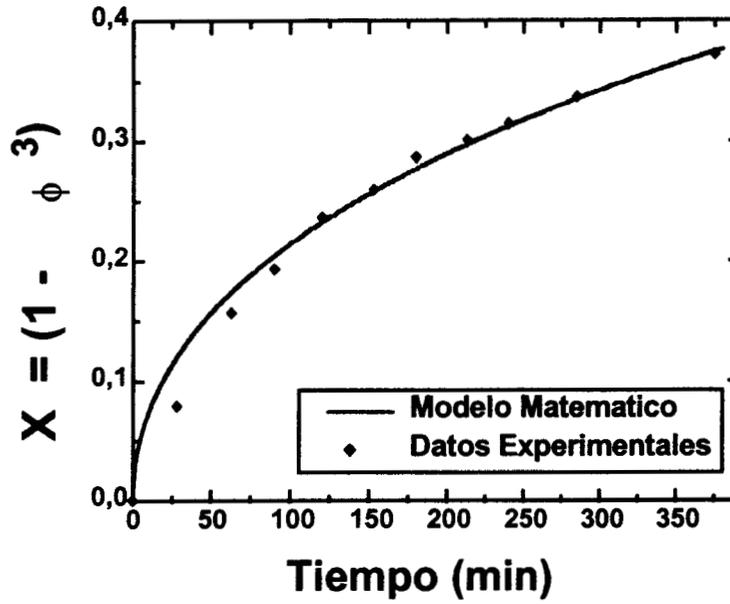


Figura 15. Condiciones de Operación: 0.01M Cu^{+2} , 1.0 M NH_3 , 0.1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 Difusividad Efectiva = 5.8 E-08

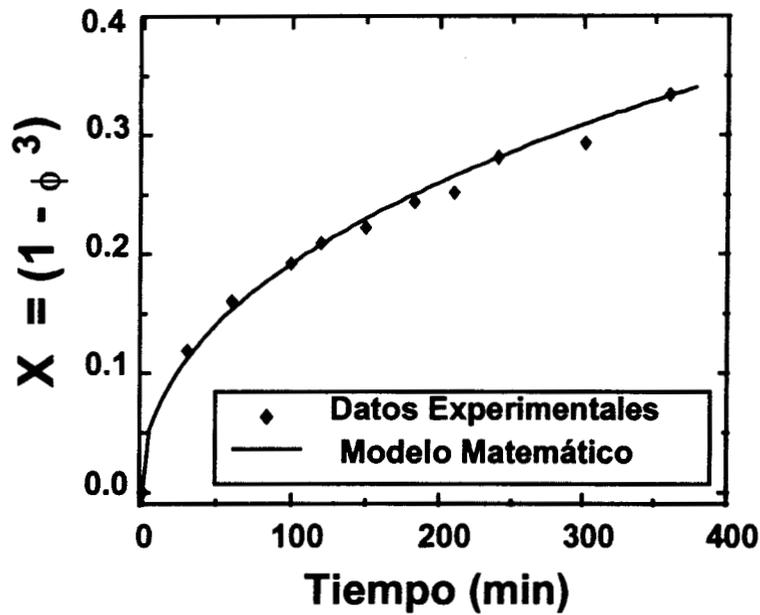


Figura 16. Condiciones de Operación: 0.01M Cu^{+2} , 0.2 M NH_3 , 0.1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 Difusividad Efectiva = 5.8E-09

CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos muestran que el sistema tiosulfato-amoniaco-cobre es adecuado para la extracción de plata de minerales que contienen sulfuro de plata. La reacción de extracción de plata pudo ser definida a partir de los resultados experimentales, donde se demostró que es una reacción de sustitución de iones cobre por iones plata y que guardan una relación estequiométrica. La reacción se ve favorecida cuando la mayor cantidad del cobre total se encuentra en estado oxidado de +1, sin embargo es posible la sustitución de iones cúprico. Como pudo observarse de la solución numérica del equilibrio químico de las reacciones que se llevan a cabo en el seno de la solución se puede observar que todo el cobre, presente inicialmente como ion cúprico, es reducido a ion cuproso en presencia de iones tiosulfato, aún cuando ésta última sea muy baja. Lo anterior es importante de considerar para el análisis de un concentrado mineral en el cual se encuentre presente el ion cúprico para determinar de manera confiable la cantidad de reactivos a utilizar. Las concentraciones de amoniaco deberán de ser las necesarias para mantener soluble todo el cobre. Sin embargo, sería conveniente verificar la importancia de este ion, dado que influye de manera importante en el rendimiento de la extracción de plata y por que disminuye la velocidad de reducción del ion cúprico en el seno de la solución.

