

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA

**CIANURACION DE MINERALES CON CONTENIDOS
DE SULFUROS DE COBRE EN LAS PLANTAS
DE EXTRACCION DE ORO Y PLATA**

1980

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA

División de Minas

Zona Minera de Bucaramanga

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Programa Asistencia Técnica Minera

CIANURACION DE MINERALES CON CONTENIDO DE SULFUROS

DE COBRE EN LAS PLANTAS DE EXTRACCION DE ORO Y PLATA,

CORREGIMIENTO DE CALIFORNIA, MUNICIPIO DE VETAS,

DEPARTAMENTO DE SANTANDER

Bucaramanga, Marzo de 1.980

INTRODUCCION

El uso del cianuro en la extracción de oro y plata es bien conocido, pero está limitado en los casos en que se encuentra asociado con sulfuros de cobre.

El proceso para la cianuración de sulfuros de cobre (calcopirita) en el presente estudio, se basa principalmente en la sulfatación del mineral y del concentrado, obteniéndose un producto de tostación con un alto contenido de cobre, soluble en agua, para la extracción del cobre por medio de la lixiviación.

Luego de extraído el cobre se procede a la alcalinización para posteriormente ser cianurado.

El método seguido en este estudio fué la lixiviación por percolación y agitación de un mineral sin concentrar (2.23% de cobre) y otro mineral concentrado (22.6% de cobre) siendo mineral de calcopirita.

También se sometió a tostación sulfatante tanto el mineral como el concentrado, estudiando la influencia de las diferentes variables que intervinieron en este proceso sobre los rendimientos en la extracción de cobre en forma de sulfato. Luego se sometió a cianuración para la extracción del oro y plata.

Como solvente se utilizan, soluciones de cianuro de sodio cuyas concentraciones son de 5, 4.9, 4.5 gramos por litro.

para hacer una comparación del comportamiento de los minerales según la concentración de cianuro.

El análisis para cobre se hizo por absorción atómica, y oro y plata por ensaye al fuego.

Se espera que este estudio pueda ser continuado, pudiendose llegar en un tiempo, no muy remoto a optimizar todas las variables con las cuales se trabaja, para así lograr buenos avances en el campo de la minería.

Los resultados de este estudio se presentan en el capítulo IV, donde se describen los procedimientos utilizados para la obtención de los datos y el análisis de los mismos. En el capítulo V se discuten los resultados obtenidos y se comparan con los datos de la literatura. En el capítulo VI se presentan las conclusiones de este estudio y se sugieren algunas líneas de investigación futura.

INTRODUCCIÓN

AGRADECIMIENTO

Este estudio fué realizado por el Ingeniero JORGE AVELLA SALCEDO del Programa de Asistencia Técnica Minera de la Universidad Industrial de Santander y por el Ingeniero RAUL TARAZONA PRADA Ingeniero Metalúrgico de la Zona Minera de Bucaramanga y gracias al financiamiento del Banco de la República, como un aporte al desarrollo de la minería en el Departamento.

INTRODUCCIÓN	1
AGRADECIMIENTO	2
RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN	4
2. OBJETIVOS	5
3. METODOLOGÍA	6
4. RESULTADOS	7
5. DISCUSIÓN	8
6. CONCLUSIONES	9
7. RECOMENDACIONES	10
8. BIBLIOGRAFÍA	11
9. ANEXOS	12
10. GLOSARIO	13
11. ÍNDICE	14

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I - GENERALIDADES	
Generalidades	3
Métodos de eliminación de cobre desde menas de oro	3
Solubilidad de minerales de cobre en soluciones de cianuro	4
Disolución de metales preciosos en compuestos de cobre-cianogeno	6
CAPITULO II - BASES TEORICAS	
Generalidades sobre tostación	8
Factores que intervienen en la tostación	10
Generalidades sobre lixiviación	12
La cianuración en minerales de cobre	13
CAPITULO III - ASPECTOS TERMODINAMICOS	
Valores termodinámicos de la tostación	16
Valores termodinámicos de la lixiviación	19
Diagramas de estabilidad (Potencial PH)	23
Construcción diagrama Potencial - PH	23
Diagrama de estabilidad del agua	25
Diagrama de estabilidad para los sistemas	26
Influencia de elementos acomplejantes en los diagramas de estabilidad	27
Diagrama de estabilidad para los sistemas Ag-CN; Cu - CN	28
CAPITULO IV - PROCESO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES	
Descripción general del equipo	30
Materia prima	30
Análisis de tamices	31
Procedimiento experimental	33

CAPITULO I
GENERALIDADES

GENERALIDADES

Muchas menas de metales preciosos contienen minerales de cobre en varias cantidades.

