

Universidad de Concepción
Escuela de Graduados
Facultad de Ingeniería

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción



***RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA DESDE RESIDUOS FERRÍTICOS
MEDIANTE CIANURACIÓN***

Por: Néstor Ricardo Rojas Reyes.

Tesis presentada a la Escuela de Graduados de la Universidad de Concepción como un requisito parcial para obtener el grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Metalurgia.

Universidad de Concepción, Agosto de 2003.

AUTOR

NESTOR ROJAS R.

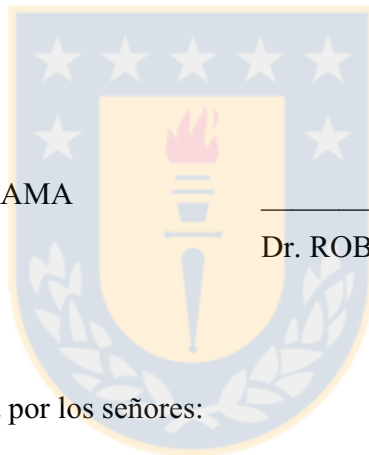
PROFESORES PATROCINANTES

Dr. IGOR WILKOMIRSKY

Dr. RAFAEL PADILLA

DIRECTOR DEL PROGRAMA

Dr. ROBERTO PARRA



Esta Tesis ha sido revisada por los señores:

Dr. Patricio Navarro

Dr. Rafael Padilla

Dr. Igor Wilkomirsky

Y ha sido _____



Dedicada a mi madre Prescelia Reyes y a la memoria de mi abuelo Marcelino Rojas García.

AGRADECIMIENTOS

La Tesis que se presenta a continuación ha sido el resultado de un largo trabajo, el que habría sido imposible de llevar a feliz término sin la ayuda de Dios y de diferentes personas e instituciones que me colaboraron en esta empresa.

Debo agradecer a mis dos profesores tutores, Dr. Igor Wilkomirsky y Dr. Rafael Padilla, quienes desde el primer día que llegue a este país me han ayudado incansablemente no sólo en este trabajo sino durante todo el tiempo que he permanecido.

Un agradecimiento al director del programa Dr. Roberto Parra, persona que me ha ayudado siempre en mi desarrollo académico, también reciban mi agradecimiento las señoras Ana Hurtado, Teresa Pedreros y Paola Toro, quienes siempre me han entregado un apoyo incondicional en todos los proyectos que he llevado a cabo.

Un especial agradecimiento va dirigido a las familias Novoa Ulloa y Astroza Hurtado, quienes me aceptaron en su seno y siempre me han tratado como uno más de su familia.

Reciba mi agradecimiento igualmente todo el personal docente, administrativo y auxiliar del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, y la Escuela de Graduados de la Universidad de Concepción por brindarme la oportunidad de hacer parte de este grupo.

Gracias también a Dery, Hugo y Gloria por brindarme tanto cariño en este tiempo, igualmente a la Dra. Laura Hernández, Vanesa, Marcela, Maireth, Andrea, Edgar, Diego, Guillermo, Fan, Aldo y mis compañeros del postgrado, que han estado conmigo en todos los momentos.

Finalmente, mi agradecimiento al Proyecto Fondef D 97 – 2044, que financió este trabajo, y a todos aquellos que de una u otra forma cooperaron en que pudiera desarrollar el presente trabajo.

Néstor Ricardo Rojas Reyes.

RESUMEN

En el presente trabajo de Tesis se estudió la cianuración de un residuo proveniente de la lixiviación de una calcina oxidada de metal blanco de cobre con alto contenido de cobre (10.6 %) en la forma de ferrita cúprica y además con valores importantes de oro y plata de 38.5 g/Ton y 1085 g/Ton, respectivamente.

El oro presente en el residuo se encuentra en forma de electrum, liberado en granos de ferrita cúprica, mientras que la plata siempre se encontró disuelta en una matriz de Cu – S en cantidades entre 1 y 50 %.

El oro presente en el residuo puede recuperarse en forma completa con una concentración de *KCN* de 0.06 gpL, pH 10.5, temperatura ambiente (25 °C) y en un tiempo de 96 horas de lixiviación. Es posible obtener igual recuperación con iguales condiciones en un tiempo de 24 horas y a temperatura de 75 °C.

La plata contenida en el residuo es posible recuperarla en forma parcial (< 60 %), con una concentración de *KCN* de 1.2 gpL, pH entre 10.5 y 11, temperatura de 25 °C y un tiempo superior a 72 horas de lixiviación. Es posible alcanzar igual extracción con una concentración de reactivo de 2.4 gpL de *KCN*, a igual temperatura de trabajo y un tiempo menor a 72 horas de lixiviación.

Los valores de extracción para el cobre que se encuentra en el residuo son más bajos que los reportados por la literatura. En condiciones para una extracción completa de oro, el cobre se disuelve solamente en un 0.36 %, mientras que en las condiciones requeridas para una extracción del 60 % de la plata, el cobre tuvo una disolución cercana al 5 %.

Es posible que la alta refractariedad del cobre en forma de ferrita cúprica sea la causa de la baja disolución de este metal en cianuro.

El efecto de la temperatura en el sistema de cianuración es un factor importante, ya que reduce el tiempo necesario para una recuperación de oro (> 90 %), desde 72 h. a temperatura ambiente, a tan solo 6 h. a temperatura de 75 °C, con una concentración de reactivo 0.06 gpL de *KCN*.

El consumo de *KCN* para la recuperación de oro en el presente trabajo entrega valores 25 % más bajos comparados con los valores reportados en la literatura correspondiente al tratamiento de minerales cupríferos que contienen metales nobles. Este consumo se disminuye cuando la temperatura del sistema aumenta. El poco consumo de cianuro se debe en gran medida a la baja solubilidad del cobre presente en el residuo.



ÍNDICE GENERAL

	Página
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES GENERALES	1
1.1. Introducción	1
1.1.1. Producción de oro y plata	1
1.1.2. Extracción de oro y plata	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Revisión bibliográfica	2
1.3. Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración	4
1.3.1. Procesos de Cianuración	4
1.3.1.1. Lixiviación Por Agitación.	5
1.3.1.2. Lixiviación en Pila o Montón	7
1.3.1.3. Lixiviación Intensiva	7
1.3.1.4. Lixiviación en Tinas	8
1.3.1.5. Lixiviación In Situ	8
1.4. Química de las Soluciones de Cianuración	9
1.4.1. Descomposición de las Soluciones de Cianuro	9
1.4.2. Disolución de Metales Preciosos	14
1.5. Cinética de la Reacción de Cianuración de Oro	18
1.6. Comportamiento de Otros Compuestos en Soluciones Alcalinas de Cianuro	20
1.6.1. Compuestos de Cobre	20
1.6.2. Compuestos de Hierro	25
1.7. Destrucción del Ión Cianuro	27
1.7.1. Acidificación y Recuperación del HCN	27
1.7.2. Oxidación a Cianato	28
1.7.3. Destrucción del Cianuro	28

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
2.1. Pretratamiento del Material para Cianuración	29
2.2. Caracterización del Residuo Final	30
2.3. Metodología de Trabajo	40
2.3.1. Equipos	40
2.3.2. Procedimiento Experimental	42
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
3.1. Influencia del pH de la solución	45
3.2. Influencia de la Temperatura Para Bajas Concentraciones de KCN	48
3.3. Influencia de la Concentración de Cianuro	50
3.4. Influencia de la Temperatura Para Altas Concentraciones de KCN	54
3.5. Consumo de Cianuro	59
3.6. Cianuración de Ferrita Cúprica Pura y Dopada	61
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	65
Referencias Bibliográficas	67
Anexo 1. Propiedades generales del oro y la plata.	71
Anexo 2. Reacciones químicas y constantes de equilibrio para algunos metales.	72
Anexo 3. Constantes de estabilidad de los complejos aurocianurados.	76
Anexo 4. Potenciales de reducción estándar para algunos metales.	77
Anexo 5. Pruebas realizadas para encontrar las mejores condiciones de re-lixiviación del residuo proveniente de lixiviación.	78

Anexo 6. Micrografías de algunas fases minoritarias y espectros de análisis EDS para las fases enunciadas en la tesis	81
Anexo 7. Análisis cuantitativo hechos a 3 granos de importancia con la microsonda electrónica.	88
Anexo 8. Preparación de ferrita cúprica y dopada.	90
Anexo 9. Recopilación de todos los datos experimentales con los que se realizaron las gráficas del Capítulo 3.	93
Anexo 10. Pruebas para la obtención de la ferrita de plata.	98



ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Proceso de fusión – tostación oxidante – lixiviación – EW para Concentrados de cobre.	3
Figura 1.2. Especiación de cianuro y ácido cianhídrico en solución.	11
Figura 1.3. Diagrama Eh – pH para el sistema CN – H ₂ O.	13
Figura 1.4. Diagrama Eh – pH para el sistema Au – CN – H ₂ O.	16
Figura 1.5. Diagrama Eh – pH para el sistema Ag – CN – H ₂ O.	17
Figura 1.6. Representación esquemática de una celda de corrosión local en la superficie del oro en contacto con una solución de cianuro.	19
Figura 1.7. Diagrama Eh – pH para el sistema Cu – CN – H ₂ O.	23
Figura 1.8. Diagrama de distribución para complejos de cianuro de cobre.	24
Figura 1.9. Diagrama Eh – pH para el sistema Fe – CN – H ₂ O.	26
Figura 2.1. Distribución granulométrica presentada por el residuo final	31
Figura 2.2. Difractograma del residuo identificando las especies presentes.	32
Figura 2.3. Imagen composicional BEI de una partícula de fayalita con ferrita.	34
Figura 2.4. Ampliación de la figura 2.3 con imágenes BEI y de rayos X.	35
Figura 2.5. Imagen composicional BEI de una partícula de ferrita cúprica.	36
Figura 2.6. Ampliación de la figura 2.5 con imágenes BEI y de rayos X.	36
Figura 2.7. Imagen composicional BEI de una partícula de sulfuro de cobre con Ag.	37
Figura 2.8. Imagen BEI y de rayos X para una partícula de sulfuro de cobre con Ag.	38
Figura 2.9. Imagen BEI y de rayos X para una partícula de ferrita cúprica con Au.	39
Figura 2.10. Ampliación de la figura 2.9 con imágenes BEI y de rayos X.	39
Figura 2.11. Diagrama esquemático del equipo experimental de cianuración.	41
Figura 3.1. Extracción de oro en función del pH, a 25 °C, 48 h. y 0.06 gpL.	45
Figura 3.2. Extracción de oro en función del tiempo, a 25 °C y 0.06 gpL.	46

Figura 3.3.	Extracción de oro en función del tiempo, a 45 °C y 0.06 gpL.	47
Figura 3.4.	Extracción de oro en función del tiempo, a 65 °C y 0.06 gpL.	47
Figura 3.5.	Extracción de oro en función del tiempo, a 75 °C y 0.06 gpL.	48
Figura 3.6.	Extracción de oro en función del tiempo, a pH 10.5 y 0.06 gpL.	49
Figura 3.7.	Extracción de oro en función de la temperatura, a pH 10.5, 12 h y 0.06 gpL de KCN.	49
Figura 3.8.	Extracción de metales en función de la concentración de KCN, a pH de 10.5, por 12 h y 45 °C.	51
Figura 3.9.	Extracción de metales en función de la concentración de KCN, a pH de 11, por 12 h y 45 °C.	52
Figura 3.10.	Extracción de oro en función del tiempo, a pH 10.5 - 11 y 45 °C.	53
Figura 3.11.	Extracción de plata en función del tiempo, a pH 10.5 - 11 y 45 °C.	53
Figura 3.12.	Extracción de cobre en función del tiempo, a pH 10.5 - 11 y 45 °C.	54
Figura 3.13.	Extracción de oro en función del tiempo, a pH 10.5 - 11 y 1.2 gpL.	55
Figura 3.14.	Extracción de cobre en función del tiempo, a pH 10.5 - 11 y 1.2 gpL.	55
Figura 3.15.	Extracción de plata en función del tiempo, a pH 10.5 - 11 y 1.2 gpL.	57
Figura 3.16.	Extracción de metales en función de la temperatura, a pH 10.5 – 11, por 24 h y 1.2 gpL de KCN.	57
Figura 3.17.	Consumo de cianuro y extracción de metales en función del tiempo, a pH 10.5, 45 °C y 0.06 gpL de KCN.	59
Figura 3.18.	Consumo de cianuro y extracción de metales en función del tiempo, a pH 10.5 – 11, 25 °C y 1.2 gpL de KCN.	60
Figura 3.19.	Extracción de oro en función de la concentración de KCN, por 48 h, a pH 10.5 y 25°C.	62
Figura 3.20.	Extracción de plata en función de la concentración de KCN, por 48 h, a pH 10.5 y 25°C.	63
Figura 3.21.	Extracción de hierro y cobre en función del tiempo, en 6 gpL de KCN, a pH 11.5 y 100 °C	63

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Propiedades de compuestos de cianuros simples.	9
Tabla 1.2. Solubilidad de algunos minerales de cobre en soluciones de NaCN.	21
Tabla 2.1. Análisis elemental del residuo de lixiviación.	29
Tabla 2.2. Análisis químico del residuo final.	31
Tabla 2.3. Análisis cuantitativo de los granos de la figura 2.9, foto a , fase 2 .	40
Tabla 3.1. Condiciones de trabajo para la cianuración del residuo final.	44
Tabla 3.2. Condiciones de trabajo para la cianuración de las ferritas.	61



CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES GENERALES

1.1. INTRODUCCIÓN

1.1.1. PRODUCCIÓN DE ORO Y PLATA.

Chile, país minero por excelencia a nivel mundial, según las estadísticas de la Comisión Chilena del Cobre produjo 34,4 Ton de oro y 1.240 Ton de plata durante el año de 2002 ^[1]. En el año 2001 produjo 42,6 Ton de oro, de las cuales 68.8 % provinieron de la minería del oro directamente y el 31.2 % restante (13.3 Ton) provinieron de la minería del cobre como subproducto y otras ^[2]. Con respecto al precio de estos metales, en el año 2002, el valor promedio de la onza de oro fue de US\$ 310, y de la onza de plata fue de US\$ 4.60, como se reporta en la Bolsa de Metales de Londres ^[3].

1.1.2. EXTRACCIÓN DE ORO Y PLATA.

El oro generalmente se encuentra asociado con la plata y como esta tiene propiedades fisicoquímicas similares al oro, ambos pueden ser recuperados mediante los mismos procesos de recuperación ^[4, 5]. Las propiedades de estos dos metales se observan en el Anexo 1. El método de extracción más importante y más empleado en la actualidad debido a su bajo costo y aceptable eficiencia es la cianuración, el cual se basa en la lixiviación o disolución del oro y la plata en una solución alcalina de cianuro ^[6, 7].

El presente trabajo forma parte del proyecto FONDEF D 97 I – 2044 “Desarrollo de Nuevas Alternativas de Proceso para Concentrados y Ejes de Cobre”. Este nuevo proceso considera la tostación en un lecho fluidizado a 750 – 820 °C de metal blanco de cobre producido en un horno de fusión convencional, para generar una calcina que contiene esencialmente óxido cúprico (CuO), hematita (Fe_2O_3) y ferrita cúprica ($CuO \cdot Fe_2O_3$). La calcina es lixiviada para disolver el óxido de cobre, seguido por la electro-obtención del cobre contenido en la solución. El residuo de lixiviación, que consiste mayormente de hematita y ferrita de cobre así como de los metales nobles (oro y plata) es recirculada al horno de fusión donde la ferrita se descompone formando mate de cobre^[8] y donde los metales nobles se concentran. El flowsheet del proceso se muestra en la Figura 1.1.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo fue el estudio de la extracción de oro y plata de los residuos de lixiviación de la calcina ferrítica mediante el método de cianuración, analizando las variables inherentes al proceso como son el pH, temperatura, concentración de cianuro, tiempo de reacción y presencia de cianicidas (compuestos que consumen cianuro).

Otro objetivo de esta Tesis fue investigar la disolución de la ferrita cúprica en un medio cianurante, ya que tanto el cobre como sus minerales se disuelven en estas soluciones en mayor o menor grado dependiendo las propiedades de estos compuestos^[9, 10, 11, 12, 13].

1.2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

De la revisión bibliográfica, no se encontró información sobre el comportamiento en medio cianuro de materiales que tienen cobre en forma de ferrita cúprica y además contenidos de oro y plata, de tal forma que se puede considerar este estudio como original en un área aún no explorada.

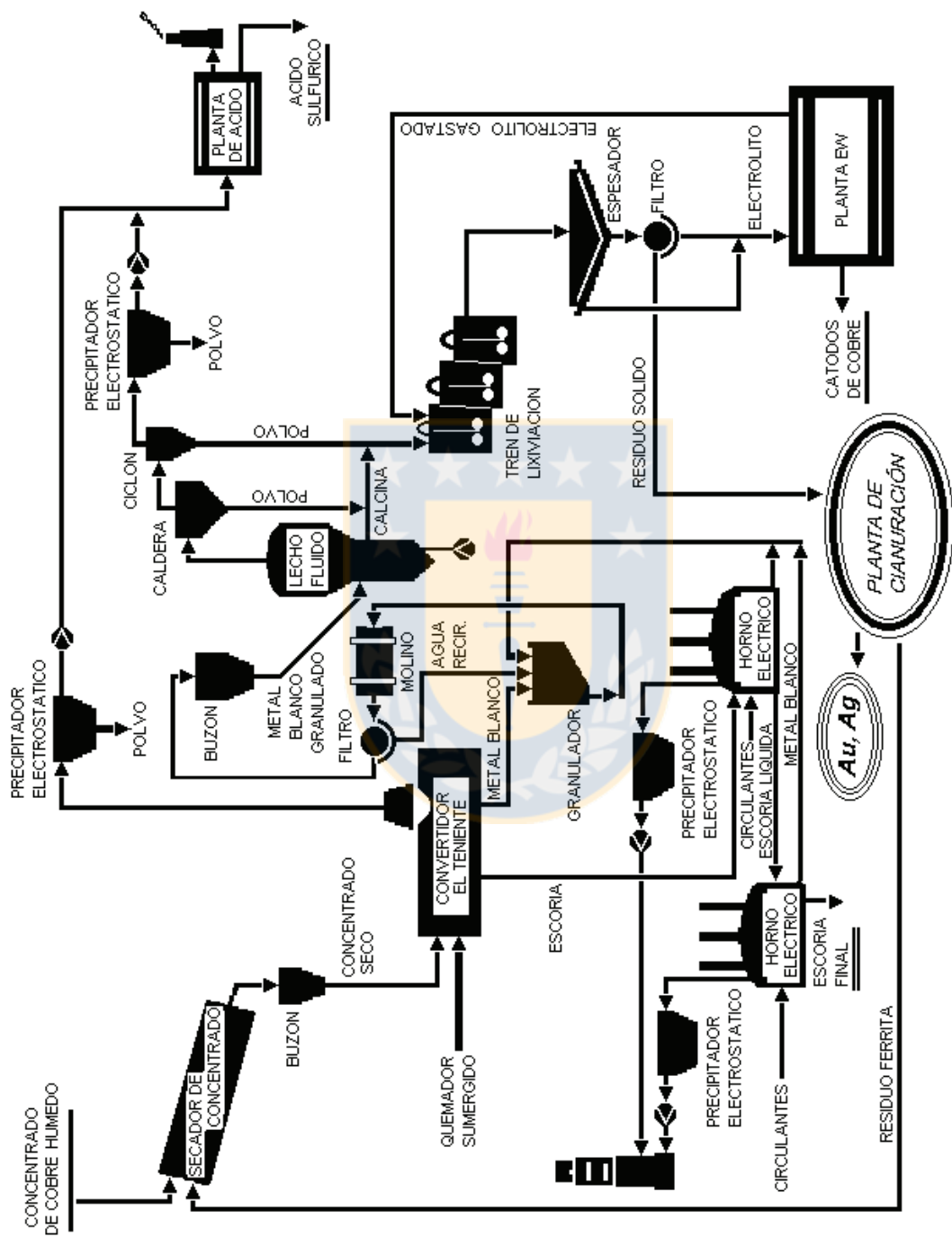


Figura 1.1. Proceso de fusion - tostacion oxidante - lixiviacion - EW para concentrados de cobre

1.3. LIXIVIACIÓN DE ORO Y PLATA POR CIANURACIÓN ^[14, 15, 16]

Dentro del contexto de la extracción del oro y la plata, la lixiviación con cianuro es la disolución de estos metales o sus minerales en una solución alcalina de cianuro. El mayor interés en este proceso es la reacción de disolución selectiva del oro y la plata en una solución acuosa formando complejos metálicos.

El cianuro forma complejos estables con el oro y la plata para ser usado en los procesos de extracción. Este proceso de lixiviación se usa porque tiene relativamente un bajo costo y gran eficiencia para la disolución de estos metales nobles. El oxidante comúnmente utilizado en la lixiviación con cianuro es el oxígeno del aire, el cual contribuye a la economía de este proceso.

Aunque existen otros reactivos distintos al cianuro como el bromo, yodo, cloro y compuestos como tioúrea, tiosulfato y tiocianato ^[7] en la disolución del oro y la plata, ninguno se ha usado comercialmente debido a desventajas económicas y complejidad en la química de los procesos ^[17, 18, 19, 20].

1.3.1. PROCESOS DE CIANURACIÓN

La elección del proceso para la cianuración depende primeramente de la relación entre tamaño de partícula y recuperación, costos de operación y capital y la velocidad de disolución en cada caso. Algunas veces otros factores tales como la recuperación de otros metales de valor: plata y metales del grupo del platino, consideraciones medioambientales y disponibilidad de financiamiento de capital pueden jugar un importante rol en esta selección.