Debido a las observaciones sobre los perfiles de concentración de los iones plata y cobre se puede concluir que la solubilidad de plata disminuye en ausencia de iones tiosulfato y el control de la extracción queda determinado por la solubilidad de plata, aun cuando haya iones cuproso libre en la frontera de reacción complejoado con amoniaco, ya que este último es más estable que el ion plata amoniaco que se debería formar por la ausencia de tiosulfato.

Se pudo observar que la extracción de plata se ve favorecida por el incremento en la concentración de cobre y al empleo de la mínima relación de amoniaco/tiosulfato posible, dado que se incrementa la disponibilidad de iones cuproso en la frontera de reacción, aumentando la solubilidad de plata.

Dada la complejidad del sistema no fue posible correlacionar ni determinar los coeficientes de difusividad libre de los iones complejo de cobre y plata formados, por lo tanto el modelo se ajustó empleando diferentes valores de la difusividad efectiva, que relaciona la porosidad y la difusividad libre de los grupos de especies químicas totales. El modelo matemático predice satisfactoriamente la velocidad de extracción para la mayor parte de las condiciones de operación impuestas al sistema para tiempos largos de operación. Se requiere más estudio para determinar la causa de la insuficiencia del modelo a las otras condiciones (relaciones molares de Amoniaco/Tiosulfato de 10 para concentraciones de cobre 0.015 M y 0.003M). Es necesario considerar alguna expresión cinética que permita describir la velocidad de reducción de iones cúprico en el seno de la solución, lo anterior es importante dado a que la disponibilidad de iones cuproso estará limitado por esta expresión cinética. Además es necesario incluir dentro de las reacciones

CONCLUSIONES.

del seno de la solución las reacciones de precipitación de plata en medio alcalino, esto para poder describir el comportamiento en el seno de la solución de la plata lixiviada debida a la pérdida de tiosulfato por consumo del mismo en la reacción de reducción de cobre. Por todo lo anterior, no es conveniente considerar las reacciones redox que se llevan a cabo en el seno de la solución como instantáneas. Con respecto a los perfiles de concentración obtenidos con el modelo es posible determinar situaciones en donde el régimen de control esta impuesto por la difusión de reactivos dentro de la capa porosa de inerte y otras donde el sistema esta controlado por la difusión de productos al exterior de la partícula y por la solubilidad de plata. Los valores de los coeficientes de difusividad efectiva para los complejo de plata-tiosulfato, específicamente $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ se encuentran en un rango de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, este complejo de plata quedo determinado por el equilibrio químico local de la solución. Para los complejos de iones cuproso-tiosulfato los coeficientes de difusividad efectiva están en el orden de magnitud de 10^{-8} , no siendo en este último caso posible definir a cual de todos los complejo de cobre corresponde dado que no existen una tendencia hacia la formación de un complejo de predominio, y todos influyen en el valor de ajuste de este parámetro.

Por otro parte, es posible establecer las condiciones de operación óptimas del sistema simplemente con la solución numérica del equilibrio químico en el seno de la solución, buscando aquellas que proporcionen la mayor cantidad de complejos de tiosulfato-cobre y tiosulfato-plata.

APÉNDICE A

GRUPOS DE ESPECIES QUÍMICAS TOTALES

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOTAL}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cu}(\text{OH})^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_2] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + \\ [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] + 2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^+]_{\text{TOTAL}} = [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] + \\ [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] + 3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{TOTAL}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}] + \\ 2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{4-}] + 2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}] + 3[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_5^{7-}] + \\ 6[\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8^{10-}] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{Ag}(\text{OH})] + \\ + [\text{Ag}(\text{OH})_2^-]$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{-2}]_{\text{TOTAL}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] + 2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] + 3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}] + \\ [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] + 2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] + 3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}] + \\ 3[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{4-}] + 4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}] + 5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_5^{7-}] + \\ 8[\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8^{10-}]$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{TOTAL}} = [\text{NH}_3] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + \\ 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + \\ 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{TOTAL}} = [\text{OH}^-] + [\text{Cu}(\text{OH})^+] + 2[\text{Cu}(\text{OH})_2] + 3[\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + 4[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] + \\ + 2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] + [\text{Ag}(\text{OH})] + 2[\text{Ag}(\text{OH})_2^-]$$

APÉNDICE B

ECUACIONES ADIMENSIONALIZADAS DEL MODELO MATEMÁTICO.