Estos minerales de cobre se disuelven en soluciones de cianuro en mayor o menor grado dependiendo del mineral de cobre particular o minerales presentes, de su finura, y el efecto de disolución en soluciones de cianuro. El cobre se combina con cianuro consumiendo éste, y si la cantidad así consumida es apreciable puede ser una barrera para el tratamiento económico de metales preciosos por cianuración.

METODOS DE ELIMINACION DE COBRE DESDE MENAS DE ORO

Algunos métodos (1) han sido sugeridos para eliminar cobre de menas antes de la cianuración.

Tratamientos preliminares del cobre con ácido sulfúrico o sulfuroso pueden ser aplicables a menas que contienen minerales de óxido de cobre tales como : malaquita, azurita y crisocola pero estos ácidos tienen poco efecto sobre los minerales de sulfuro, muchos de las cuales se disuelven rápidamente en soluciones de cianuro. Este método ha sido usado en Australia con muy buen éxito.

El método de Serymgeour (1) depende de las propiedades del cuprocianuro de potasio para disolver cobre en ciertos minerales.

Este cuprocianuro es obtenido por calentamiento de la mena cuprífera con solución de cianuro. Cuando el cuprocianuro ha disuelto la máxima cantidad de cobre, parte del cobre de la solución es precipitado electrolíticamente durante la cual existe una regeneración parcial del cianuro. La mena tratada es entonces cianurada en la forma usual y el oro recuperado por precipitación electrolítica.

En el método de Hirsching (1) el mineral de cobre es disuelto por medio de amoníaco, después de la cual la mena es cianurada por el método usual. El cobre y el amoníaco son recuperados por destilación de la solución lixiviada preliminarmente. El éxito de este proceso depende generalmente de la solubilidad en amoníaco de aquellos minerales de cobre los cuales disuelven en cianuro.

Otro método de eliminar el cobre para luego ser cianurado el mineral, es someter la mena o los concentrados a una tostación o sulfatación que consiste en someter el mineral a temperaturas entre 550 y 650°C para producir un sulfato de cobre el cual es soluble en agua. Este cobre puede ser recuperado por diferentes métodos; electrolíticamente, por precipitación etc. Después de eliminado el cobre el mineral se somete a cianuración por el método tradicional.

SOLUBILIDAD DE MINERALES DE COBRE EN SOLUCIONES DE CIANURO

Leaver y Woolf (2) determinaron las solubilidades de varios minerales de cobre y cobre metálico en soluciones de cianuro. Ellos prepararon menas sintéticas con muestras de

minerales de cobre y arena de mar. Cada mineral incluyendo la arena del mar fué molido a - 100 mallas.

Las experiencias fueron hechas bajo condiciones favorables de cianuración. El Tiempo fué de 24 horas y la razón de solución fué de 10 a 1. La concentración de la solución de cianuro en el comienzo de los ensayos fué de 0.1% de NaCN, los ensayos fueron hechos a 23° C y 45° C para cada mineral.

En estos experimentos el porcentaje de cobre varió en los minerales sintéticos de 0.183 hasta 0.267. Los resultados de estos ensayos muestran las solubilidades relativas aproximadas de minerales de cobre en soluciones de cianuro y están tabuladas en la Tabla No. 1 - 1. De estos resultados se puede decir que la azurita, calcocita cuprita, malaquita y cobre metálico finamente dividida son fácilmente solubles bajo condiciones usuales de cianuración. Crisocolay Calcopirita son las menos solubles de los minerales de cobre. La rata de disolución de todos los minerales de cobre decrece, con una disminución en la temperatura de lixiviación.