Debido a las características del residuo estudiado durante el desarrollo de esta Tesis tales como la ley, granulometría, composición química y mineralógica y también la disponibilidad

del equipo de laboratorio, la lixiviación por agitación fue el proceso elegido. Los otros métodos de cianuración se describen brevemente.

1.3.1.1. Lixiviación Por Agitación

La lixiviación por agitación se aplica comúnmente en un amplio rango de tipos de minerales. El material a ser lixiviado se reduce a un tamaño en el cual se optimiza la recuperación de oro y plata, típicamente 80 % entre 45 y 150 μm .

La lixiviación por agitación comúnmente se desarrolla en tanques de acero y los sólidos se mantienen en suspensión por aire o algún aparato mecánico. Sistemas bien diseñados pueden aprovechar perfectamente las condiciones de mezcla de flujo en un reactor simple, el cual ayuda a optimizar la cinética de la reacción y hacer más productivo el equipo de cianuración.

Características de la Lixiviación por Agitación:

- Densidad de Pulpa

Este tipo de lixiviación generalmente se desarrolla entre 35 y 50 % de sólidos, dependiendo de la gravedad específica del sólido, del tamaño de partícula y de la presencia de distintos minerales los cuales afectan la viscosidad de la mezcla, por ejemplo las arcillas. Los fenómenos de transporte de masa son maximizados a bajas densidades de pulpa; sin embargo el tiempo de retención de sólidos en un volumen fijo de un equipo de lixiviación se incrementa a la vez que aumenta la densidad. Además, el consumo de reactivo es minimizado por el aumento de la densidad de pulpa, puesto que las concentraciones óptimas

pueden ser alcanzadas a bajas dosis, debido al volumen pequeño de solución por unidad de masa de material.

- Modificación del pH

El álcali requerido para la modificación y control del pH de la pulpa, debe ser agregado antes de la adición de cianuro para proveer una alcalinidad protectora la cual previene la pérdida excesiva de cianuro por hidrólisis y evita la formación de ácido cianhídrico. Muchos sistemas de lixiviación operan entre pH 9.5 y 11.5. El control de pH es ejecutado de forma manual ó automática, medido en las diferentes etapas del proceso.

- Cianuro

El cianuro puede ser agregado en el sistema de lixiviación agitado antes del circuito de disolución, es decir, durante la molienda, ó en la primera etapa de lixiviación. Las adiciones de reactivo deben ser hechas en las etapas posteriores de cianuración para mantener o elevar las concentraciones de cianuro con el fin de maximizar la disolución de los metales nobles. Las concentraciones de cianuro son usualmente monitoreadas por técnicas de titulación manual ^[10], o con menos frecuencia por analizadores de cianuro en línea basados en técnicas titulométricas, colorimétricas, potenciométricas y con electrodos.

- Oxígeno

El oxígeno se introduce en el sistema de lixiviación como aire, inyectado dentro de los estanques de lixiviación como método primario de agitación, ó solamente para aireación. Un sistema de esparcimiento moderado es suficiente para proveer de forma satisfactoria la dispersión de burbujas y para asegurar que una adecuada concentración de oxígeno sea mantenida.

- Tiempo de Residencia

Los requerimientos de tiempo de residencia varían dependiendo de las características de lixiviación del material tratado y deben ser determinados por pruebas de laboratorio. Los tiempos de lixiviación en la práctica varían desde unas pocas horas hasta varios días y dependen directamente del flujo de mezcla y la eficiencia del equipo de agitación usado.

1.3.1.2. Lixiviación en Pila o Montón

La lixiviación en pila es un proceso económico conveniente para el tratamiento de materiales de bajo grado, los cuales no justifican el alto costo de la molienda y lixiviación por agitación. La lixiviación en pilas significa cianurar las menas que han sido minadas, trituradas y transportadas a plataformas impermeables para lixiviación por regado o inmersión y percolación de la solución a través de la mena apilada. La elección para usar este proceso de lixiviación depende de la ley, toneladas de mena disponible y además de su permeabilidad, que es un factor crítico. Sin una adecuada permeabilidad no habrá percolación, disolución ni extracción de oro económicamente aceptable ^[21].

1.3.1.3. Lixiviación Intensiva

El proceso de lixiviación intensiva utiliza una concentración de reactivo alta, principalmente cianuro y oxígeno y frecuentemente se eleva la temperatura y/o la presión para incrementar la velocidad de disolución de los metales nobles. Esto es aplicado a materiales de alto grado los cuales pueden justificar al elevado costo de tratamiento para alcanzar una elevada recuperación. Tales materiales incluyen concentrados de flotación y gravimétricos que pueden contener oro grueso o en los que el oro puede estar presente en minerales solubles en

cianuro como sulfuros o donde el oro puede aparecer con otros minerales que interfieren en la cianuración estándar, tales como telurio y mercurio.

1.3.1.4. Lixiviación en Bateas

La lixiviación en tinas (estanques) es por definición, inundar o sumergir la mena finamente triturada (- 1 plg.) en una solución de cianuro, en grandes tinas capaces de recibir miles de toneladas de mena. El grado de trituración y aglomeración debe ser justificado por una mejora en la recuperación de oro. El objetivo de la lixiviación de menas de oro en tinas, es reducir el tiempo de lixiviación e incrementar la extracción y contenido de oro de la solución cargada, en comparación con los otros tipos de lixiviación. Este proceso es poco utilizado debido al alto costo de capital asociado con la construcción de las bateas pero posee la ventaja de un eficiente mojado de toda la superficie del mineral.

1.3.1.5. Lixiviación In Situ

Este proceso consiste básicamente en la aplicación de la solución de cianuro diluida en un mineral directamente en el lugar en donde se encuentra. Para esto se requiere que la permeabilidad del mineral sea tal que la solución pueda tener acceso a una porción económicamente significativa de metal noble. El requerimiento de permeabilidad puede ser una propiedad del cuerpo mineral (poroso o fracturado) o puede ser inducido por voladura para crear suficiente fragmentación. En la práctica el proceso ha sido aplicado solo en contados casos debido a la baja eficiencia de contacto metal – solución, baja recuperación de las soluciones cargadas y restricciones medioambientales.

1.4. QUÍMICA DE LAS SOLUCIONES DE CIANURACIÓN

Las sales de cianuro simple, como cianuro de sodio, potasio y calcio, se disuelven en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre. Por ejemplo, en el caso del cianuro de potasio se tiene:



La Tabla 1.1. muestra la solubilidad y el contenido de cianuro relativo de las diferentes sales. La elección del tipo de cianuro depende del método de aplicación, costo y disponibilidad de dicho reactivo.

Tabla 1.1. Propiedades de compuestos de cianuro simples ^[16].

Compuesto	Cianuro Disponible [%]	Solubilidad en agua a 25 °C [g/100 cc]
NaCN	53.1	48
KCN	40.0	50
Ca(CN) ₂	56.5	Se descompone

Julian y Smart ^[22] compararon los efectos disolventes del cianuro de amonio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario sobre el oro y la plata y encontraron que el radical alcalino no afecta el efecto disolvente sobre el cianuro particular.

1.4.1. DESCOMPOSICIÓN DE LAS SOLUCIONES DE CIANURO

El cianuro se hidroliza en el agua para formar el ácido cianhídrico (*H*CN) e iones de hidróxido (*OH*⁻), con el incremento correspondiente en el pH:



El ácido cianhídrico es un ácido débil, el cual se disocia parcialmente en agua como sigue:



Con K_a (25 °C) = 6.2×10^{-10} y $\log K = 9.21$.

La Figura 1.2 muestra la extensión de esta reacción de disociación en el equilibrio como una función del pH. A un pH de 8.4, menos del 90 % existe como ácido cianhídrico. A un pH aproximado de 9.3, la mitad del total de cianuro existente está como ácido cianhídrico y la mitad como iones de cianuro libre (CN^-) y a pH = 10.2, más del 90 % del total de cianuro se presenta como cianuro libre.

La pérdida de cianuro en solución se produce porque el ácido cianhídrico tiene una presión de vapor relativamente alta (100 KPa a 26 °C) y consecuentemente éste se volatiliza rápidamente en la superficie líquida bajo condiciones ambientales. Como resultado, muchos sistemas de lixiviación con cianuro operan a un pH con el cual se minimiza la pérdida de cianuro, típicamente sobre 10, aunque a un pH excesivamente alto (sobre 11.5) puede causar efectos perjudiciales para la lixiviación de los metales nobles. Las funciones de un álcali libre en la cianuración son las siguientes:

- a. Evita pérdida de cianuro por hidrólisis.
- b. Evita pérdida de cianuro por acción del dióxido de carbono en el aire:



- c. Descompone los bicarbonatos en el agua antes de ser usados en cianuración.

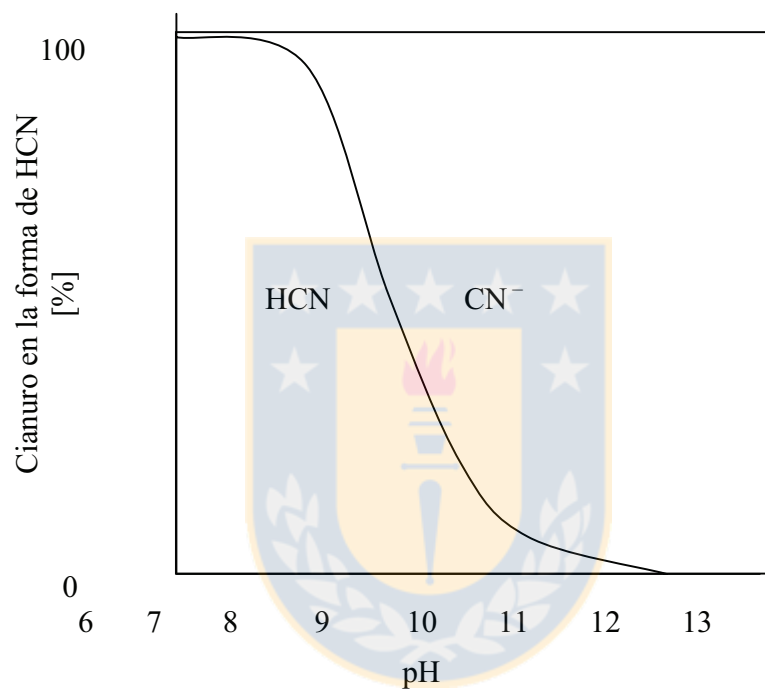
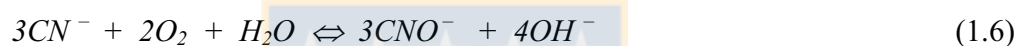


Figura 1.2. Especiación de cianuro y ácido cianhídrico en soluciones acuosas como función del pH^[16].

- d. Neutraliza los compuestos ácidos tales como sales ferrosas, férricas y sulfato de magnesio en el agua antes de adicionar al circuito de cianuro.
- e. Neutraliza los constituyentes ácidos en el mineral.
- f. Ayuda a la sedimentación de las partículas de mineral fino.

Tanto el ácido cianhídrico como el cianuro libre pueden ser oxidados a cianato en presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes como se observa en la Figura 1.3 pero el cianato no disuelve oro.



En la práctica, si se requieren agentes fuertemente oxidantes pueden ser usados el ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o ácido hipocloroso ($HOCl$), para que la reacción proceda a una velocidad significativa.

El cianuro libre forma complejos con muchas especies metálicas, principalmente los metales de transición y pueden variar extensamente en su estabilidad y solubilidad. Las constantes de estabilidad de algunos de los más importantes complejos que se forman en la lixiviación del oro y la plata se muestran en el Anexo 2.

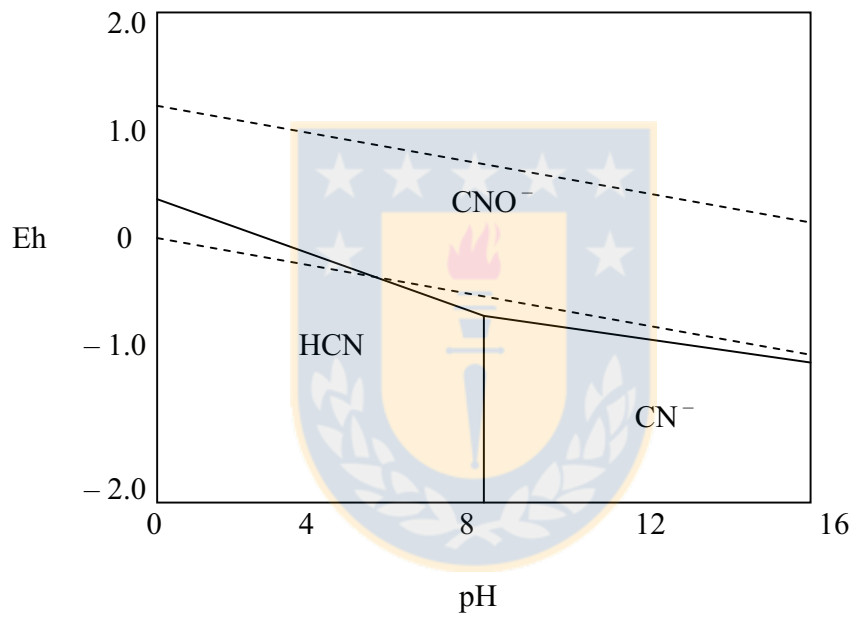


Figura 1.3. Diagrama Eh – pH para el sistema CN – H₂O a 25 °C.
 Concentración de cianuro = 10⁻³ M, P_(O₂) = 1 atm^[16].

1.4.2. DISOLUCIÓN DE METALES PRECIOSOS

- Naturaleza electroquímica de la cianuración.

El principal avance en la comprensión de la química de la cianuración de oro fue hecho por Kudryk y Kellog (1954), quienes demostraron la naturaleza electroquímica de la cianuración del oro. La reacción de disolución de oro, denominada ecuación de Elsner ^[23], puede escribirse como:



Esta reacción consiste de dos medias reacciones anódicas y catódicas. (Las constantes de estabilidad de los complejos aurocianurados se muestran en el Anexo 3).

- Reacción anódica.

La reacción anódica involucra la oxidación del oro (0) a oro (I) a través de dos etapas: la reacción de oro con un ion de cianuro para formar un film superficial que puede ser $AuCN$ y luego la formación del complejo de cianuro de oro(I) $Au(CN)_2^-$, como se observa en las siguientes reacciones ^[24]:



- Reacción catódica.

Las anteriores reacciones están acompañadas por la reducción catódica del oxígeno en la superficie del metal. En la superficie del oro, la reacción 1.10 muestra la reducción del oxígeno a peróxido y la reacción 1.11 muestra la reducción del peróxido a hidroxilo ^[24]:



Las reacciones para la disolución de plata son análogas a las ecuaciones para la disolución de oro. Los potenciales de reducción estándar para los principales metales presentes en el proceso de lixiviación se observan en el Anexo 4.

Los diagramas pH – potencial (diagramas de Pourbaix) para los sistemas $Au-CN-H_2O$ y $Ag-CN-H_2O$ se muestran en las Figuras 1.4 y 1.5.

A partir de estos diagramas de estabilidad acuosa ^[25] se puede observar lo siguiente:

- El oro y la plata se comportan de manera similar en soluciones cianuradas.
- El $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ son los principales complejos iónicos con un amplio campo de estabilidad.
- El sólido $AgCN$ se forma sólo a bajo pH (< 3.5).
- La fuerza impulsora electroquímica para la disolución de los dos metales es maximizada a valores de pH sobre 9.4. Lixiviaciones con cianuro a pH menor a 9.4 se han efectuado en Australia ^[26], pero se demostró que el HCN no disuelve el oro tan rápido como el ion CN^- y además el consumo de cianuro fue considerable durante todo el proceso de disolución.

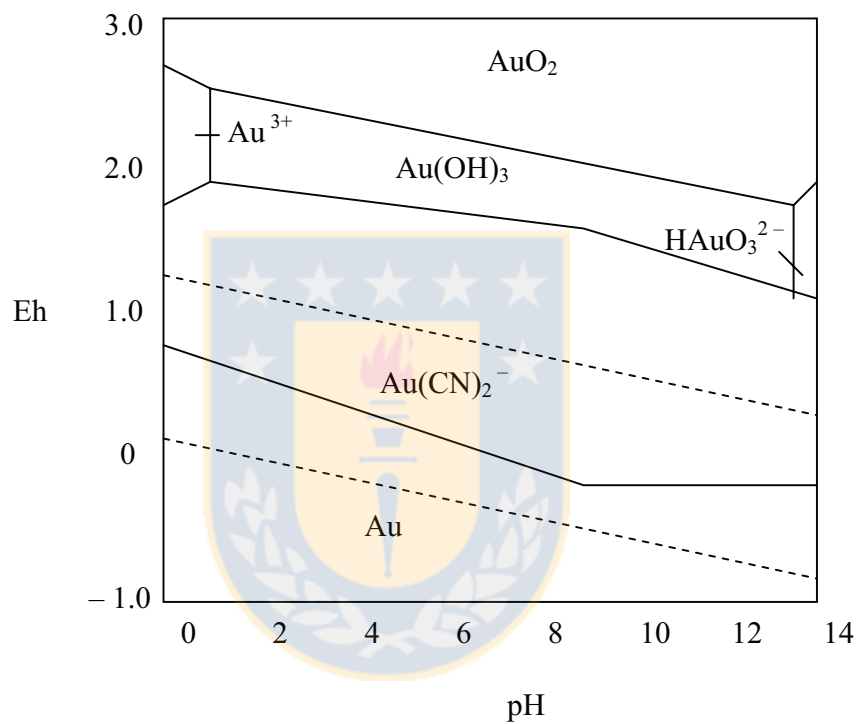


Figura 1.4. Diagrama Eh – pH para el sistema Au – CN – H₂O a 25 °C. Concentración de todas las especies de oro solubles = 10⁻⁴ M, [CN⁻] = 10⁻³ M, P_(O₂) = 1 atm^[25].

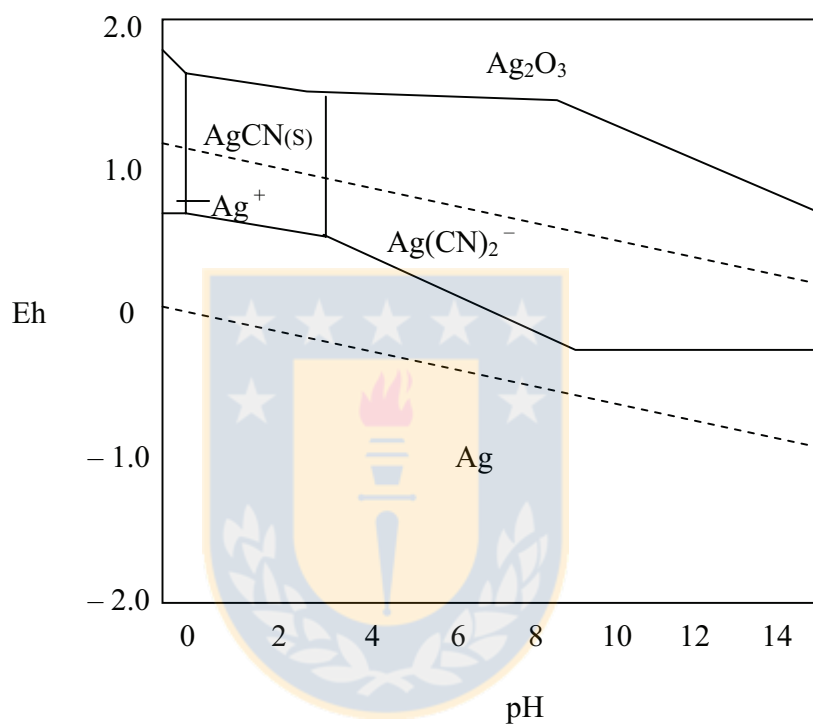


Figura 1.5. Diagrama Eh – pH para el sistema Ag – CN – H₂O a 25 °C. Concentración de todas las especies de plata solubles = 10^{-4} M, $[\text{CN}^-] = 10^{-3}$ M, $P_{(\text{O}_2)} = 1 \text{ atm}$ ^[25].

1.5. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CIANURACIÓN DE ORO

El proceso de disolución de oro y plata en soluciones con cianuro involucra reacciones heterogéneas en la interfase sólido – líquido, como se observa en Figura 1.6. Por lo tanto, los pasos secuenciales siguientes pueden ser considerados como principales para la lixiviación de estos metales nobles:

1. Absorción de oxígeno en la solución.
2. Transporte de cianuro y oxígeno disuelto a la interfase sólido – líquido.
3. Adsorción de los reactantes (CN^- y O_2) en la superficie sólida.
4. Reacción electroquímica.
5. Desorción de los complejos solubles de oro – cianuro, plata – cianuro y otros productos de reacción desde la fase sólida.
6. Transporte de los productos desorbidos a la solución..

El proceso de cianuración es función de diferentes parámetros tales como disponibilidad de oxígeno en la interfase sólido – líquido, concentración de cianuro en la solución, temperatura de pulpa, pH y Eh de la suspensión sólido – solvente, área superficial disponible y velocidad de agitación.