Ecuación 17:

Balance de materia de la i-ésima especie química total:

$$\frac{\delta C_i^*}{\delta \tau} = \frac{\Delta_i}{\varepsilon(1-\phi)^2} \left[\frac{\delta^2 C_i^*}{\delta \eta^2} + \frac{\delta^2 C_i^*}{\delta \eta^2} \left(\frac{2(1-\phi)}{\eta(1-\phi)+\phi} + \frac{\varepsilon(1-\eta)(1-\phi)}{\Delta_i} \frac{d\phi}{d\tau} \right) \right]$$

$$0 < \eta < 1$$

Ecuación 26:

Cantidad de cobre precipitado sobre la superficie de reacción:

$$C_{up} = \left[\Delta_{Cu^+} \frac{dC_{Cu^+}^*}{d\eta} + \Delta_{Cu^{+2}} \frac{dC_{Cu^{+2}}^*}{d\eta} \right] \frac{N_{op} \pi \phi^2 R_p^3 \Delta \tau}{(1-\phi)V}$$

Ecuación 35:

Velocidad de encogimiento del núcleo de reacción:

$$\frac{d\phi}{d\tau} = \frac{C_i^* \Delta_{Ag}}{\rho_m (1-\phi)} \frac{dC_{Ag}^*}{d\eta}$$

Ecuación 36:

Conversión adimensional para partículas esféricas:

$$X = 1 - \phi^3$$

APÉNDICE C

CASO 1.

Condiciones de Operación: 0.015 M Cu⁺², 1.0 M NH₃, 0.1M S₂O₃²⁻, F=0.01

TIEMPO	Resultados Experimentales	
(En Minutos)	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
33	3.345	11.15
63	4.698	15.66
93	6.228	20.76
124	8.0427	26.78
154	8.9187	29.70
244	12.0448	40.10
274	12.8754	42.88
306	15.5904	51.92
336	16.836	56.06
364	18.3915	61.24

CASO 2.

Condiciones de Operación: 0.015 M Cu²⁺, 1.0 M NH₃, 0.01M S₂O₃²⁻, F=0.011

TIEMPO	Resultados Experimentales	
(En Minutos)	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
20	0.873	2.73
52	1.4475	4.52
82	1.92	5.99
120	2.1896	6.84
150	2.3675	7.4
188	2.4492	7.64
224	1.874	5.85
260	2.139	6.68
320	1.665	5.20
392	1.288	4.03

CASO 3.

Condiciones de Operación: 0.015 M Cu²⁺, 0.2 M NH₃, 0.1M S₂O₃²⁻, F=0.0101

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
35	5.771	18.97
60	7.821	25.71
79	9.259	30.44
110	11.5286	37.90
143	14.1912	46.65
173	14.505	47.68
203	14.8148	48.70
233	15.853	52.11
266	16.53	54.34
296	17.199	56.74
356	18.333	60.27

CASO 4.

Condiciones de Operación: 0.015 M Cu²⁺, 0.2 M NH₃, 0.01M S₂O₃²⁻, F=0.00794

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
30	1.592	6.68
60	2.277	9.56
90	3.0535	12.81
165	3.92	16.46
208	4.6656	19.59
268	5.2218	21.92
326	5.5796	23.42
386	6.5416	27.46

CASO 5.

Condiciones de Operación: 0.01 M Cu²⁺, 1.0 M NH₃, 0.1M S₂O₃²⁻, F=0.0084

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
28	1.8905	7.93
63	3.762	15.79
90	4.6295	19.43
120	5.6724	23.81
153	6.2272	26.14
180	6.8728	28.85
213	7.2225	30.32
240	7.5524	31.71
285	8.0835	33.93
375	8.9394	37.53

CASO 6.

Condiciones de Operación: 0.01 M Cu²⁺, 1.0 M NH₃, 0.01M S₂O₃²⁻, F=0.06

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
85	1.3	7.25
180	2.3	12.84
270	2.7	15.08

CASO 7

Condiciones de Operación: 0.01 M Cu²⁺, 0.2 M NH₃, 0.1M S₂O₃²⁻, F=0.01125

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
60	3.85	11.40
100	4.61	13.66
120	5.02	14.87
150	5.33	15.78
183	5.85	17.34
210	6.04	17.90
240	6.75	20.00
301	7.04	20.86
360	8.02	23.75