Mineral	23° C	45° C
Calcocita	100.0	100.0
Calcopirita	1.4	5.2
Crisocola	7.0	110.0
Malachita	65.8	75.1
Mineral sintético	21.9	43.7
Cobre metálico	90.0	100.0

Mineral	Fórmula	Prc. T. de Cobre disuelto	
		23° C	45° C
Azurita	$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	94.5	100.0
Malaquita	$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	90.2	100.0
Cúprita	Cu_2O	85.5	100.0
Crisocola	CuSiO_3	11.8	15.7
Calcocita	Cu_2S	90.2	100.0
Calcopirita	CuFeS_2	5.6	8.2
Bornita	$\text{FeS}_2\text{Cu}_2\text{S}$	70.0	100.0
Enargita	$3\text{Cu S As}_2\text{S}_5$	65.8	75.1
Tetrahedrita	$4\text{Cu}_2\text{S Sb}_2\text{S}_3$	21.9	43.7
Cobre metálico	Cu	90.0	100.0

Tabla 1-1. Solubilidad de minerales de cobre en soluciones de cianuro.

DISOLUCION DE METALES PRECIOSOS EN COMPUESTOS DE COBRE- CIANOGENO.-

Muchos trabajos han sido elaborados sobre el efecto del cobre en soluciones de cianuro en la disolución del oro. Generalmente es aceptado (3) que el cobre en soluciones de cianuro puede formar iones complejos tales como : $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ y -

$\text{Cu}(\text{CN})_4^{=}$, aunque el $\text{Cu}(\text{CN})_3^{=}$ es considerado el más probable de estos. De acuerdo a Clennell (4), el complejo que tiene fórmula empírica $\text{K Cu}(\text{CN})_2$, no es un solvente para oro y plata. Virgoe (5) estableció que las soluciones que contienen cobre "Obstruye" en ciertas etapas y la eficiencia de la fuerza extractora disminuye. Esto ocurre cuando las soluciones contienen 0.3% de cobre ó más. De acuerdo a Leaver y Woolf (2), la actividad disolvente de una solución comienza a decrecer cuando su contenido de cobre es en alguna parte entre 0.5 y 1.0%.

Hendly y Kentro (6) investigaron el efecto del cobre en soluciones de cianuro en la disolución de oro puro y en la extracción de oro desde menas. La disolución de oro depende no solamente de la presencia de cianuro libre sino también de la concentración de los complejos cianuro-cobre en la solución cianurada.

... de la ...

... de la ...

... de la ...

... de la ...

... de la ...

... de la ...

$$y^2 = x^2 + \dots$$

... de la ...

... de la ...

... de la ...

... de la ...

GENERAL

El ...

El ...

El ...

El ...

CAPITULO II BASES TEORICAS

El ...

El ...

El ...

El ...

El ...

El ...

El ...

El ...

El ...

El ...

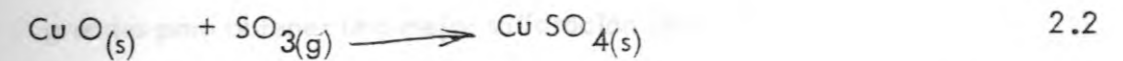
El ...

BASES TEORICAS

GENERALIDADES SOBRE TOSTACION

El estudio y el mecanismo de la oxidación de la calcopirita es tan compleja como su estudio termodinámico.

El producto inmediato de la tostación es el óxido, su paso a sulfato se debe a la combinación del óxido con el SO_3 ó SO_2 y O_2 .



El proceso de la oxidación del sulfuro (7) consta de las siguientes etapas:

- Difusión molecular del oxígeno desde la corriente gaseosa hasta la superficie de la partícula.
- Difusión del oxígeno desde la superficie de la partícula hasta la interfase de reacción.
- Reacción química del sulfuro metálico con el oxígeno en la interfase produciendo un óxido y SO_2 .
- Difusión del SO_2 desde la interfase de reacción a través del óxido formado, hasta la superficie de la partícula.

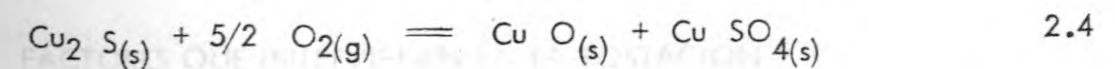
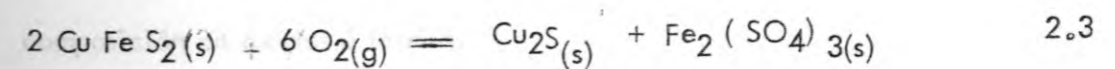
- Difusión molecular del SO_2 desde la superficie de la partícula hasta la corriente gaseosa.

Los productos oxidados forman una capa entre el sólido inicial y los restantes gaseosos, la capa oxidada es, relativamente densa y la rata de tostación estaría controlada por la difusión del O_2 y el SO_2 a través de ella.