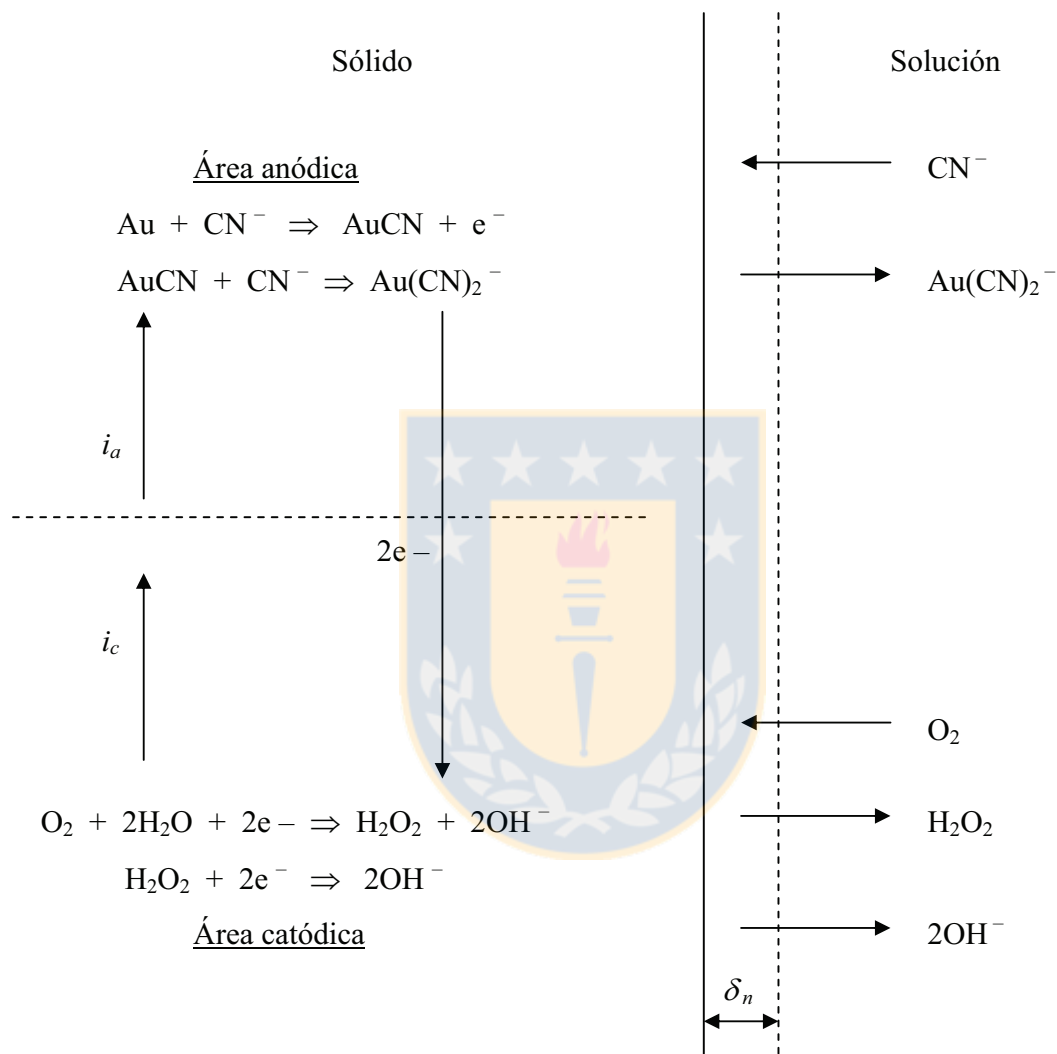


Figura 1.6. Representación esquemática de una celda de corrosión local en la superficie del oro en contacto con una solución de cianuro que contiene oxígeno,

i_a = corriente anódica, i_b = corriente catódica ^[16].

1.6. COMPORTAMIENTO DE OTROS COMPUESTOS EN SOLUCIONES ALCALINAS DE CIANURO

Minerales de cobre, hierro, zinc, manganeso, níquel, arsénico, antimonio, entre otros y sus metales también reaccionan en soluciones alcalinas de cianuro. Estas reacciones pueden ocurrir en alguna extensión y por lo tanto consumen cianuro y oxígeno produciendo una variedad de especies en solución las cuales pueden reducir la eficiencia de la lixiviación de los metales nobles y los procesos de recuperación subsiguientes^[27]. El residuo empleado en este estudio está formado en su mayoría por compuestos de hierro y cobre, como son la hematita y la ferrita cúprica.

1.6.1. COMPUESTOS DE COBRE.

Muchos yacimientos de cobre contienen metales preciosos en diferentes cantidades^[7]. El cobre de estos minerales se disuelve en soluciones de cianuro en mayor o menor grado dependiendo del compuesto de cobre particular, su tamaño de partícula y la concentración de cianuro en la solución. En la Tabla 1.2 se indica la solubilidad de diferentes especies minerales de cobre para muestras con granulometría menor a 150 μm y lixiviadas en una solución 0.1 % con NaCN, expresado como porcentaje del peso total del mineral disuelto en solución.

La disolución de cobre es indeseable durante la lixiviación por que éste consume cianuro y oxígeno disuelto, luego interfiere con el proceso de recuperación siguiente que generalmente es adsorción en carbón activado y por lo tanto contamina el producto final. Esto puede ser una barrera importante en el tratamiento económico del mineral de metal precioso por cianuración.

Tabla 1.2. Solubilidad de algunos minerales de cobre en soluciones ~0.1 % de NaCN ^[16].

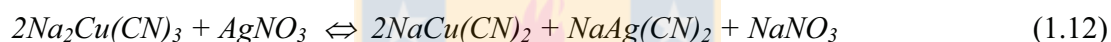
Mineral	Fórmula química	Porcentaje total de Cu disuelto	
		23 °C	45 °C
Azurita	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	94.5	100.0
Malaquita	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	90.2	100.0
Calcocita	Cu ₂ S	90.2	100.0
Cobre Metálico	Cu	90.0	100.0
Cuprita	Cu ₂ O	85.5	100.0
Bornita	FeS·2Cu ₂ S·CuS	70.0	100.0
Enargita	3CuS·As ₂ S ₅	65.8	75.1
Tetrahedrita	4Cu ₂ S·Sb ₂ S ₃	21.9	43.7
Crisocola	CuSiO ₃	11.8	15.7
Calcopirita	CuFeS ₂	5.6	8.2

Los minerales de cobre se disuelven para formar una variedad de complejos cianurados de Cu(I), como $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Cu(CN)_4^{3-}$ y son ilustrados por el diagrama Eh – pH para el cobre en la Figura 1.7. Este muestra el área de predominancia del $Cu(CN)_3^{2-}$ bajo las mismas condiciones de disolución del oro y plata. Sin embargo, debido a que las constantes de estabilidad de los tres complejos son bastantes cercanas en valor, todas están presentes en alguna extensión.

La Figura 1.8. muestra la especiación de los complejos de cianuro de cobre como una función del pH. Alternativamente, una indicación de las proporciones relativas de las diferentes especies presentes se puede obtener por medición de la razón molecular de cianuro de sodio a cobre en solución. Típicamente esta razón varía entre 2.5:1 y 3.5:1, las cuales reflejan la alta estabilidad del complejo $Cu(CN)_3^{2-}$ bajo condiciones de lixiviación cianurante ^[18].

La formación de $Cu(CN)_4^{3-}$ es favorecida a pH alto y altas concentraciones de cianuro. Esto tiene un significado práctico importante, puesto que estos iones son adsorbidos con menor facilidad sobre carbón activado. Consecuentemente, concentraciones de cianuro altas se pueden usar para incrementar la proporción de este complejo y mejorar la selectividad de la recuperación de oro y plata a partir de la solución.

En algunos sistemas industriales, otro efecto negativo de los iones de cobre en la cianuración puede ser atribuido a la complicación en el análisis de las soluciones que contienen cobre para cuantificar el cianuro libre. Durante la titulación con nitrato de plata, el método estándar de análisis de cianuro libre en muchas plantas ^[9], una porción del cianuro acomplejado con cobre es reemplazado por el complejo con plata, estableciéndose un nuevo equilibrio según la reacción:



Así, un tercio del cianuro en el $Na_2Cu(CN)_3$ puede reaccionar, lo que lleva una indicación falsa de la concentración de cianuro libre disponible para la disolución de los metales de interés.

La extensión de la disociación de los complejos de cobre depende de las condiciones de la solución específica y sus propiedades. La concentración de cobre debe ser medida y tomada en cuenta en la determinación de cianuro libre.

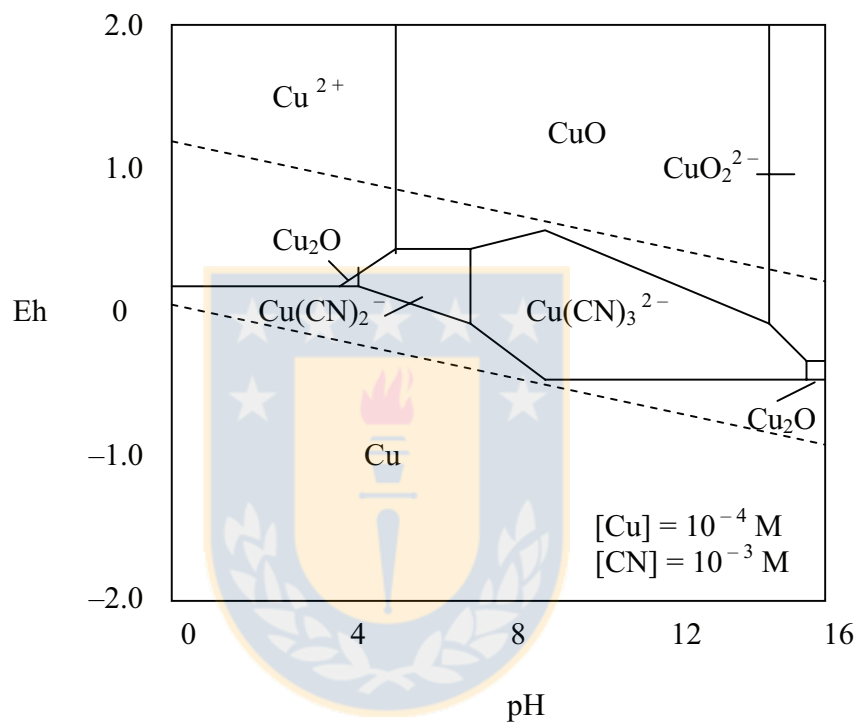


Figura 1.7. Diagrama Eh – pH para el sistema Cu – CN – H₂O a 25 °C [28].

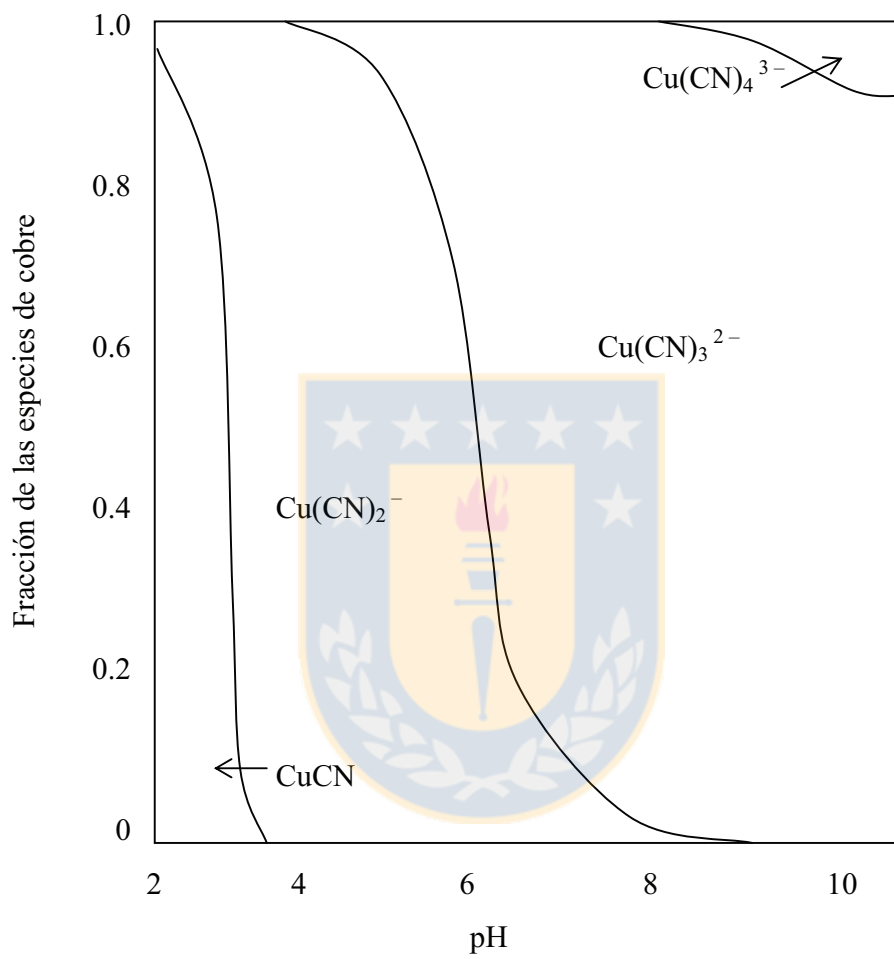


Figura 1.8. Diagrama de distribución para complejos de cianuro de cobre ^[16].

1.6.2. COMPUESTOS DE HIERRO.

La hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($FeOOH$), siderita ($FeCO_3$) y silicatos de hierro como fayalita (Fe_2SiO_4) son virtualmente insolubles en soluciones de cianuro alcalinas. El hierro metálico, el cual se comporta de manera similar que los anteriores compuestos frente al cianuro, puede ser introducido al proceso como medio de molienda o usado en los procesos de construcción del equipo.

Aunque el hierro supuestamente es inerte en soluciones cianuradas, en los sistemas de lixiviación aparece una pequeña disolución que procede muy lentamente y representa un consumo insignificante de acero y cianuro. Los carbonatos de hierro se descomponen en soluciones de baja alcalinidad en alguna medida ($pH < 10$), pero no reaccionan a los valores de pH que usualmente son aplicados en la cianuración [6,7].

Los minerales oxidados que se disuelven producen el complejo de cianuro de Fe (II) $Fe(CN)_6^{4-}$, como se muestra en la Figura 1.9. Este puede ser luego oxidado a cianuro de Fe (III) $Fe(CN)_6^{3-}$, dependiendo de las condiciones de lixiviación, pero la velocidad de oxidación con oxígeno disuelto es baja y para que esto ocurra rápidamente se necesitan agentes oxidantes fuertes, tales como ozono ó peróxido de hidrógeno.

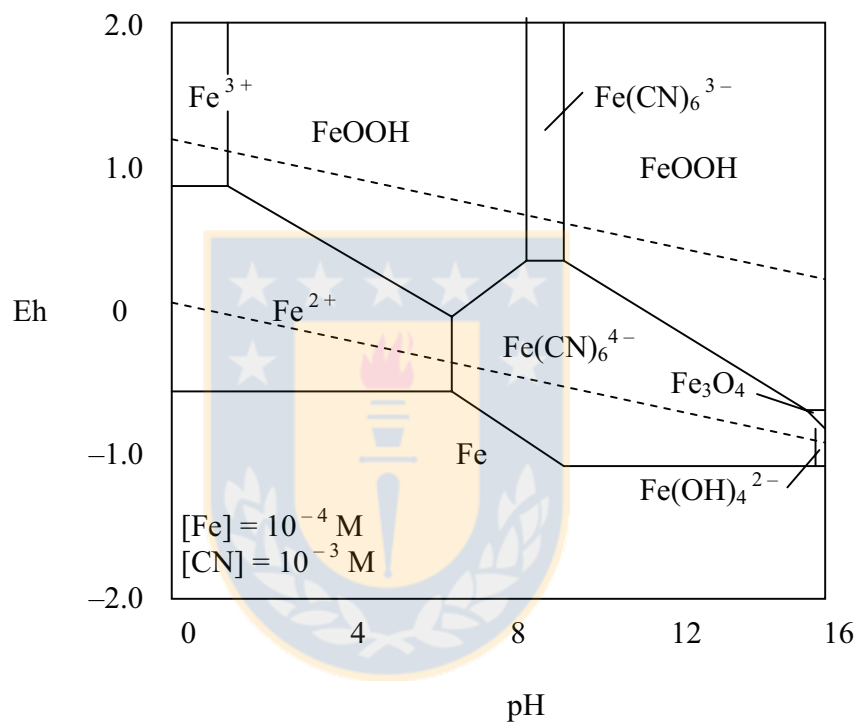


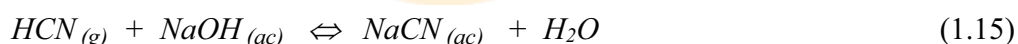
Figura 1.9. Diagrama Eh – pH para el sistema Fe – CN – H₂O a 25 °C [28].

1.7. DESTRUCCIÓN DEL IÓN CIANURO

Por su carácter altamente tóxico, las soluciones de descarte que contienen cianuro no pueden ser eliminadas en los efluentes naturales sin tratamiento previo. Esta es una limitante importante en el tratamiento de minerales con metales preciosos por el proceso de cianuración.

1.7.1. ACIDIFICACIÓN Y RECUPERACIÓN DEL HCN.

El método general para la regeneración del cianuro es por acidificación de la solución de descarte con ácido sulfúrico (H_2SO_4), dióxido de azufre (SO_2) ó dióxido de carbono (CO_2). Cuando se burbujea el SO_2 en la solución, se forma HCN , el cual puede ser recolectado y adsorbido en una solución de $NaOH$ para formar $NaCN$ y recircularlo posteriormente. Las siguientes reacciones muestran los pasos para la regeneración del cianuro ^[29]:



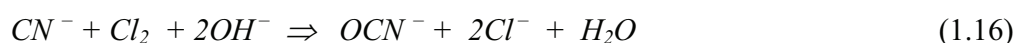
Cualquier hierro y cobre presente en la solución como precipitado de cianuro se encuentra como ferrocianuro de cobre. Los iones de metal remanente en la solución de ácido pueden entonces ser precipitados por $Ca(OH)_2$ y luego eliminarlos con seguridad.

Otros sistemas de regeneración de cianuro emplean columnas de intercambio iónico para recuperar cianuro a partir de los efluentes de descarte de las plantas de oro. El cianuro y los iones complejos metal - cianuro son absorbidos por la resina de intercambio iónico. Durante la desorción, una solución ácida de corriente ascendente causa la elución de los complejos de cianuro. El ácido desorbido es contactado en contracorriente con aire en una columna de

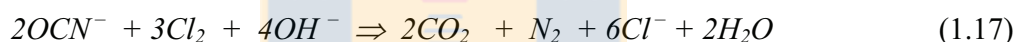
desorción. El cianuro (como HCN gas) es depurado a partir de la solución ácida y transportado por la corriente a las columnas de adsorción, para luego contactarse con soda cáustica y generar cianuro de sodio alcalino.

1.7.2. OXIDACIÓN A CIANATO

Mientras que el ion cianuro es altamente tóxico, su producto de oxidación, el ion cianato, no lo es. El cloro generalmente se usa como un agente oxidante para este propósito:

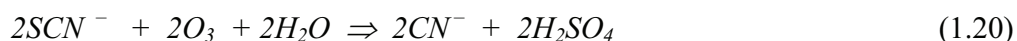
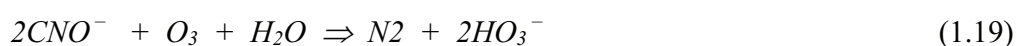


El exceso de cloro oxida el nuevo ion cianato a dióxido de carbono y nitrógeno:



1.7.3. DESTRUCCIÓN DEL CIANURO

El cianuro es biodegradable, descomponiéndose en dióxido de carbono y amoníaco. El cianuro, cianato y tiocianato pueden ser destruidos por el ozono según las siguientes reacciones:



La biodegradación del cianuro es acelerada por los rayos solares y retardada por las bajas temperaturas. La oxidación del cianuro acomplejado con algún ión metálico (Cu , Fe , Au , ó Ag) tiene que ser ayudado por luz ultravioleta ya que sus respectivas constantes de disociación son muy bajas (en el orden de 10^{-31} a 10^{-42}).

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. PRE-TRATAMIENTO DEL MATERIAL PARA CIANURACIÓN

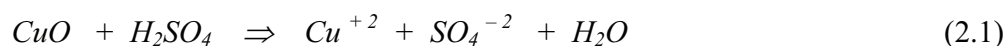
El material que se cianuró es el residuo resultante de la lixiviación de calcina producida por tostación oxidante de metal blanco de cobre. En la Tabla 2.1. se observa un análisis elemental de este residuo.

Tabla 2.1. Análisis elemental del residuo de lixiviación.

Elemento	[%]
Cobre	34.2
Hierro	22.7
Azufre	0.52
Oro	29.2 [g/t]
Plata	746 [g/t]

El análisis de las calcinas oxidadas de metal blanco indicó que el 48 % del hierro está como hematita (y posiblemente algo de magnetita) y el 52 % como ferrita cúprica, en el residuo de lixiviación se pueden suponer eventualmente tres especies: óxido cúprico (CuO), hematita (Fe_2O_3) y ferrita cúprica ($CuO \cdot Fe_2O_3$). Entonces el 27.48 % del cobre total estaría en forma de CuO y el 6.71 % restante estaría en forma de ferrita cúprica. Con el objeto de evitar un consumo excesivo de cianuro debido a la presencia de compuestos de cobre oxidados, se estimó conveniente pretratar el residuo con H_2SO_4 diluido para eliminar o disminuir el cobre

presente en el residuo. La ecuación estequiométrica de disolución del óxido de cobre con ácido sulfúrico es como sigue:



Este procedimiento es de práctica común como un pre-tratamiento hidrometalúrgico aplicado a minerales que contienen oro y plata [30, 31]. Mediante esta nueva lixiviación del residuo con ácido fue posible eliminar selectivamente el remanente de óxido de cobre del material a cianurar. La metodología de las pruebas que se siguieron para encontrar las mejores condiciones de re-lixiviación se muestra en el Anexo 5.

Con el tratamiento de re-lixiviación ácida del material se consiguió una pérdida de masa promedio de 34.38 % y se logró un residuo con mayor contenido de oro y plata que el residuo original. Este es el material que se utilizó en el trabajo de investigación.