CASO 8

Condiciones de Operación: 0.015 M Cu²⁺, 0.2 M NH₃, 0.01M S₂O₃²⁻, F=0.00532

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
30	1.1688	7.32
60	1.7442	10.93
90	2.1186	13.27
120	2.385	14.94
150	2.6572	16.65
180	2.9233	18.32
210	3.0954	19.32
240	3.255	20.39
300	3.7	23.18
360	3.885	24.34

CASO 9

Condiciones de Operación: 0.003 M Cu²⁺, 1.0 M NH₃, 0.1M S₂O₃²⁻

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
30	0.8	3.33
60	1.7	7.08
90	2.0	8.33
120	2.9	12.08
160	3.8	15.83
180	4.6	19.16
240	5.0	20.83
300	5.1	21.28

CASO 10

Condiciones de Operación: 0.003 M Cu²⁺, 1.0 M NH₃, 0.01M S₂O₃²⁻

No se observo lixiviación.

CASO 11

Condiciones de Operación: 0.003 M Cu²⁺, 0.2 M NH₃, 0.1M S₂O₃²⁻, F=0.008

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
24	1.92	7.98
90	4.8399	20.11
120	5.7401	23.86
205	8.0238	33.35
270	8.7138	36.22
330	9.6075	39.93

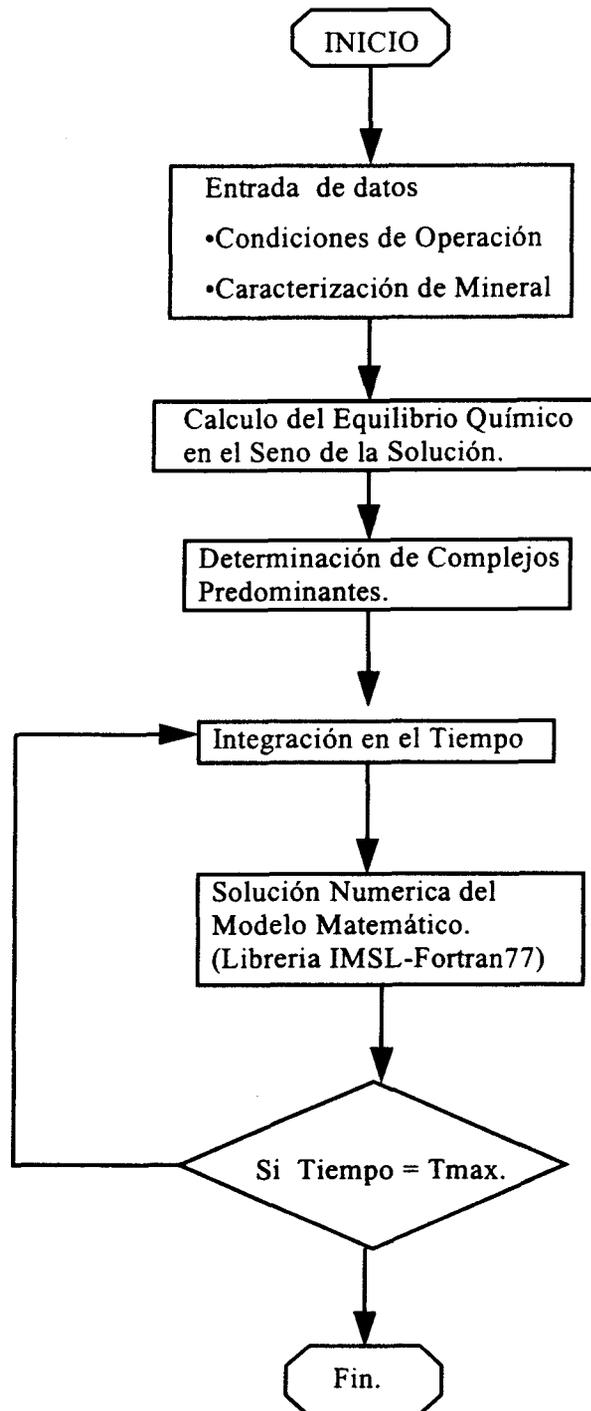
CASO 12.

Condiciones de Operación: 0.015 M Cu²⁺, 0.2 M NH₃, 0.01M S₂O₃²⁻

TIEMPO (En Minutos)	Resultados Experimentales	
	ppm Ag ⁺	% Conversión
0	0	0
120	1.7	8.48
350	3.4	16.97

APÉNDICE D.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN.



NOMENCLATURA.