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO FINAL

El residuo re-lixiviado se analizó granulométrica y químicamente, mediante difracción de rayos X (DRX) y microsonda electrónica (EPMA) para determinar las fases presentes y además se calculó su densidad.

El análisis granulométrico del residuo final se muestra en la Figura 2.1. Todo el material tiene tamaño menor a 300 μm , 56 % menor a 75 μm y 38 % menor a 38 μm . Esta distribución es conveniente para el procedimiento de cianuración por agitación descrito en Capítulo 1.

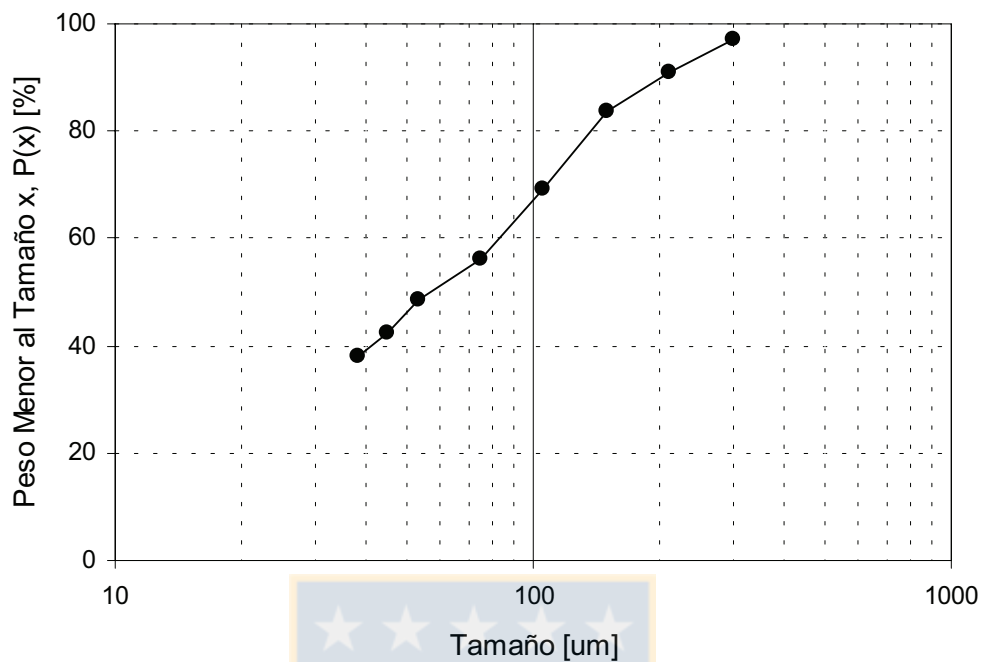


Figura 2.1. Distribución granulométrica presentada por el residuo final.

Para el análisis químico se envió una muestra representativa de 200 gramos a Lakefield Research Chile S. A. (LRCSA). El análisis se efectuó por oro, plata, hierro y cobre. El contenido de azufre total que tenía la muestra se determinó en el laboratorio de pirohidrometalurgia de la Universidad de Concepción por medio del equipo LECO modelo HF 10. En la Tabla 2.2 se muestra el análisis elemental del residuo final.

Tabla 2.2 Análisis químico del residuo final.

Elemento	[%]
Oro	38.5 [g/t]
Plata	1085 [g/t]
Cobre	10.6
Hierro	37.0
Azufre	0.7

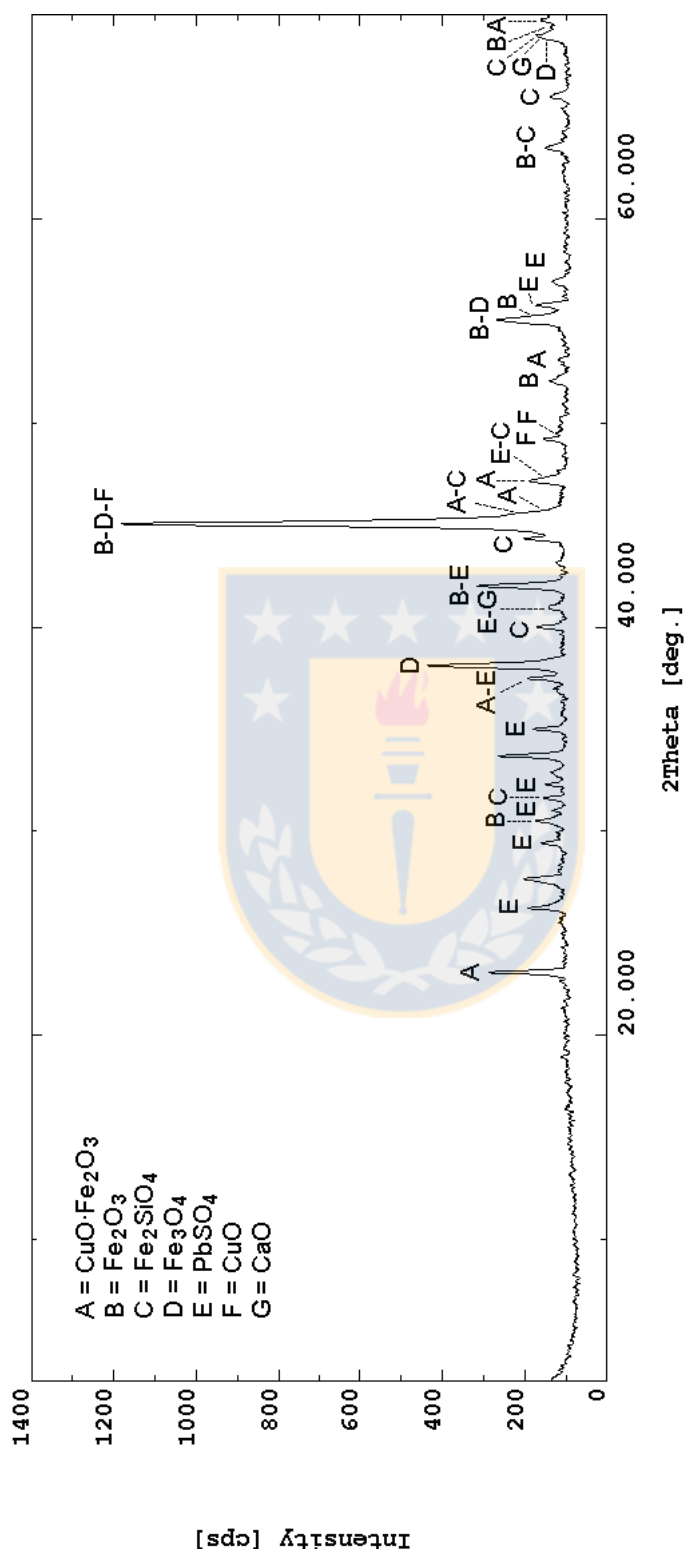


Figura 2.2. Difractograma del residuo identificando las especies presentes.

El análisis por difracción de rayos X se efectuó en el laboratorio de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. Para este efecto se utilizó el método de polvo en un equipo Rigaku Geigerflex Dmax C con radiación de hierro (debido a que la muestra posee un porcentaje importante de cobre), operado a 35 KV y 15 mA. Se filtró la radiación $K\beta$ con una lámina de manganeso.

El resultado de este análisis se muestra en la Figura 2.2. donde se puede observar que la ferrita cúprica ($CuO\cdot Fe_2O_3$) y fayalita (Fe_2SiO_4) son fases mayoritarias. También se muestra en este diagrama que el residuo contiene cantidades importantes de óxidos de hierro, como Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .

Los límites de detección de las especies presentes en el residuo están restringidos a un porcentaje mayor a 5 % en la muestra. Para compuestos en menor cantidad los picos se pueden confundir con el ruido de fondo del difractograma.

La determinación de las fases presentes se complementó con un análisis por microsonda electrónica ^[32], que se llevó a cabo también en el instituto GEA de la Universidad de Concepción. Se utilizó una Microsonda JEOL JXA 8600 M con un espectrómetro dispersor de energía (EDS) y tres espectrómetros dispersores de longitud de onda (WDS) con cristales dispersantes LDEI, TAP, LIF y PET, con un take off angle de 45° y Beam Voltage de 20.

En las figuras 2.3 a 2.10 se muestran las micrografías de los granos de fases mayoritarias y fases de interés (*Au* y *Ag*) encontradas en el residuo final. Los análisis por EDS y algunas fases minoritarias se observan en el Anexo 6.

En la Figura 2.3. se observa la micrografía de una partícula compuesta mayoritariamente por óxidos de hierro y silicio (fayalita). En la parte inferior se detectaron óxidos de hierro y cobre (ferrita cúprica).

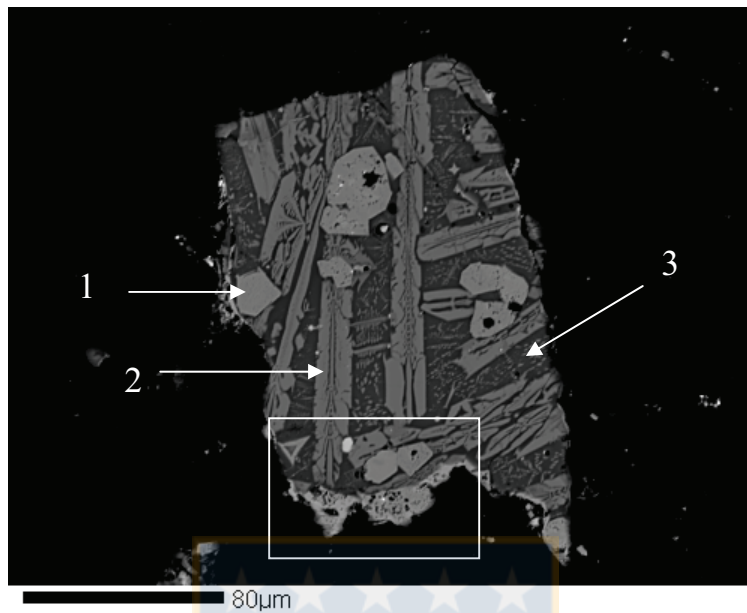


Figura 2.3. Imagen composicional BEI 1: Fe y O como fases mayoritarias, Ti, Al y Zn como trazas. 2: Si, Fe y O como fases mayoritarias, Mg y Ca como trazas. 3: Si, Fe y O como fases mayoritarias, Al, Ca y K como trazas. Recuadro: parte que se amplió y se analiza en la Figura 2.4.

La Figura 2.4. es una ampliación de la parte inferior de la anterior partícula. La micrografía **a** muestra la presencia de ferrita de cobre (fase **1**) y un grano de sulfuro de cobre atrapado (fase **2**). Las fotomicrografías **b**, **c** y **d** muestran las imágenes de rayos X para cobre, hierro y oxígeno, respectivamente, donde se confirma la presencia de la ferrita cúprica.

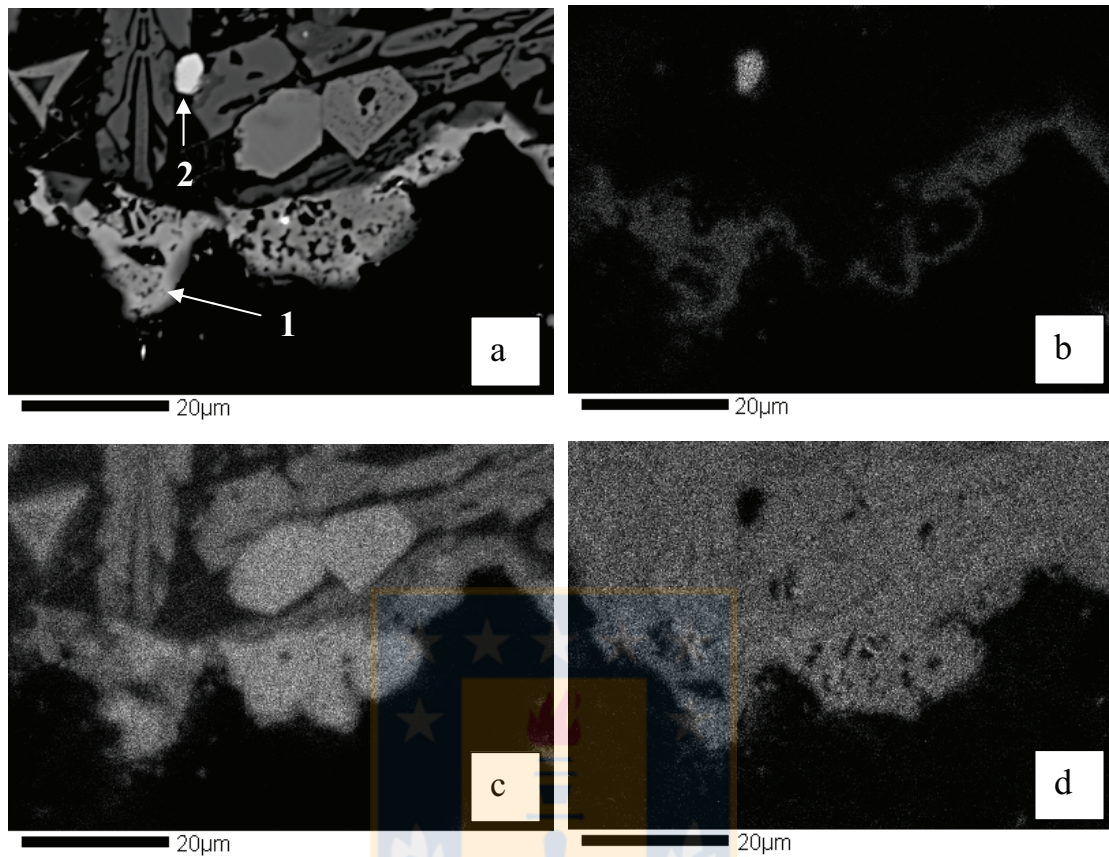


Figura 2.4. a: Imagen composicional BEI. 1: Ferrita cúprica.
 2: Cu y S como fases mayoritarias.
 b: Imagen de rayos X de cobre $K\alpha$.
 c: Imagen de rayos X de hierro $K\alpha$.
 d: Imagen de rayos X de oxígeno $K\alpha$.

En la Figura 2.5. se observa una partícula de ferrita cúprica. La micrografía **a** es su imagen BEI y la micrografía **b** es su imagen SEI. La Figura 2.6. es una ampliación de la parte superior de ferrita de cobre. En el extremo superior de la micrografía **a** se observa un segundo grano de cobre puro (fase **1**). Las micrografías **b**, **c** y **d** muestran las imágenes de rayos X para cobre, hierro y silicio, respectivamente, donde nuevamente se confirma la presencia de la ferrita cúprica.

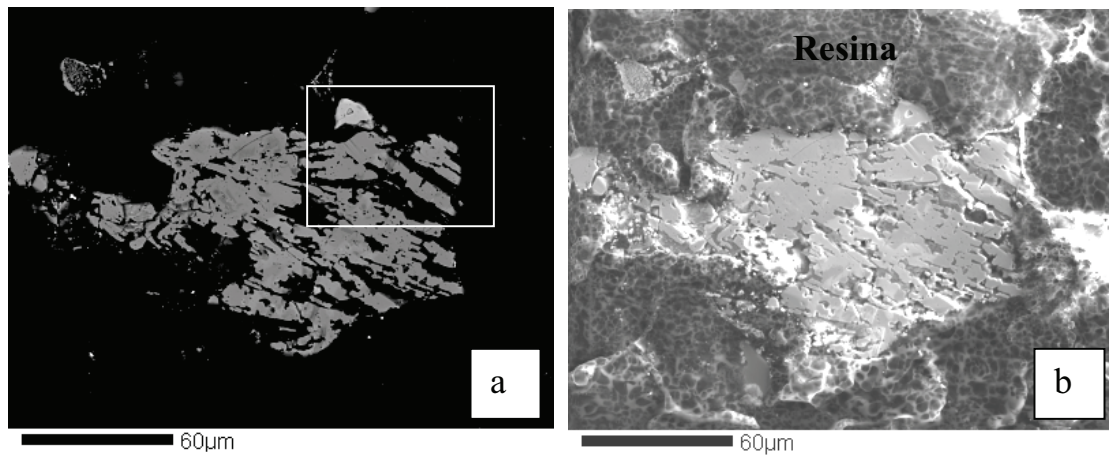


Figura 2.5. a: Imagen composicional BEI de ferrita cúprica. Recuadro: parte que se analiza en la Figura 2.6. b: Imagen topográfica SEI de ferrita cúprica.

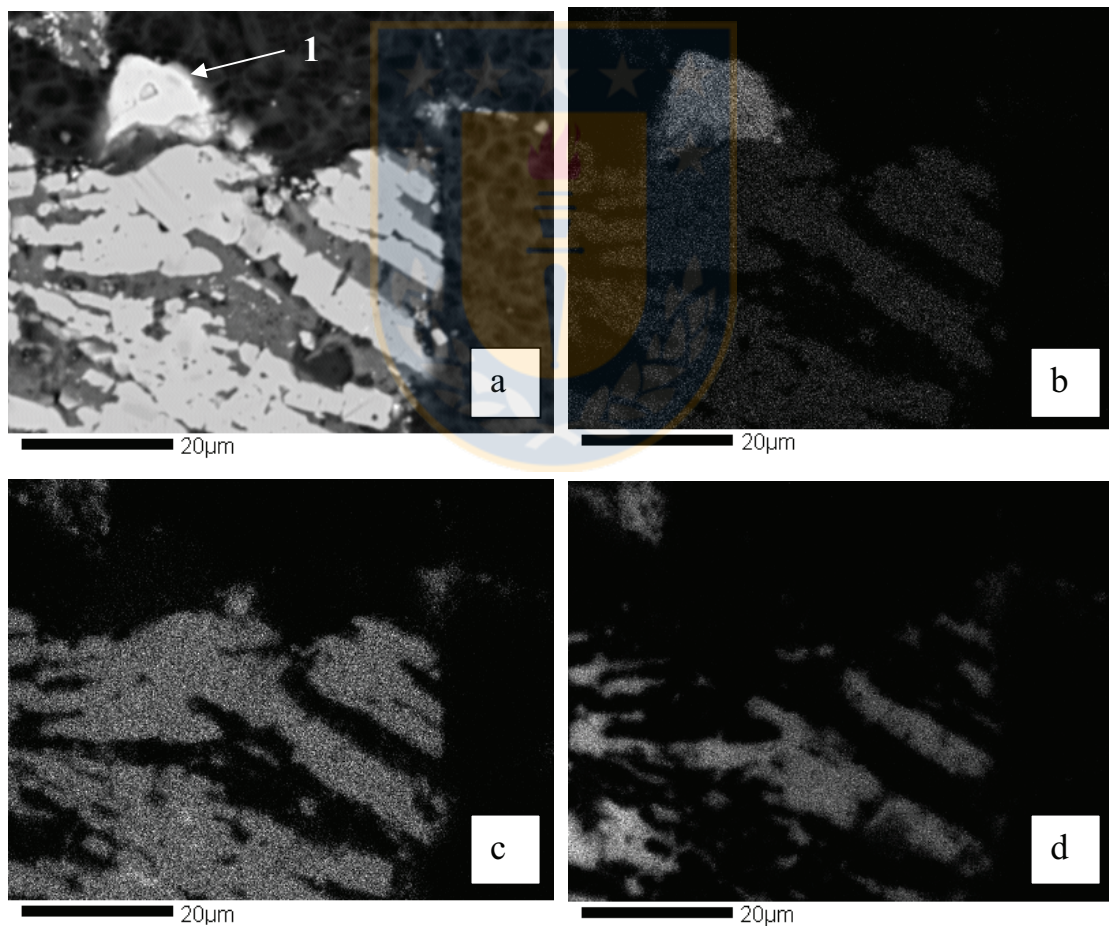


Figura 2.6. a: Imagen composicional BEI. b: Imagen de rayos X de cobre $K\alpha$.
c: Imagen de rayos X de hierro $K\alpha$. d: Imagen de rayos X de silicio $K\alpha$.

En la Figura 2.7. se observa una partícula de $\pm 130 \mu\text{m}$ de largo en donde la plata está disuelta en una fase de sulfuro de cobre, pero su distribución no es homogénea. En la fase clara (fase 1) mediante análisis EDS se detectó mayor concentración de Ag que en la fase oscura (fase 2).

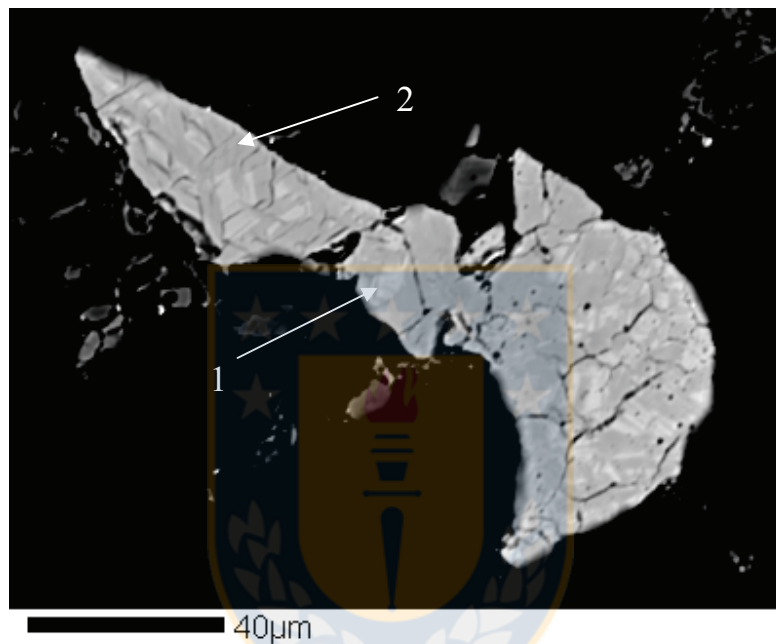


Figura 2.7. Imagen composicional BEI. 1: fase clara, Cu y S como fases mayoritarias, Ag como trazas. 2: fase oscura, Cu y S como fases mayoritarias, Ag como trazas.

En la micrografía **a** de la Figura 2.8. se observa la imagen BEI de una partícula de $\pm 14 \mu\text{m}$ de largo (10 veces más pequeña que la anterior) con una concentración de plata cercana al 50%. En la micrografía **b** se muestra la imagen de rayos X para la plata.

Por medio del análisis cuantitativo (Anexo 7) se observó que toda la plata se encuentra disuelta en una fase Cu – S con una concentración que varía desde 1 hasta 50 %, como se observó en las figuras 2.7. y 2.8.

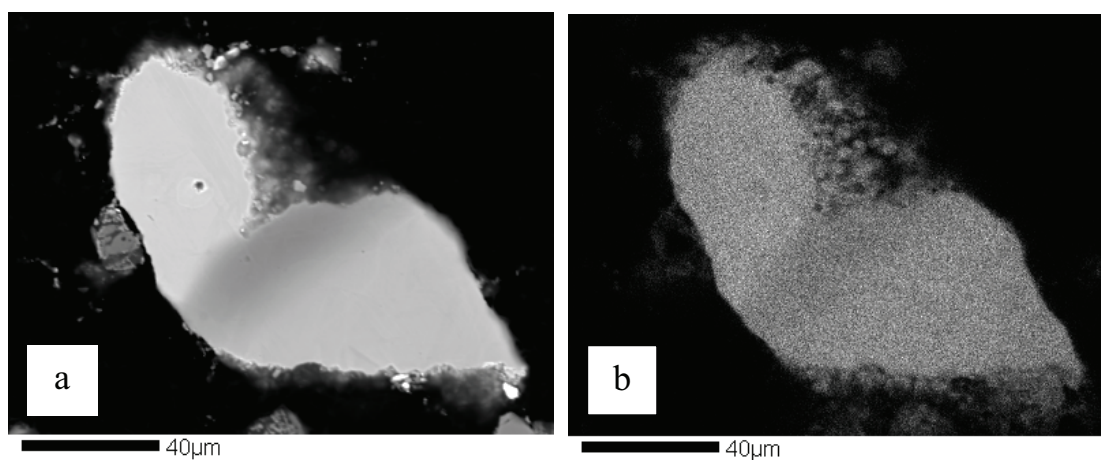


Figura 2.8. a: Imagen composicional BEI de Cu, S y Ag. b: Imagen de rayos X de plata $K\alpha$.

En la micrografía **a** de la Figura 2.9. se observa que el oro (fase 1), está rodeado por partículas de ferrita cúprica (fase 2). Las fotomicrografías **b**, **c** y **d** muestran las imágenes de rayos X para cobre, hierro y oxígeno, respectivamente, donde se confirma que todas las partículas alrededor del oro son de ferrita cúprica.

A diferencia de la plata, el oro se encontró presente con una granulometría muy fina, como se puede observar en la micrografía **a** de la Figura 2.10, donde el grano de oro tiene un tamaño de $2.1 \times 1.7 \mu\text{m}$. La micrografía **b** muestra la imagen de rayos X para el Au. El oro que se encontró en el residuo estaba en forma de eléctrum, (aleación oro – plata).

La Tabla 2.6. entrega un análisis cuantitativo de la ferrita, y confirma que las partículas que rodean al grano de oro son ferrita cúprica.

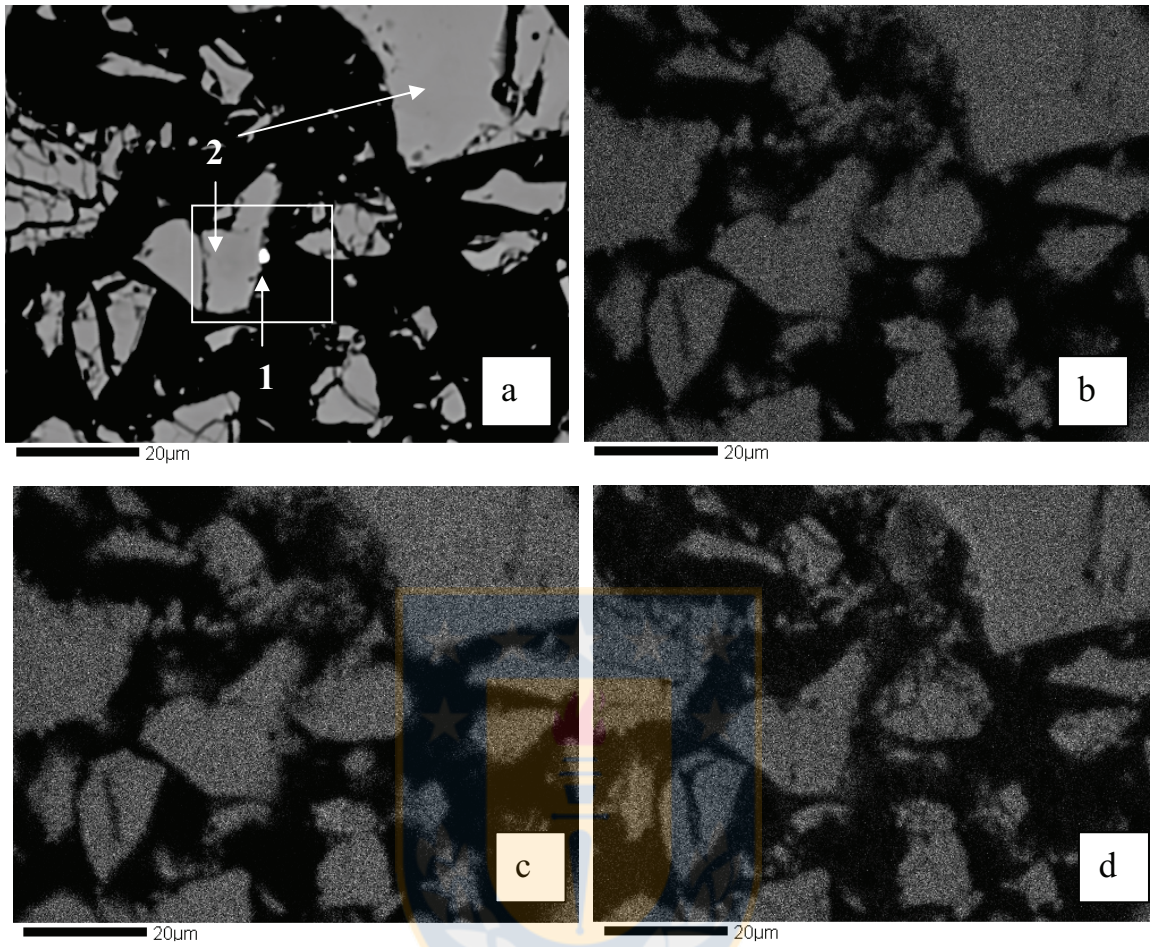


Figura 2.9. a: Imagen composicional BEI. 1. Au con trazas de Ag. 2. Ferrita cúprica.
 Recuadro: parte que se analiza en la Figura 2.10. b: Imagen de rayos X de cobre $K\alpha$.
 c: Imagen de rayos X de hierro $K\alpha$. d: Imagen de rayos X de oxígeno $K\alpha$.

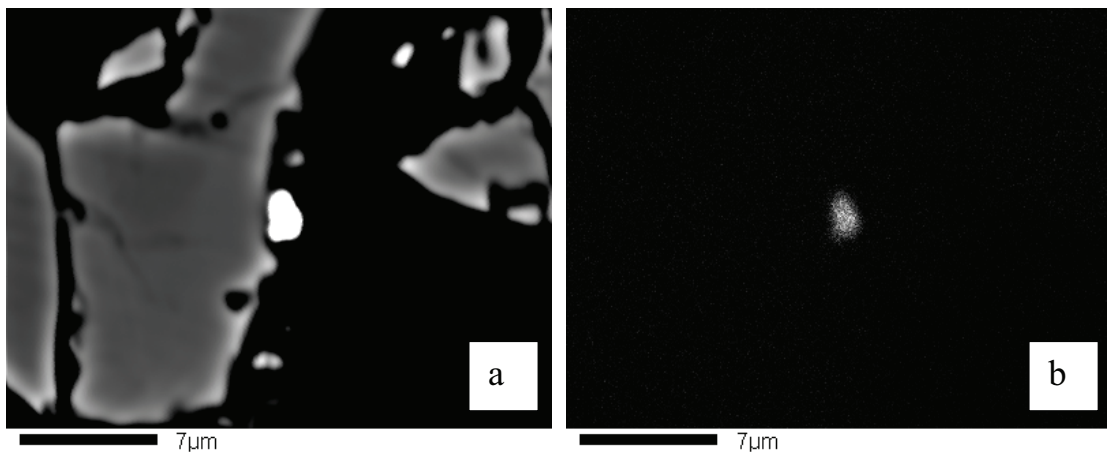


Figura 2.10. a: Imagen composicional BEI b: Imagen de rayos X de oro $K\alpha$

Tabla 2.3. Análisis cuantitativo de los granos de la Figura 2.9 (micrografía **a**, fase **2**).

Fases Fe – Cu – O	% en Peso
Cu	24.32
Fe	48.36
O	<u>27.41</u>
Total:	100.09
% en Atómico	
Cu	0.905
Fe	2.046
O	<u>4.049</u>
Total:	7.00
Fase = CuFe_2O_4	

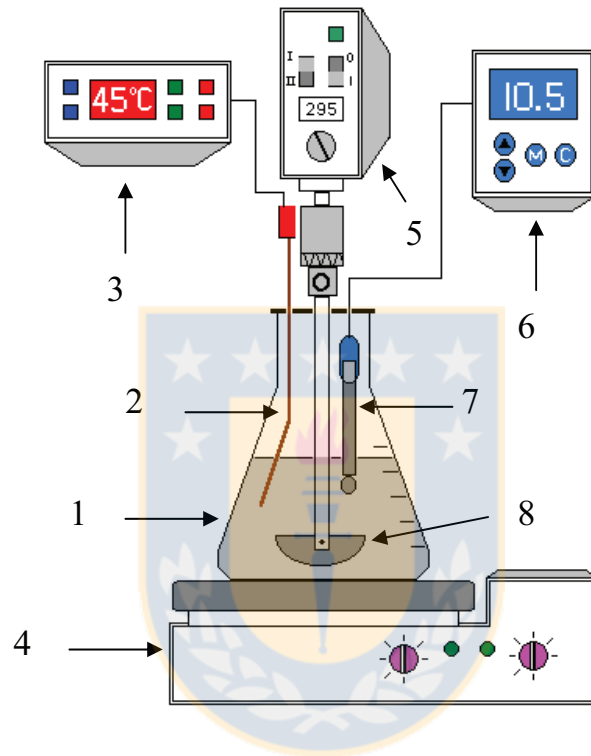
Las tablas de análisis cuantitativo hechos a otros granos del residuo final se observan en el Anexo 7.

Por otra parte el valor promedio de la densidad del residuo efectuado en el Laboratorio de Piro-hidrometalurgia mediante el principio de Arquímedes fue de **3.63 g/cm³**.

2.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

2.3.1. EQUIPOS

El esquema del equipo usado en la cianuración se observa en la Figura 2.3. El equipo comprendía lo siguiente: un frasco Erlenmeyer Pyrex (1); termocupla tipo K (2) conectada a un registrador de temperatura Siskon International, Inc. (3) de 8 canales; plancha calefactora Nuova Thermoline (4); motor para agitación Ika Labortechnik (5); medidor de pH VWR Scientific modelo 8005 (6) y su electrodo respectivo (7) y agitadores de vidrio con paletas de teflón (8).



1. Reactor 2. Termocupla. 3. Registrador de temperatura.
 4. plancha calefactora. 5. Motor para agitación. 6. pH metro.
 7. Electrodo. 8. Agitador y paletas de teflón.

Figura 2.11. Diagrama esquemático del equipo experimental de cianuración.

Los reactivos utilizados en la preparación de las soluciones fueron tipo analítico marca Merck: cianuro de potasio (KCN) de 97 %, nitrato de plata ($AgNO_3$) de 99 % e hidróxido de sodio ($NaOH$) de 98 % de pureza. Siempre se utilizó agua destilada para todas las pruebas realizadas.

Se prepararon varias soluciones stock que contenían: KCN con una concentración 1, 10 y 25 g/L (0.015; 0.15 y 0.38 M, respectivamente); $NaOH$ con una concentración 20 g/L (0.5 M), y $AgNO_3$ con una concentración 0.54 g/l (0.003 M).

2.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Cada prueba se realizaba de la siguiente manera: una masa de residuo seca era depositada en un reactor Erlenmeyer. Se agregaba cierto volumen de agua dependiendo de la concentración de cianuro con que se iba a trabajar y se colocaba el reactor sobre la plancha calefactora, conectando la termocupla y el agitador. Se le adicionaba a esta suspensión un determinado peso de hidróxido de sodio y empezaba a mezclar y calentar hasta que la solución alcanzaba el pH establecido para la prueba (pH mínimo 10). Cuando la solución alcanzaba la temperatura de trabajo determinada, se agregaba el volumen de solución de cianuro establecido para la prueba. El reactor se mantenía abierto al ambiente.

Durante la lixiviación se corregía la solución con respecto al pH y concentración de cianuro. El pH se corregía agregando solución de $NaOH$ hasta alcanzar el pH definido para la prueba. La concentración de cianuro libre se determinaba por titulación con nitrato de plata^[7] y corregía la concentración específica para la prueba adicionando el cianuro consumido en ese tiempo, para mantener una concentración constante durante toda la prueba.

Al finalizar el tiempo establecido para la prueba, se medía el pH, la concentración de cianuro y la temperatura, luego se limpiaban la termocupla y el agitador con agua destilada; la

suspensión se filtraba y el queque se lavaba con agua destilada. Finalmente se medía la solución recuperada.

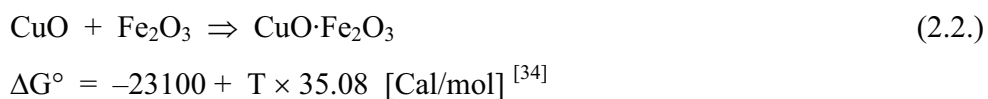
El residuo sólido filtrado se secaba en un horno a 80 °C durante 48 horas, para luego pesarlo. La solución de lixiviación recuperada se etiquetaba y guardaba en dos recipientes de plástico de 125 ml como muestra y contramuestra, para analizar por espectrometría de adsorción atómica (AAS) por oro, plata y cobre.

Las variables que se consideraron relevantes en el proceso de cianuración fueron: (I) tiempo de lixiviación, (II) temperatura de trabajo, (III) pH de la solución y (IV) concentración de cianuro.

Todas las pruebas se realizaron con el reactor abierto debido a que el suministro de oxígeno, necesario para la cianuración, lo aportaba el aire del medio ambiente.

Del análisis reportado por las soluciones se obtenía la cantidad de metal de interés extraído, luego se graficaban los datos para su posterior análisis.

Adicionalmente a las pruebas de cianuración descritas anteriormente, se preparó ferrita cúprica pura según la siguiente reacción ^[33]:



Una muestra de esta ferrita cúprica preparada anteriormente se dopó con oro y plata. Todo esto con el fin de observar el comportamiento tanto de la ferrita cúprica pura como dopada en soluciones de cianuro alcalinas. La metodología de fabricación de estos materiales se muestra en el Anexo 8.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo se observan y analizan los datos recopilados al cianurar el residuo ferrítico final de oro y plata compuesto principalmente de ferrita cúprica, fayalita, hematita y magnetita. En la Tabla 3.1. se muestra el rango de trabajo en el que se realizaron las pruebas de cianuración.

Tabla 3.1. Condiciones de trabajo para la cianuración del residuo final.

Variable	Rango de Trabajo
PH de la solución	Desde 10 a 11.
Concentración de KCN	Desde 0.06 a 4 gpL.
Temperatura de Lixiviación	Desde 25 a 75 °C.
Tiempo de Lixiviación	Desde 1.5 a 96 horas.
Relación sólido – líquido	1:5 (20 % sólidos)
Agitación	300 r.p.m.

Los datos experimentales utilizados para la elaboración de las figuras se presentan en el Anexo 9. El residuo empleado tenía un promedio de oro de 38.5 g/Ton y de plata 1085g/Ton (ver Tabla 2.2) y fueron lixiviados con solución de cianuro de potasio alcalina de acuerdo con la ecuación 1.7.

3.1. INFLUENCIA DEL PH DE LA SOLUCIÓN

En las Figuras 3.1 y 3.2 se observa la influencia del pH en la extracción del oro. Se puede observar que la extracción del oro pasa por un máximo en función del pH. La mejor extracción del metal precioso se obtiene a pH cercano a 10.5. La baja extracción de oro a pH menor a este valor puede ser debida a la hidrólisis del cianuro de potasio, el cual se descompone en ácido cianhídrico e hidroxilo (Ecuación 1.2). Este ácido no disuelve oro y además la reacción de hidrólisis se ve favorecida a medida que disminuye el pH del medio. La disminución en la extracción del oro a pH mayor a 10.5 puede ser debida a que se favorecen las condiciones de cianuración de otros iones presentes en el residuo, (Figuras 1.7 y 1.9) y el cianuro disponible para la lixiviación, en lugar de disolver oro, disuelve otros metales presentes en la muestra, como por ejemplo cobre.

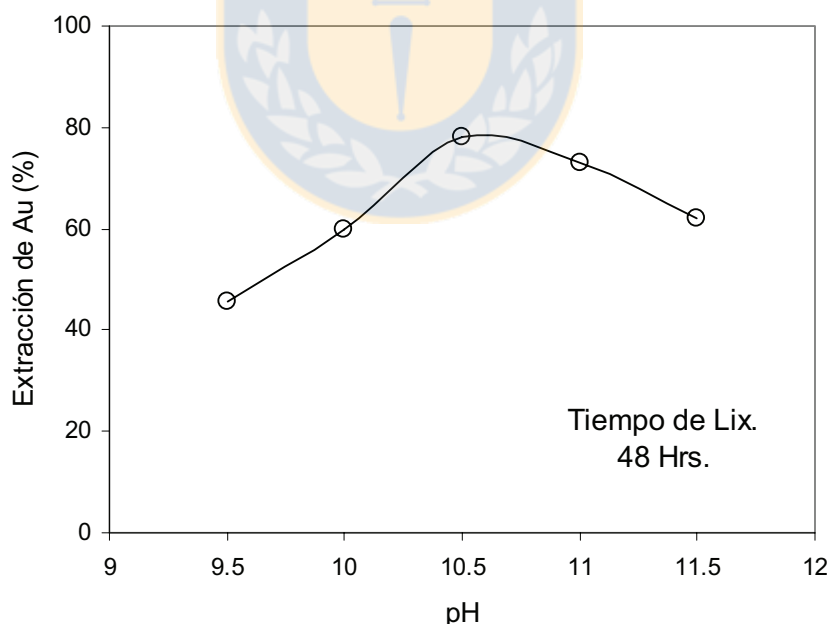


Figura 3.1. Extracción de oro en función del pH, para un tiempo de lixiviación de **48 h.**, a temperatura de **25 °C** en una solución **0.06 g/L** de KCN (9.2×10^{-4} M).

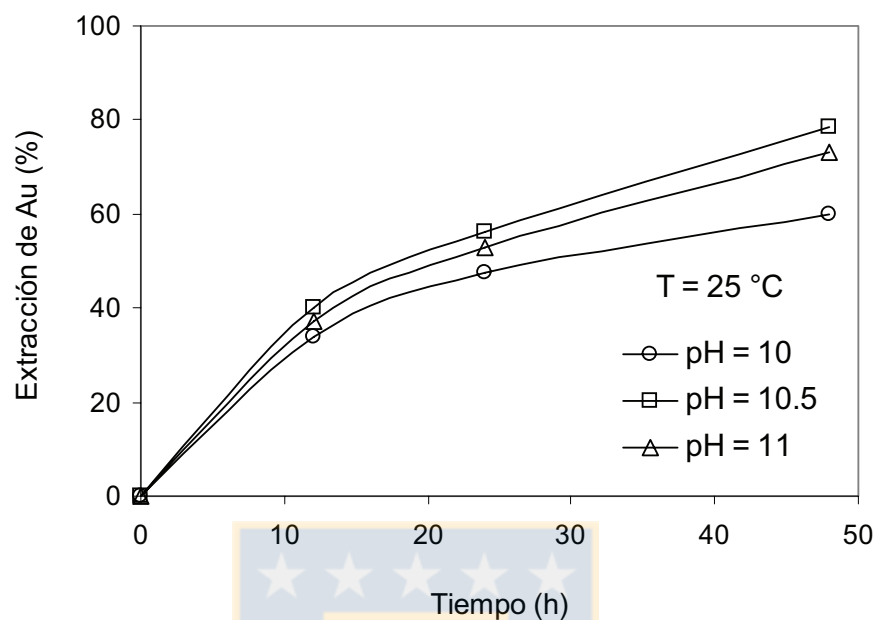


Figura 3.2. Extracción de oro en función del tiempo de lixiviación, para tres diferentes pHs, a temperatura de **25 °C** y una solución con **0.06** gpL de KCN (9.2×10^{-4} M).

El diagrama $Eh - pH$ para el sistema oro – cianuro (Figura 1.4) indica que la fuerza impulsora electroquímica para la disolución, es decir, la diferencia de potencial entre las líneas que representan las reacciones de oxidación del oro y la reducción del oxígeno, es maximizado a valores de pH sobre 9.4, lo cual está de acuerdo con las pruebas realizadas. Además, al trabajar sobre este valor de pH se previene la pérdida excesiva de cianuro por hidrólisis.