[iT]	Concentración de la especie i
b	Coefficiente estequiométrico
C _{mi}	i-esimo complejo
M	Catión metálico
L	Ligando
C _i	Concentración de la especie i en el interior de la partícula
C _{i SF}	Concentración de la especie i en el seno de la solución
F	Fracción de metal en el mineral.
W	Masa de mineral
PM	Peso molecular
C _{up}	Cobre precipitado
N _p	Número de partículas
D _m	Difusión molecular
D _i	Difusividad de la i-esima especie química
D _{ef i}	Difusividad efectiva del componente i en la capa de inertes
K _{eq}	Constante de equilibrio
K _{sp}	Constante del producto de solubilidad.
R	Radio en cualquier punto de la partícula esférica.
R _c	Radio del núcleo de reacción
R _p	Radio de la partícula
T	Tiempo
X	Fracción de conversión
	Fracción vacía de la capa porosa de la partícula.
	Densidad molar del metal deseado en el mineral.
	Densidad de la solución

SUBINDICE

RXN De reacción química

SUPERINDICE

- o Inicial
- * Adimensional.

BIBLIOGRAFIA.

1. Bard, A., 1980, "Electrochemical Methods." Jhon Wiley & Sons. N.Y.
 2. Bard, A., J., Jordan, J., & Parsons, R., 1985, "Standar Potentials in Aqueous Solution", Ed. by International Union of Pure and Applied Chemistry., N.Y.
 3. Berezowsky, R. M. G. s. y Sefton, V.B. 1979, Recovery of Gold and Silver from Oxidation Leach Residues by Ammoniacal Thiosulfate Leaching". Trabajo presentado en 108th AIME Annual Meeting; New Orland, Lousiana, Feb 18 - 22.
 4. Byerley , J. J., Founda, S. y Rempel, G. L., 1973, "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiosulfate Ions by Copper (II) Ions in Aqueous Ammonia Solution", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 889 - 893
 5. Dhawale, S. W., 1993, "Thiosulfate: An Interesting Sulfur Oxianion That is Useful inboth Medicine and Industry - But is Implicate in corrosion", J. Chem. Edu., 70, 12 -14
 6. Fleming., C., A., 1992, "Hydrometallurgy of Precious Metal Recovery.", Hydrometallurgy, 30, 127 - 162
 7. Flett, D. S., Derry, R. Wilson, J. C., 1983, "Chemical Study of Thiosulfate Leaching of Silver Sulphide.", Trans. Inst. Min. Metall., 92, C216 - C223
 8. Froment, G. F. y Bischoff, K. B., 1990, "Chemical Reactor Analysis and Desig.", Ed. Jhon Wiley & Sons, Inc., N. Y. 148 - 149
 9. Hildebrand, F. B., 1974, "Introduction to Numerical Analysis", 2nd. Ed. Dover, N. Y.
 10. Kerley, B. J. Jr., 1981, "Recovery of Precious Metal from Difficult Ores", U.S. Pat. 4,269,622
 11. Lapidus, G., y Mosqueira, M. L., 1988, "The Effect of Products Solubility on the Leaching Kinetic of Non-Porous Mineral", Hydrometallurgy, 20, 49 - 64
 12. Lapidus, G., 1992, "Mathematical Modelling of Metal Leaching in Non-Porous Mineral", Chem. Eng. Sci., 47, (8), 1993 - 1941
 13. Levespiel, O., 1972, "Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed. Wiley. N.Y., 361 - 377
-

14. Li, J., Miller, J. M., Wan, R. Y. and Le Vier, K. M., 1995 "The Ammoniacal Thiosulfate Systems for Precious Metal Recovery". Proceedigs of XIX International Mineral Processing Congress. Cap. 7, 37 - 42
 15. Smith, R. M., y Martell, A. E., 1976, Critical Stability Constants; 4, Inorganic Complexes. Ed. Prenom Press. N.Y.
 16. 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, 49 - 53
 17. Tozawa, K., Innui, Y., and Umetsu, Y., 1981, "Dissolution of Gold in Ammoniacal Thiosulphate Solution", Trabajo presentado en 110th AIME Annual Meetig., Chicago Illinois.
 18. Villadsen, J., y Michelsen, M. L., 1978, "Solution of Differencial Equation Models by Polynomial Approximation". Ed. Prentice Hall Inc. Englewood Cliff, N.J.
 19. Wan, R., Y., 1996, "Leaching with Ammonia - Thiosulfate System". Comunicación Personal.
 20. Wen, C. Y., 1968, "Non-Catalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Medels", Ind. Eng. Chem. 60, 34
 21. Zipperian, D., Raghavam, S., y Massida, R., 1995, "Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy", Hidrometallurgy, 39, 265 - 276
-