En las dos figuras anteriores se observa que a pH de 10.5 se obtiene una máxima extracción de oro. Este valor de pH se repite para las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5, aunque en estas pruebas se incrementó la temperatura.

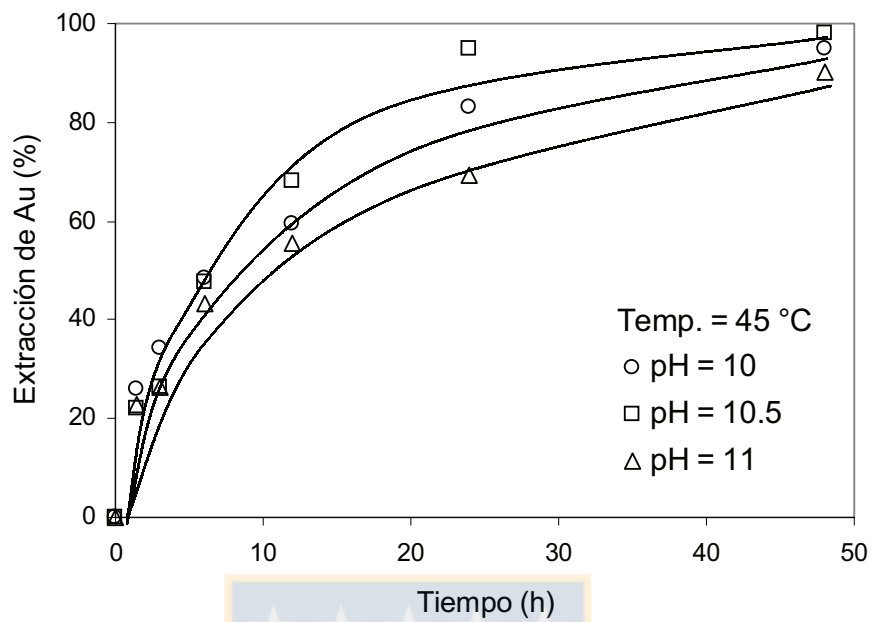


Figura 3.3. Extracción de oro en función del tiempo de lixiviación, para tres diferentes pHs, a temperatura de 45 °C y una solución con 0.06 gpL de KCN (9.2×10^{-4} M).

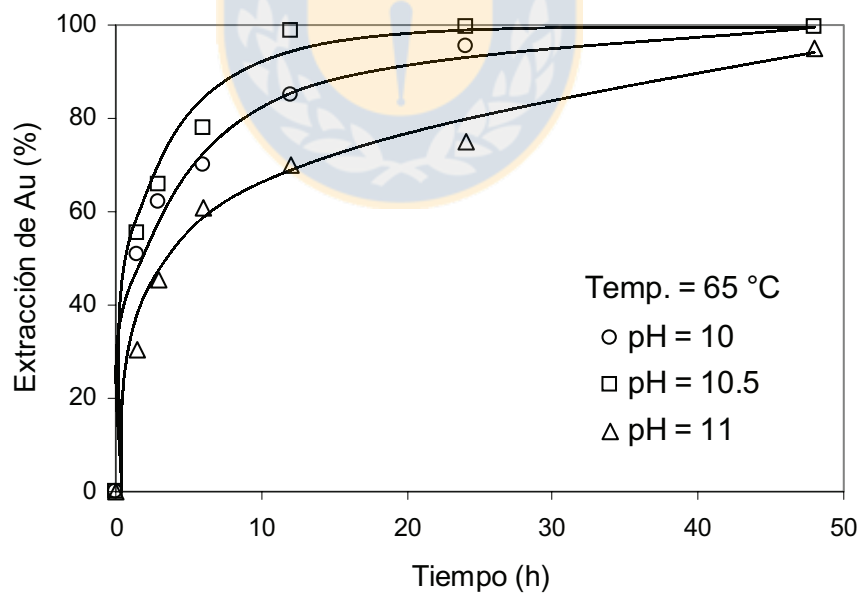


Figura 3.4. Extracción de oro en función del tiempo de lixiviación, para tres diferentes pHs, a temperatura de 65 °C y una solución con 0.06 gpL de KCN (9.2×10^{-4} M).

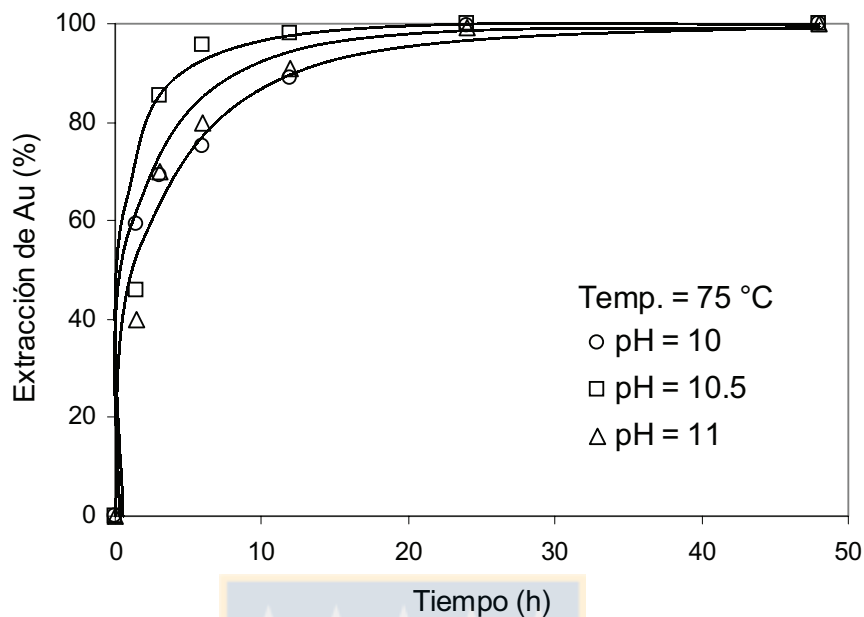


Figura 3.5. Extracción de oro en función del tiempo de lixiviación, para tres diferentes pHs, a temperatura de **75 °C** y una solución con **0.06 gpL** de KCN (9.2×10^{-4} M).

Las pruebas realizadas con una concentración de cianuro de 0.06 gpL entregaron extracciones muy bajas y erráticas para la plata y el cobre, como se puede observar en el Anexo 9. Debido a esto, la influencia del pH solamente se analizó para la extracción del oro.

3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA PARA BAJAS CONCENTRACIONES DE KCN

El efecto de la temperatura sobre la cianuración a bajas concentraciones de KCN y pH de 10.5 se muestra en las Figuras 3.6 y 3.7. Se observa el efecto beneficioso de trabajar con temperatura superiores a 25 °C a pH 10.5, pues se obtienen extracciones de oro sobre 95 % para 24 h. a 45 °C, sobre 95 % para 12 h. a 65 °C y sobre 95 % con tan sólo 6 horas al cianurar a una temperatura de 75 °C, comparado con un tiempo sobre 80 horas para 25 °C.

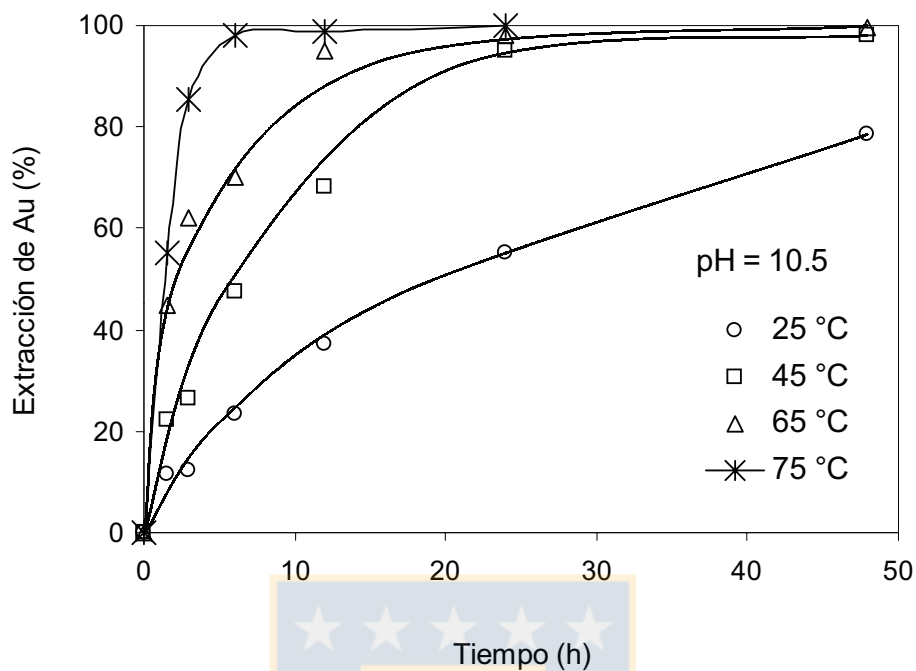


Figura 3.6. Extracción de oro en función del tiempo de lixiviación, para cuatro temperaturas diferentes, a pH de **10.5** y con **0.06** gpL de KCN (9.2×10^{-4} M).

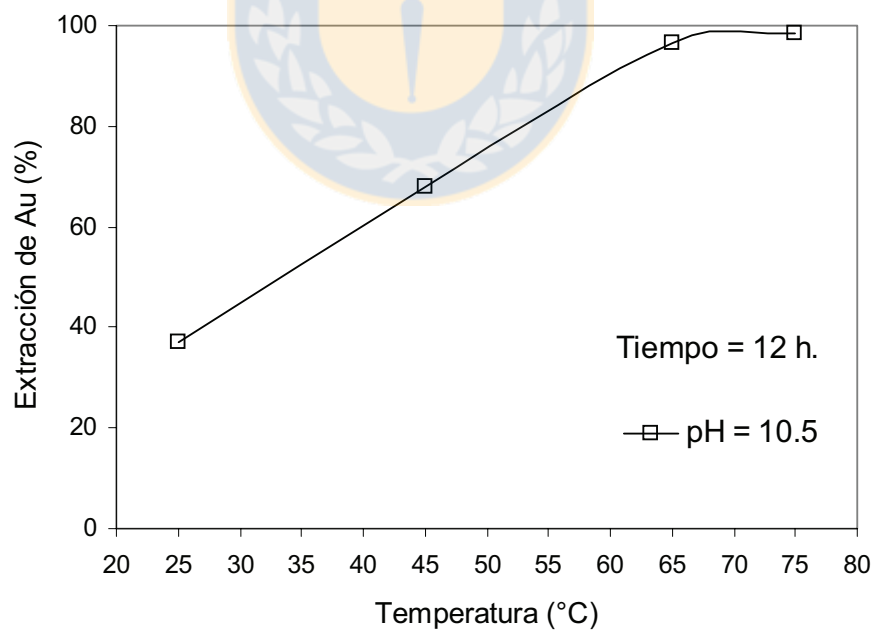
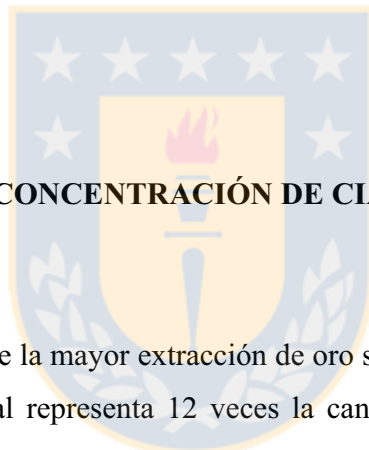


Figura 3.7. Extracción de oro en función de la temperatura, para pH **10.5**, **12** h. de lixiviación y con **0.06** gpL de KCN (9.2×10^{-4} M).

Teóricamente, con el aumento en la temperatura de un sistema de lixiviación se espera incrementar la actividad y las velocidades de difusión de las especies reactivas, así, incrementando la velocidad de disolución de los metales nobles. Como se observó en las anteriores figuras, las pruebas realizadas concuerdan con la teoría.

En la práctica el uso de soluciones calientes para la extracción de metales nobles desde un mineral tiene desventajas debido al costo del calentamiento de la pulpa, el incremento en la descomposición del cianuro debido al calor y el consumo adicional de cianuro debido a las reacciones entre cianicidas que posee el mineral tales como sulfuros de cobre, hierro, etc. Sin embargo, temperaturas altas han sido aplicadas para la lixiviación de materiales de alto grado (concentrados gravimétricos), como por ejemplo en la mina Paradise Peak, en Gabbs, Nevada, USA ^[16].



3.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CIANURO

En la Figura 3.8 se observa que la mayor extracción de oro se obtuvo para una concentración de *KCN* de 0.06 gpL, la cual representa 12 veces la cantidad estequiométrica requerida, concentración a la cual se lixivió el 95 % del oro presente en el residuo. El aumento en la concentración de cianuro de potasio resultó en una disminución en la recuperación del oro, ya que la extracción decreció desde 95 % para 0.06 gpL hasta 66 % para 1.2 gpL de *KCN*.

Al comparar las Figuras 3.8 y 3.9, se observa que el aumento en la concentración de reactivo a pH 11 tiene un efecto menor en la extracción de oro que a pH 10.5, ya que a pH de 11 se observa una disminución en la extracción de oro desde 69 % hasta 60 % (Figura 3.9).

En la Figura 3.9 se muestra también que la mejor concentración de *KCN* encontrada para la lixiviación de la plata fue 2.4 gpL. Esta concentración es 122 veces más alta que la estequiométrica (suponiendo estado metálico), valor al cual se obtuvo una extracción de

56 % de plata. También se puede observar que existe una relación directa entre la extracción de la plata y la concentración de *KCN* hasta un valor de 2.4 gpL, por sobre el cual, se mantiene constante la extracción de plata (56.41 % para 2.4 gpL y 55.43 % para 4 gpL de *KCN*). Esto indicaría que la plata está formando algún tipo de compuesto parcialmente insoluble frente al cianuro. Lo anterior se confirmó con las pruebas de microsonda, pues en todas las partículas donde se encontró plata, ésta siempre estaba disuelta en una matriz de Cu-S en cantidades que oscilaban entre 1 y 50 %, como se puede observar en el Anexo 7.

Con respecto a la disolución del cobre, se observa que a mayor concentración de *KCN*, hay un pequeño aumento en la disolución de cobre. Por ejemplo se observa en la Figura 3.9, que para 0.06 gpL de *KCN* se obtiene una extracción del 0.16 % en tanto que para 4 gpL de *KCN* (valor demasiado alto para el proceso de cianuración) se obtiene una extracción de solo 7.1 %. A diferencia del oro y plata, no se aprecia una concentración óptima para la disolución del cobre.

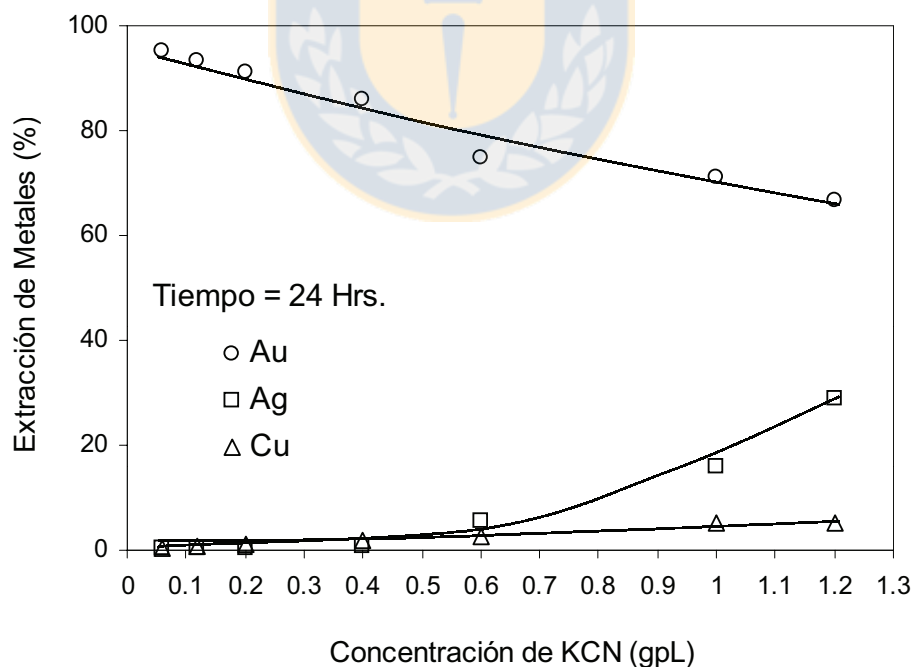


Figura 3.8. Extracción de metales en función de la concentración de *KCN*, a pH **10.5**, temperatura de **45 °C** y **12** horas de lixiviación.

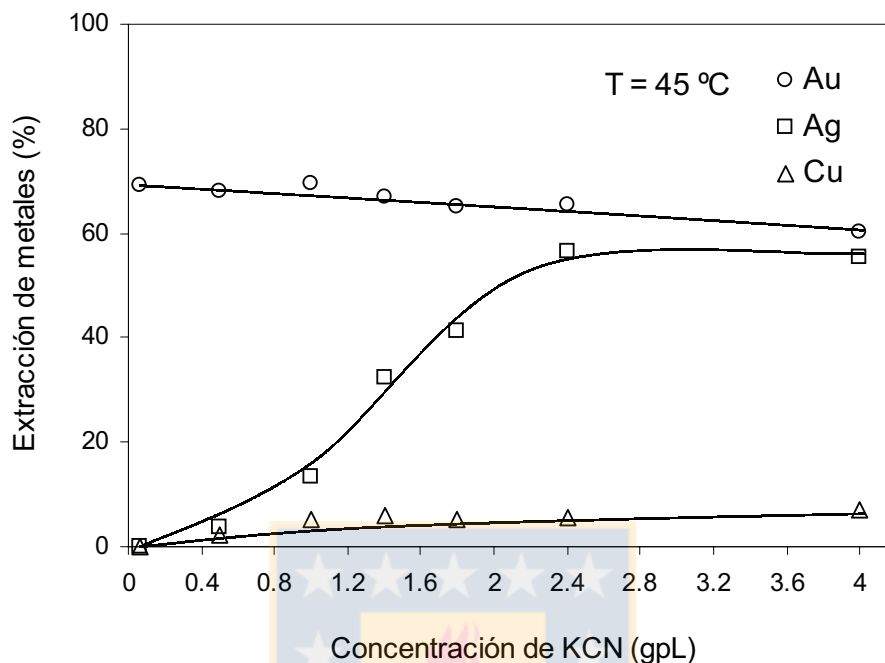


Figura 3.9. Extracción de metales en función de la concentración de KCN, a pH 11, temperatura de 45 °C y 12 horas de lixiviación.

En las Figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se observa que incluso con tiempos de lixiviación largos (96 horas) y temperatura de 45 °C, el aumento de la extracción de plata y cobre es proporcional a la concentración de KCN, pero actúa negativamente en la disolución del oro. Con respecto a este último metal, la máxima disolución alcanzada con 0.06 gpL de KCN fue cercano a 100 %, para una solución con 1.2 gpL de KCN, la extracción de oro alcanzó un valor de tan solo 85 %.

Con respecto a la plata y el cobre, la máxima disolución alcanzada en 96 h de lixiviación con 0.06 gpL de KCN fue 0.72 % para la plata y 0.87 % para el cobre. Para una solución con 1.2 gpL de KCN, la extracción se incrementó a valores de 50 % para la plata y 5.5 % para el cobre.

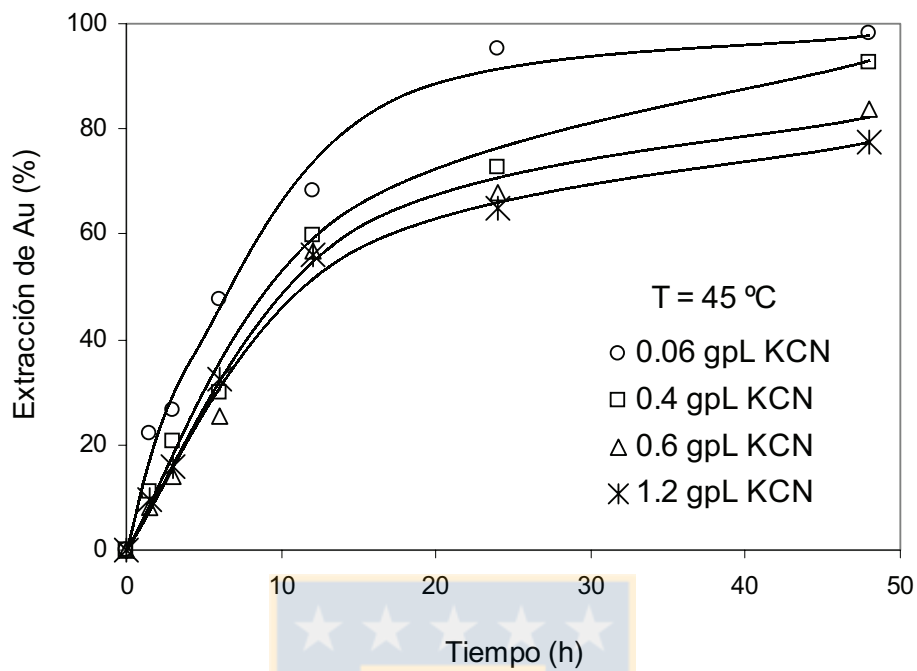


Figura 3.10. Extracción de oro en función del tiempo, para cuatro concentraciones diferentes de KCN, a temperatura de 45 °C y pH entre 10.5 y 11.

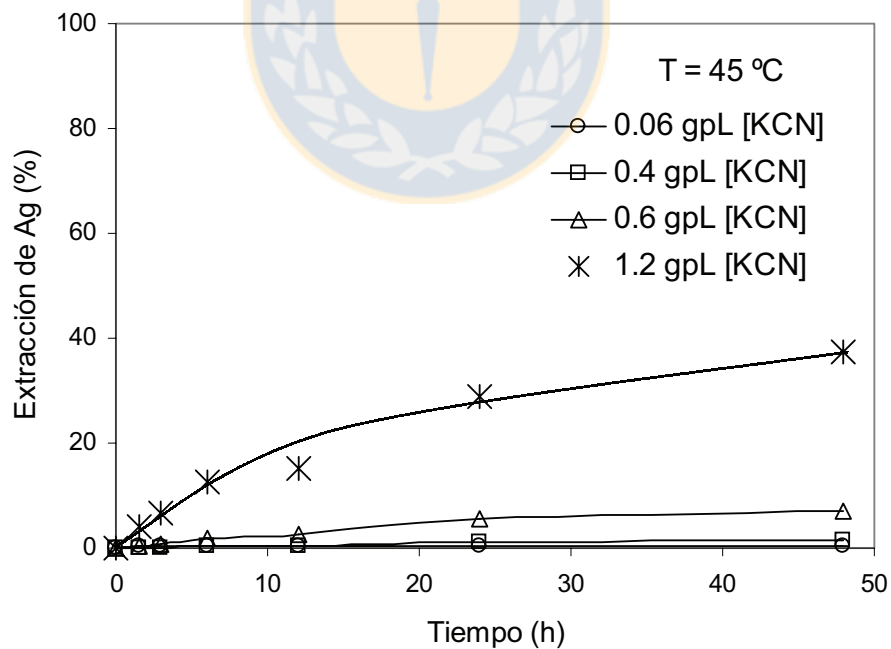


Figura 3.11. Extracción de plata en función del tiempo, para cuatro concentraciones diferentes de KCN, a temperatura de 45 °C y pH entre 10.5 y 11.

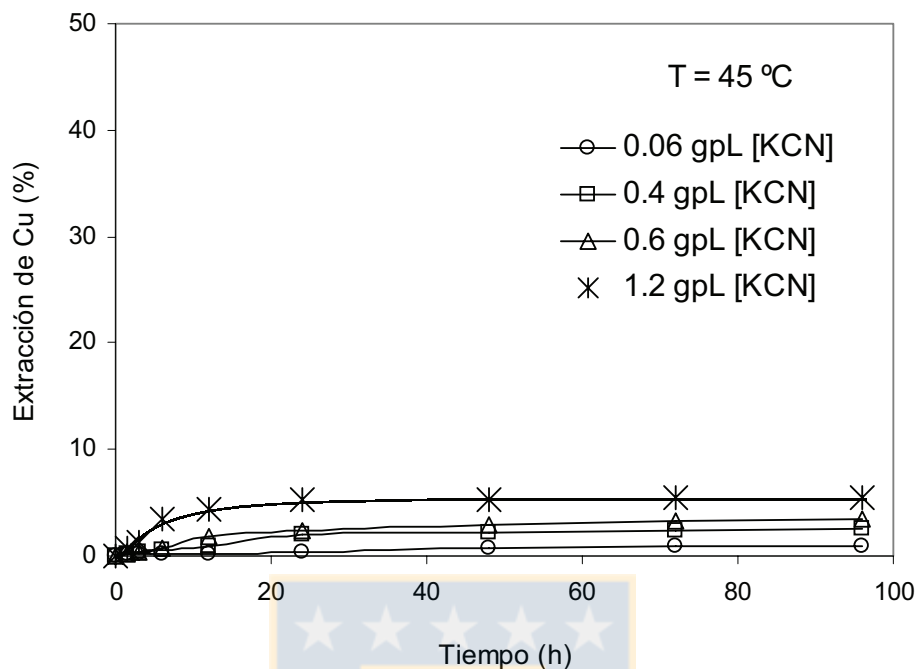


Figura 3.12. Extracción de cobre en función del tiempo, para cuatro concentraciones diferentes de KCN, a temperatura de 45 °C y pH entre 10.5 y 11.

3.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA PARA ALTAS CONCENTRACIONES DE KCN

Las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 muestran la influencia de la temperatura para una alta concentración de KCN (1.2 gpL). En la Figura 3.13 se observa que el aumento de la temperatura no influye en la extracción de oro tan marcadamente como influye la concentración de cianuro en ella, presentando en 48 h. de lixiviación una extracción de 73 % para 25 °C, 77 % para 45 °C y 80 % para 65 °C, valores menores en comparación de los obtenidos para 0.06 gpL de KCN donde se obtuvo 78 % a 25 °C y 100 % a 45 y 65 °C, para los mismos tiempos de lixiviación.

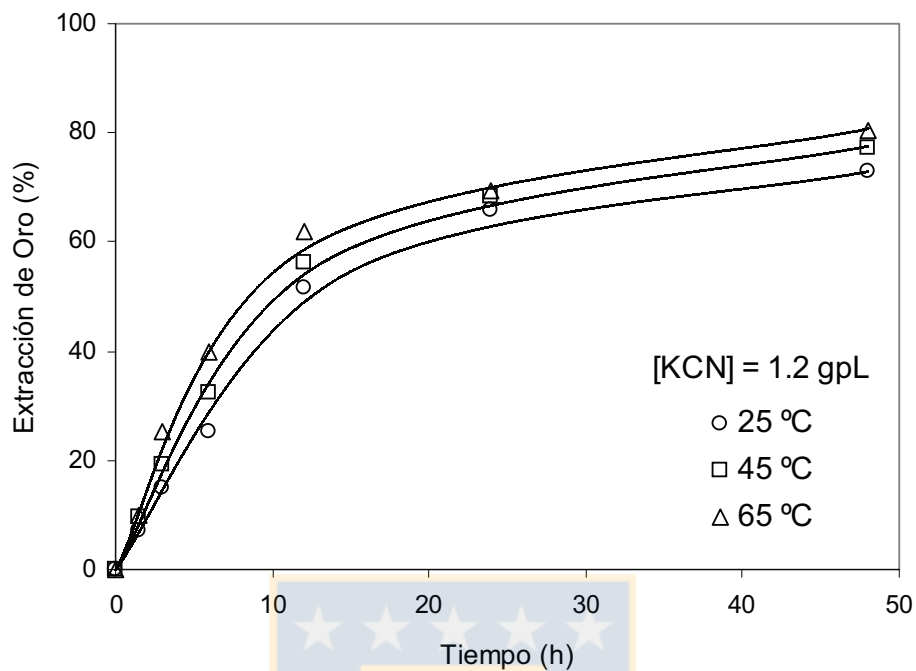


Figura 3.13. Extracción de oro en función del tiempo, para una solución con **1.2 gpL** de KCN (0.018 M), tres temperaturas y pH entre **10.5** y **11**.

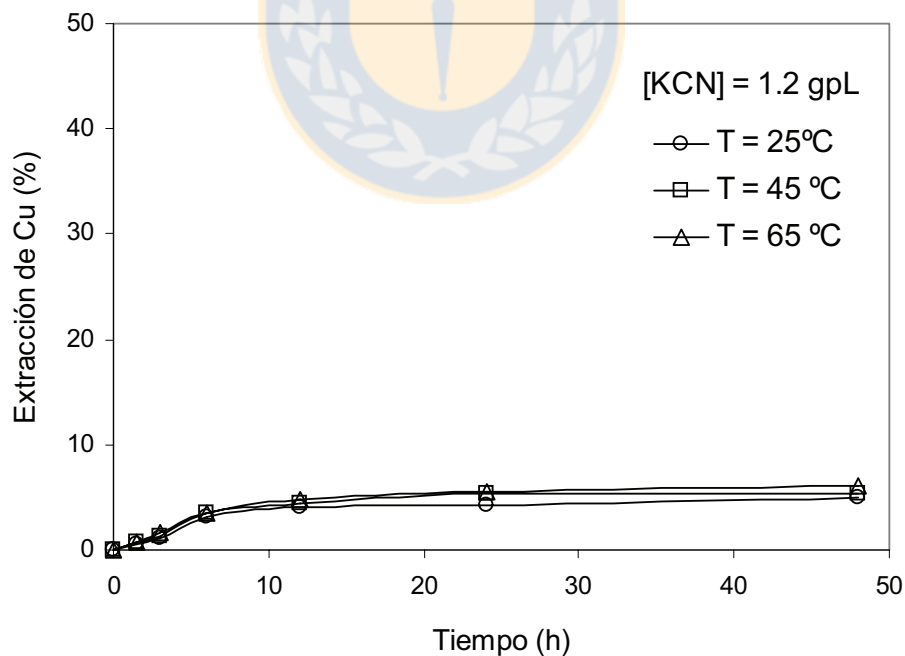
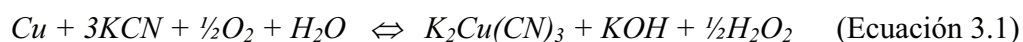


Figura 3.14. Extracción de cobre en función del tiempo, a tres diferentes temperaturas, para una concentración de KCN de **1.2 gpL** (0.018 M), y pH entre **10.5** y **11**.

Al igual que el oro, en la Figura 3.14 se muestra la influencia marginal que ejerce la temperatura del sistema en la disolución del cobre con extracciones de 1.77, 1.87 y 2.49 %, para 25, 45 y 65 °C, respectivamente. Es importante destacar que las extracciones alcanzadas para el cobre se encuentran en un rango de disolución muy inferior con respecto a los trabajos reportados en la literatura.

Como se observa en las Figuras 3.15 y 3.16, el aumento en la temperatura produce una disminución en la extracción de plata. Como se reporta en la teoría; un aumento de la temperatura produce un aumento en la actividad y velocidad de difusión de los diferentes iones, pero al mismo tiempo disminuye el contenido de oxígeno que es necesario para la cianuración, de tal forma que la disminución de la extracción de plata con el aumento de la temperatura podría deberse a dos factores: el agotamiento de oxígeno en el sistema y el aumento en la reactividad del *KCN*.

Con respecto al agotamiento del oxígeno disponible para la lixiviación de la plata, si este mecanismo fuera efectivo, el cobre que también necesita para su disolución el oxígeno, tendría igual comportamiento, pero no lo tiene. Para confirmar lo anterior se entrega el siguiente ejemplo: un análisis de iones en solución para una concentración de 4 gpL de *KCN* es: *Au* = 1.42 [mg/L], *Ag* = 36.85 [mg/L] y *Cu* = 461 [mg/L]. Para que esta cantidad de cobre forme el complejo $K_2Cu(CN)_3$, (suponiendo la disolución con la estequiometría presentada en la reacción 3.1), se requeriría un consumo de oxígeno de 116.07 mg/L, mientras que para la disolución total de la plata (supuestamente en estado metálico) sólo se necesitan 32 mg/L de O_2 .



Con respecto al segundo factor, es posible que el aumento en la temperatura aumente la reactividad del *KCN* y la propiedad de selectividad para con los metales nobles que posee el ion CN^- desaparezca, y en lugar que se lixivie la plata (o el compuesto que esté formando)

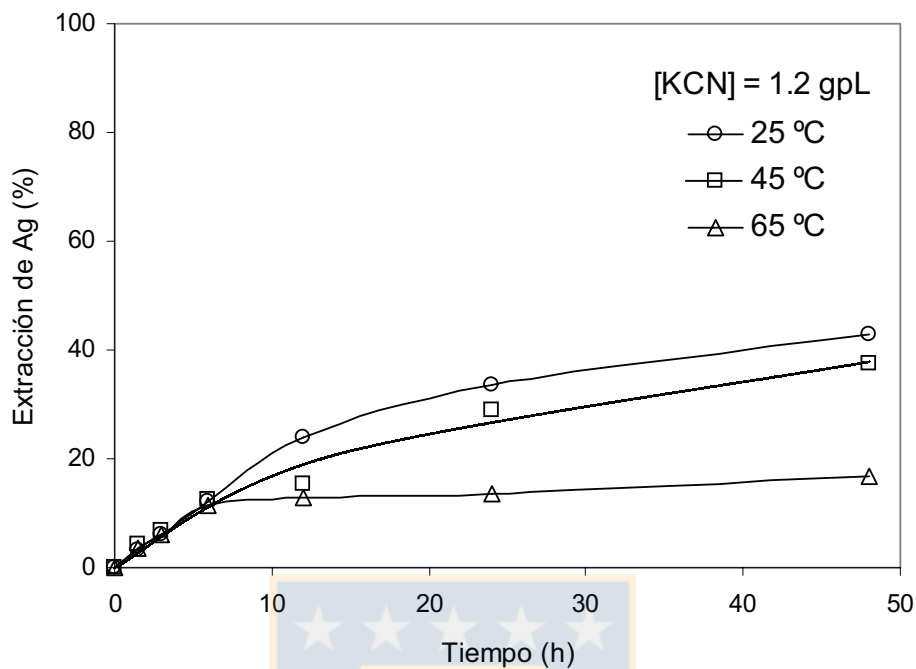


Figura 3.15. Extracción de plata en función del tiempo, para tres diferentes temperaturas, en una solución con KCN de **1.2 gpL** (0.018 M) y pH entre **10.5** y **11**.

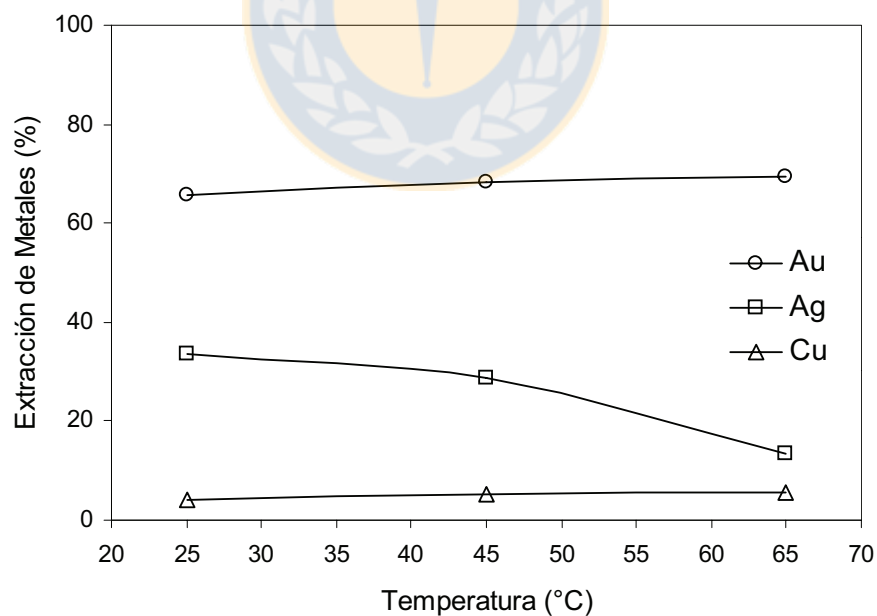


Figura 3.16. Extracción de metales en función de la temperatura, por un tiempo de **24 h**. en una solución con **1.2 gpL** de KCN (0.018 M), y pH entre **10.5** y **11**.

se lixivien otras especies de cobre o hierro, las cuales tiene en gran proporción la muestra (10.6 % de Cu y 37 % de Fe). Para respaldar lo anterior se esperaría un aumento en la extracción del cobre, sin embargo como se observa en la Figura 3.16 la extracción de cobre aumenta solo marginalmente desde 4.16 % a 25 °C hasta 5.47 % a 65 °C. Puede que un aumento en 1.31 % no signifique mucho, pero este valor en las soluciones que se trabajaron fue de 106.4 mg/L del ion Cu^+ , mientras que para la plata la disminución en la extracción fue del 20 %, equivalente a menos de la cuarta parte, es decir, 24.89 mg/L del ion Ag^+ .

Las pruebas para determinar la influencia de la temperatura a altas concentraciones de cianuro se realizaron empleando una solución con 1.2 gpL de *KCN*. No se analizó la influencia de la temperatura a mayor concentración de *KCN* ya que a temperaturas sobre 25 °C el equipo de lixiviación generaba una importante emisión de gases de cianuro, los cuales son altamente tóxicos, por lo que las concentraciones de este compuesto deben mantenerse tan bajas como sea posible.

Si se compara el comportamiento de los dos metales nobles en estudio, se puede notar que nunca se alcanzó a una extracción del 100 % para la plata, como si sucede con el oro. Esto puede deberse a dos factores: la formación de películas sobre la superficie del metal, y la existencia de una ferrita de plata formada durante la tostación.

El efecto retardante del ion sulfuro, además del consumo de oxígeno y cianuro libre desde la solución, se refiere al fenómeno de formación de una película sobre la superficie del metal que se está disolviendo. Al estar la plata y el azufre en la misma partícula, puede generarse la formación de una capa de sulfuro argentoso sobre la superficie del metal noble. La literatura reporta que una cantidad de 0.5 ppm es suficiente para que el ion sulfuro retarde la disolución ^[29].

Para evidenciar el segundo posible factor, la existencia de una ferrita de plata formada durante la tostación y reportada en la bibliografía ^[12], se realizó un conjunto de pruebas para verificar la existencia de este compuesto en el residuo. Estas pruebas consistieron en la tostación de mezclas equimolares de AgNO_3 y Fe_2O_3 compactadas en briquetas, con el

objetivo de obtener un compuesto con la fórmula $Ag_2O \cdot Fe_2O_3$. Las pruebas realizadas se observan en el Anexo 10. Las briquetas fabricadas se analizaron por DRX, en embargo no se detectó la presencia de ferrita de plata, la cual también es reportada tanto en las tarjetas ASTM como en la literatura [35, 36, 37, 38].

3.5. CONSUMO DE CIANURO

En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestran dos consumos típicos de cianuro, junto con la extracción de los tres metales de interés en función del tiempo de lixiviación, para una concentración baja y otra alta de cianuro de potasio (0.06 y 1.2 gpL de KCN). En la Figura 3.17 se observa que la extracción virtualmente completa de oro se alcanza a las 24 horas de lixiviación. La cantidad de cianuro consumido hasta ese tiempo es cerca del 70 % del cianuro total consumido durante toda la prueba, que fue 1.49 Kg/Ton. La disolución de los otros metales llegó a valores de 0.55 % para la plata y 0.69 % para el cobre.

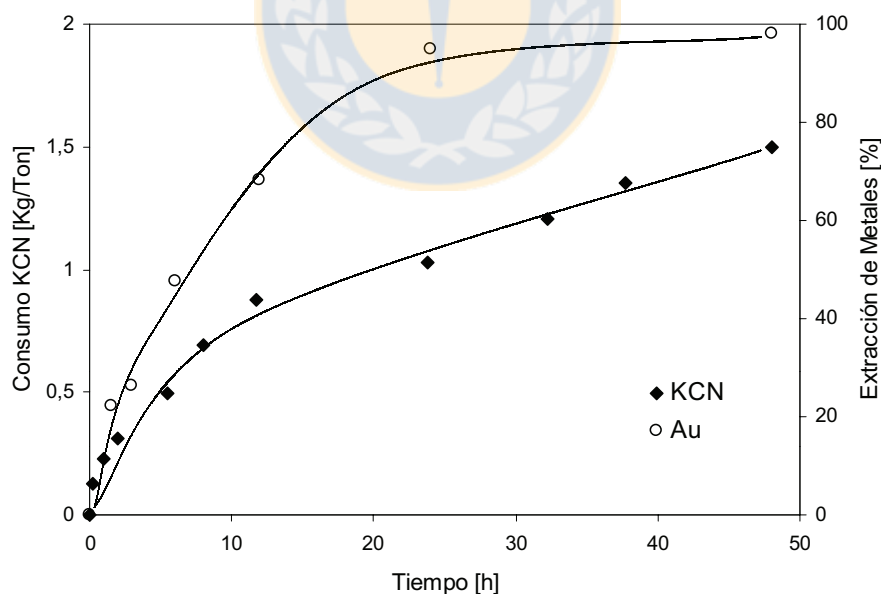


Figura 3.17. Consumo de cianuro y extracción de metales en función del tiempo, a 45 °C, en una solución con 0.06 gpL de KCN (9.2×10^{-4} M), y pH de 10.5.

En la Figura 3.18 se observa una extracción importante de oro y plata para un tiempo de 24 horas, luego del cual la disolución no es muy relevante. Este comportamiento se refleja igualmente en el consumo de *KCN*, pues en este mismo tiempo de lixiviación el consumo de reactivo fue de 15.25 Kg/Ton (77.8 % del consumo total), mientras que para toda la prueba fue 19.60 Kg/Ton.

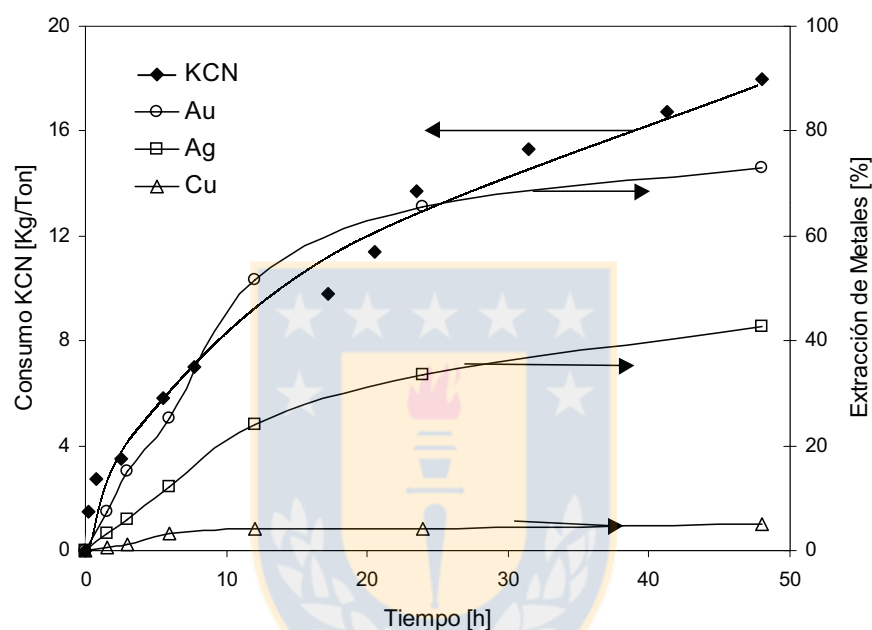


Figura 3.18. Consumo de cianuro y extracción de metales en función del tiempo a 25 °C, en una solución con 1.2 gpL de KCN (0.018 M), y pH entre 10.5 y 11.

En todas las pruebas realizadas la lixiviación del cobre se mantuvo con valores muy bajos de disolución. La respuesta de este metal en el presente sistema de cianuración, es contraria al comportamiento del cobre que reporta toda la literatura para el tratamiento de minerales de compuestos cupríferos que contienen metales preciosos, los cuales en el proceso de lixiviación cianurante llegan incluso a una disolución total de cobre, sin embargo, en este caso virtualmente todo el cobre presente en el residuo corresponde a cobre asociado a la ferrita cúprica, lo cual indica que el cobre de la ferrita cúprica es altamente refractario a la disolución con cianuro.

3.6. CIANURACIÓN DE FERRITA CÚPRICA PURA Y DOPADA

Estas pruebas fueron realizadas con dos propósitos: para determinar el efecto que ejerce la matriz de ferrita cúprica en la cianuración del oro y la plata y para confirmar si la baja disolución del cobre se debe a que el cobre presente en la ferrita cúprica es refractario a la cianuración.

Como se describe en el Anexo 8, además de una ferrita cúprica sintética pura, se fabricaron dos tipos de ferrita cúprica dopada con oro y plata: una dopada con oro y plata metálica y sin tostar, y la segunda una ferrita cúprica dopada con la misma cantidad de oro y plata que fue sometida a un proceso de tostación a 800 °C en aire. El análisis de cabeza de las ferritas anteriormente descritas entregó 33 g/Ton de oro, 1258 g/Ton de plata y 24.5 % de cobre. La Tabla 3.2 muestra el rango de trabajo en el que se realizaron estas pruebas de cianuración.

Tabla 3.2. Condiciones de trabajo para la cianuración de ferrita cúprica.

Variable	Rango de Ferrita cúprica dopada	Trabajo Ferrita cúprica sintética (pura)
Concentración de KCN	0.25, 0.75 y 1.25 gpL.	6 gpL.
Temperatura de Lixiviación	25 °C	100 °C
Tiempo de Lixiviación	48 horas.	3, 6 y 15 h.
Porcentaje de sólidos	10 %	10 %
Agitación	300 r.p.m.	300 r.p.m.

En la Figura 3.19 se observa que la matriz de ferrita cúprica y el proceso al cual esta sea sometida (tostación oxidante) no influyen mayormente en la recuperación de oro. Al

comparar los datos obtenidos en iguales condiciones de lixiviación, se observa que todos los resultados están en un mismo rango de extracción (alrededor de 65 %). Estos resultados y las pruebas de microsonda realizadas (Figura 2.9) donde se observa que el oro aparece liberado en los contornos de la ferrita cúprica se puede concluir que la presencia de ferrita cúprica y la etapa de tostación no afectan la extracción del oro por cianuración.

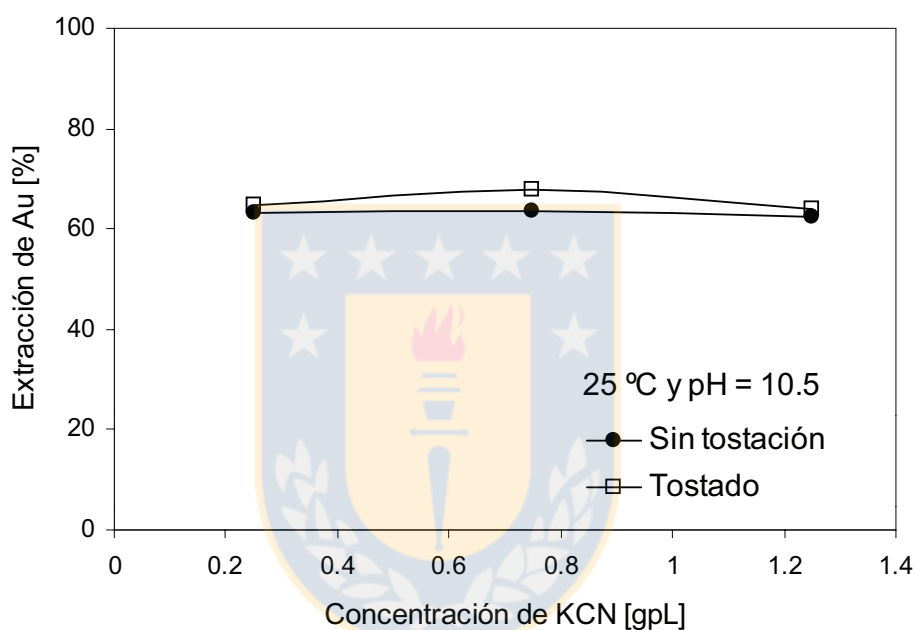


Figura 3.19. Extracción de oro en función de la concentración de KCN a pH de **10.5**, temperatura de **25 °C** y un tiempo de lixiviación de **48** horas.

En la Figura 3.20 se puede observar la influencia significativa que tiene el proceso de tostación en la extracción de plata, ya que disminuye desde un promedio de 60.31 % hasta un promedio de 16.11 %. Estos resultados indicarían que parte de la plata reacciona con la ferrita cúprica para formar algún compuesto que limita la lixiviación con cianuro o bien se disuelve en la ferrita para formar una solución sólida y por consiguiente, decrece su solubilidad en cianuro.

En la Figura 3.21 se observa claramente la baja disolución de hierro y cobre desde la ferrita cúprica en soluciones de cianuro alcalinas, en condiciones extremas para este tipo de lixiviación. El cobre disuelto en un tiempo de 15 horas fue 3.53 %, mientras que la cantidad de hierro fue solamente un 0.8 %, lo cual representa el 25 % del cobre disuelto. Por lo tanto, el cobre lixiviado de la ferrita es probable que no provenga del cobre que forma la ferrita cúprica, sino que provenga de otros compuestos minoritarios tales como sulfuros de cobre, los cuales se observaron en las pruebas de microsonda.

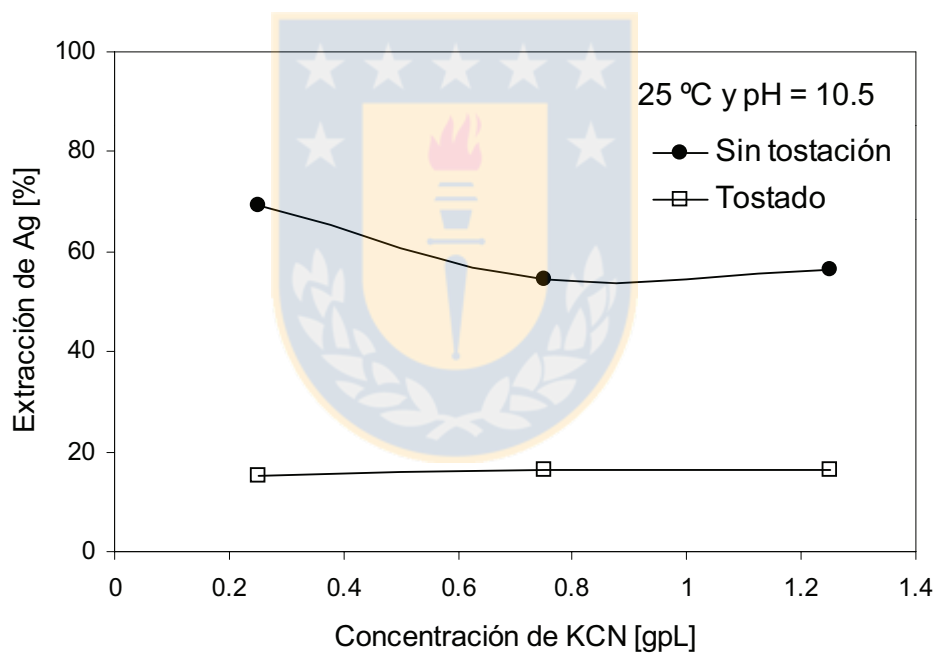


Figura 3.20. Extracción de plata en función de la concentración de KCN, a un pH de **10.5**, una temperatura de **25 °C** y por un tiempo de lixiviación de **48** horas.

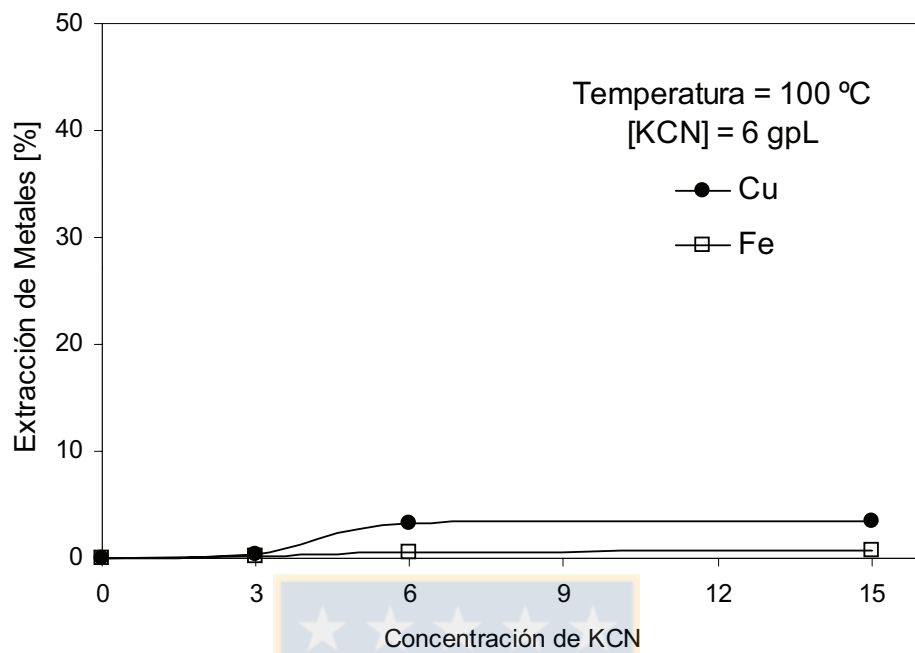


Figura 3.21. Extracción de hierro y cobre en función del tiempo de lixiviación, a **100 °C**, un pH de **11.5** y una concentración de **6 gpL** de KCN (0.092 M).

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

1. El oro presente en el residuo final puede recuperarse en forma completa mediante cianuración con una concentración de *KCN* de 0.06 gpL, pH 10.5, temperatura de 75 °C en un tiempo cercano a 24 horas de lixiviación. También es posible obtener igual recuperación con igual concentración de reactivo a temperatura ambiente (25 °C) en un tiempo de 96 horas de lixiviación.
2. La plata puede recuperarse en forma parcial (~ 60 %) desde el residuo final, con una concentración de *KCN* de 1.2 gpL, pH entre 10.5 y 11, temperatura de 25 °C y un tiempo superior a 72 horas de lixiviación. También es posible alcanzar igual extracción con una concentración de reactivo de 2.4 gpL de *KCN*, a igual temperatura de trabajo y un tiempo menor a 72 horas de lixiviación.
3. El cobre presente se encuentra en el residuo en un valor promedio de 10.6 %. Los valores de extracción obtenidos son más bajos que los reportados en la literatura, en todos los casos. En condiciones para una extracción completa de oro, el cobre se disuelve solamente en un 0.36 %, mientras que en las condiciones requeridas para una extracción del 60 % de la plata, el cobre alcanzó una disolución cercana al 5 %.
4. La muy baja disolución en cianuro del cobre presente en el residuo se puede atribuir a la alta refractariedad del cobre presente en forma de ferrita cúprica.
5. Un posible factor limitante en la recuperación de la plata es que ésta siempre se encontró disuelta en una matriz de cobre - azufre, en cantidades que variaron desde 1 hasta 50 %.

6. El aumento de la temperatura en el sistema de lixiviación es un factor importante dentro del proceso de cianuración, pues reduce el tiempo necesario para una recuperación substancial del oro (sobre 90 %), desde 72 h. a temperatura ambiente, a tan solo 6 h. a temperatura de 75 °C, con una baja concentración de reactivo de solo 0.06 gpL de KCN.
7. Los valores calculados para el consumo de cianuro, dan niveles 25 % más bajos comparados con los valores reportados en la literatura correspondiente al tratamiento de minerales cupríferos que contienen metales nobles. Cuando se eleva la temperatura del sistema, el consumo se reduce hasta un 50 % por bajos los valores promedio indicados en la literatura. Este poco consumo de cianuro se debe en gran medida a la baja solubilidad del cobre presente en el residuo.
8. Dentro del contexto del proyecto, a partir del presente trabajo, se puede concluir que es factible la cianuración del residuo para recuperar los metales preciosos.

Para conocer en mayor profundidad el comportamiento del cobre y plata del residuo se sugiere lo siguiente:

- Estudiar la interacción entre la plata y la ferrita cúprica.
- Estudiar la disolución del cobre desde la ferrita cúprica en soluciones de cianuro alcalinas.
- Estudiar la cinética de cianuración del oro desde el residuo.

Referencias Bibliográficas

1. Gobierno de Chile, Comisión Chilena del Cobre. Sitio Web: <http://www.cochilco.cl/>.
2. Gobierno de Chile, Servicio Nacional de Geología y Minería. Sitio Web: <http://www.sernagoemin.cl/>.
3. Portal Minero, Bolsa de Metales. Sitio Web: <http://www.portalminero.com/>.
4. Hedley N. and Tabachnick H., “Chemistry of Cyanidation”, Mineral Dressing Notes, American Cyanamid Company, New York, (1958).
5. Gasparrini, Claudia. “The Metallurgy of the Precious Metals as Affected by their Mineralogy and Manner of Occurrence in their Ores”, in Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing, International Symposium, Los Angeles, California, February 27-29, p 145-171, (1984).
6. Fleming C. A., “Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery”, Hydrometallurgy, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 30, p 127-162, (1992).
7. Vargas Juan, “Metalurgia del Oro y la Plata”, Editorial San Marcos, Segunda Edición. Perú. (1991).
8. Wilkomirsky I., Parada, F. and Parra, R., “Treatment of Matte and White Metal to Produce Cathodic Copper as an Alternative to Conversion in Copper Smelters”, Environmental Improvements in Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Universidad de Concepción. Chile, p 123-134, (2000).
9. Nguyen H. H., Tran T. and Wong P. L. M., “Copper Interaction During the Dissolution of Gold”, Minerals Engineering, Vol. 10, N° 5, p 491-505. (1997).
10. Deschênes G. and Prud'homme P. J. H., “Cyanidation of copper – gold ore”, International Journal of Mineral Processing. N° 50. p 127-141. (1997).
11. Coderre Francois and Dixon David G., “Modeling the Cyanide Heap Leaching of Cupriferous Gold Ores”, Part 1: Introduction and Interpretation of Laboratory Column Leaching Data, Hydrometallurgy, Elsevier 52, p 151-175 (1999).

12. Espiell F., Roca A., Cruells M. and Nuñez C., “Gold and Silver Recovery by Cyanidation of Arsenopyrite Ore”, *Hydrometallurgy*, Elsevier 16, p 141-151 (1986).
13. Rees K. L. and van Deventer J. S. J. “Preg-robbing Phenomena in the Cyanidation of Sulphide Gold Ores”, *Hydrometallurgy*, Elsevier 58, p 61-80 (2000).
14. Cárdenas Revilla Agustín, “Metalurgia Extractiva del Oro”, Imprenta Offset “Imral” Ltda. Oruro, Bolivia. p 175-209 (1994).
15. Misari Fidel, “Metalurgia del Oro”, Centro de Estudios y Promoción en Ciencias de la Tierra, CEPECT. Perú, (1993).
16. Marsden John and House Iain, “The Chemistry of Gold Extraction”, Ellis Horwood Series in Metals and Associated Materials, (1992).
17. Bazán Vanesa y Medina Marcela, “Obtención de Oro por Ioduración”, Tesis para la obtención del Título de Ingeniero Químico, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de San Juan, Argentina, (1999).
18. Gabra I., “A Kinetic Study of the Leaching of Gold from Pyrite Concentrate Using Acidified Thiourea”, in *Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing. International Symposium*, Los Angeles, California, February 27-29, p 145-171, (1984).
19. Hayes G. A. and Corrans I. J., “Leaching of gold-copper ores using ammoniacal cyanide”, *Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals*, Kalgoorlie, October 26-28, p 349-353, (1992).
20. Muir D., La Brooy S. and Fenton K., “Processing Copper-gold Ores with Ammonia or ammonia-Cyanide Solutions”, *World Gold '91*, Cairns, April 21-25, p 145-150, (1991).
21. Azañero Ángel, “Recuperación de Oro y Plata de Minerales por Heap Leaching”, *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, Lima, Perú, Vol. 4, N° 07, Enero – junio, (2001).
22. *Mineral Dressing Notes*. “Chemistry of Cyanidation”. Cyanamid International. No. 23, New York, June, (1958).
23. Menne David, “Assaying Cyanide-extractable Gold Within an Hour, and Addressing Effects of Preg – and Assay-robbing”, *The AusIMM International Conference on Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals*, Kalgoorlie – Western Australia, 26 to 28 October, (1992).

24. Jeffrey Matthew, "A Kinetic and Electrochemical Study of the Dissolution of Gold in Aerated Cyanide Solutions: The Role of Solid and Solution Phase Purity", Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Curtin University of Technology, Western Australia. (1997).
25. Xue T. and Osseo-Asare K., "Heterogeneous Equilibria in the Au-CN-H₂O and Ag-CN-H₂O Systems", Metallurgical Transactions B, Volume 16 B, September, p 455-463, (1985).
26. Perry R., Browner R., Dunner R. and Stoitis N., "Low pH cyanidation of gold", Minerals Engineering, Vol. 12, N° 12, p 1431-1439, (1999).
27. Benavente Martha y Casas Jesús, "Especiación Acuosa del cianuro y componentes Relacionados en lavados de colas cianuradas de minerales de oro", XV Congreso Chileno de Ingeniería Química, Universidad de Magallanes, Punta Arenas, Chile, 22-25 de Octubre, (2002).
28. Osseo-Asare O., Xue, T and Ciminelli V., "Solution Chemistry of Cyanide Leaching Systems", in Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing. International Symposium, Los Angeles, California, February 27-29, p 173-195, (1984).
29. Habashi Fathi, "Textbook of Hydrometallurgy", 2nd Edition, Metallurie Extractive Quebec, Canada, (1999).
30. Cortijo A. y Alvarado H., "Aplicación de pre-tratamientos hidrometalúrgicos alternativos para disminuir el consumo de cianuro y aumentar la recuperación del oro en minerales auríferos", Universidad de Trujillo. Perú, (1999).
31. Salas Eva, Ibarra Rolando y Sardá Margarita, "Procedimiento para el Tratamiento de Minerales Sulfurosos Previo a la Extracción de Oro por Cianuración", Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica, Cuba, (1991).
32. Hernández Laura, "Microsonda Electrónica", Apuntes curso de postgrado, Instituto GEA, Universidad de Concepción, (2003).
33. Herreros Osvaldo, "Cinética de formación de ferrita cúprica", Tesis de Magister en Ingeniería Metalúrgica, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Chile, (1986).

34. Kubaschewski O. and Alcock C., "Metallurgical Thermochemistry", 4th Edition, Pergamon Press, (1979).
35. Gómez-Romero Pedro., Tejada-Rosales Eva., and Palacín Rosa. "Ag₂Cu₂O₃: The First Silver Copper Oxide", *Angewandte Chemie International Edition* 38, No 4, p 524 – 525 (1999).
36. Muñoz-Rojas D., Oró-Solé J., Gómez-Romero P., Fraxedas N., and Cassañ-Pastor, "Electrochemically induced reversible solid state transformations: electrosynthesis of Ag₂Cu₂O₄ by room temperature oxidation of Ag₂Cu₂O₃", *Electrochemistry Communications* 4, p 684 – 689 (2002).
37. Tejada-Rosales Eva., Rodríguez-Carvajal Juan, Casan-Pastor Nieves, Almehany Pere, Ruiz Eliseo, El-Fallah Salah, Alvarez Santiago and Gómez-Romero Pedro, "Room-Temperature Synthesis and Crystal, Magnetic, and Electronic Structure of the First Silver Copper Oxide", *Inorganic Chemistry* 41, p 6604 – 6613 (2002).
38. Tejada-Rosales Eva, Oró-Solé Judith and Gómez-Romero Pedro, "Synthesis, Characterization, and Electrical Properties of the Series of Oxides Ag₅Pb₂-XCuXO₆ (0.0 ≤ X ≤ 0.5)", *Journal of Solid State Chemistry* 163, p 151 – 157 (2002).
39. Zhang Yu, Fang Zhaoheng and Muhammed Mamoun, "On the Solution Chemistry of Cyanidation of Gold and Silver Bearing Sulphide Ores. A critical evaluation thermodynamic calculations", *Hydrometallurgy*, N° 46, p 251-269, (1997).
40. Ruiz María C. "Hidrometalurgia Avanzada", Apuntes curso de postgrado, Universidad de Concepción, p 45-47, (2001).
41. Cotton A. and Wilkinson G., "Advanced Inorganic Chemistry: a Comprehensive Text", Interscience Pub, p 1039-1050, (1966).
42. Mahr Carl, "Prácticas Fundamentales de Química Inorgánica", Traducción por Juan Vericad, p 294-325, (1976).
43. Durrant J. and Durrant B., "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", Longmans, p 1057-1074, (1962).