La formación del sulfato es más lenta que la oxidación, debido a que el sulfato ocupa un volumen más grande que el óxido, la capa de sulfato es más densa y la difusión de los gases a través de ella es más lenta, necesitando tiempos de residencia bastante grandes para obtener una mejor sulfatación (8).

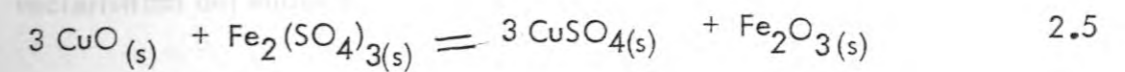
Razuok y Kolta (9) determinaron que las reacciones que ocurren en la tostación sulfatante de calcopirita son :

A $350 - 400^\circ\text{C}$ se forma sulfato férrico, sulfato cúprico, óxido cúprico y pequeñas cantidades de Cu_2S .

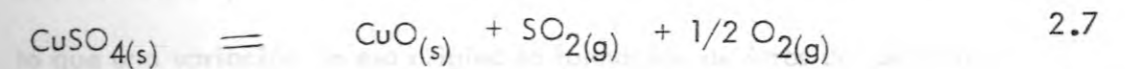
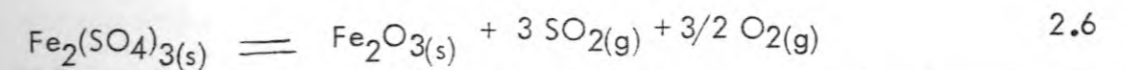


Cuando la temperatura no excede de 400°C , están en proporciones iguales el CuSO_4 y el Cu_2O .

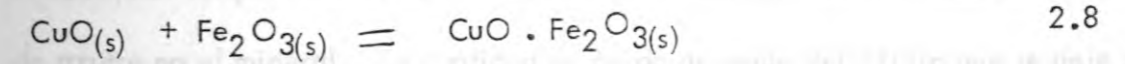
A 450 - 600 °C por interacción entre el CuO y el $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ hay más formación de CuSO_4 .



A temperaturas mayores de 600°C los sulfatos de hierro y cobre se descomponen para formar óxidos.



A 900°C se forman ferritas :



La formación de las ferritas de cobre dependen también de las características del mineral.

Las bajas temperaturas favorecen la formación de sulfatos y las altas facilitan su descomposición en óxidos ó ferritas.

FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA TOSTACION

Cuando la tostación se realiza en hornos llamados muflas no se puede obtener más del 60 a 80% de recuperación de cobre en forma de sulfato.

Al realizar la tostación se debería obtener el 100% de sulfato cúprico, sin embargo no se alcanza debido a las condiciones bajo las cuales se realiza la sulfatación y las características del mineral.

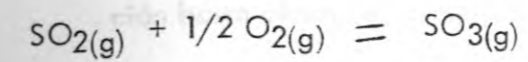
Si se realiza la tostación en horno con lecho fluidizado se recupera el 95% de cobre soluble en agua y el 99.5% se puede recuperar con soluciones diluidas de ácido sulfúrico (10).

El factor de mayor importancia en la sulfatación es el control de la temperatura, puesto que una variación de esa origina la formación de otros compuestos.

A cualquier temperatura el contenido máximo de sulfato está limitado por el contenido de azufre en el mineral. La cantidad de óxido depende del azufre que se deje sin tostar (11).

La tostación es una reacción que se realiza en la superficie, las partículas del mineral deben estar en contacto con el gas a la temperatura de tostación durante el tiempo que se requiere para completar la reacción, para que tenga lugar exitosa reacción el mineral debe molerse a tamaño fino. Las partículas demasiado grandes suelen tostarse lentamente y de manera incompleta. No es necesario moler más fino que la molienda ordinaria de cualquier concentrado de flotación (10).

La sulfatación depende del exceso de aire que reacciona con el $\text{SO}_2(\text{g})$.



2.9

Siendo la sulfatación proporcional a la concentración de SO_3 .

GENERALIDADES SOBRE LIXIVIACION

El intercambio de materia entre una fase sólida y una líquida intervienen en numerosos procesos de interés químico-técnico.

Las industrias metalúrgicas son las que más utilizan la operación de lixiviación; la mayoría de los metales útiles se encuentran mezclados formando compuestos, siendo la lixiviación del elemento valioso el método de separación que se aplica con frecuencia.

La lixiviación es la disolución total o parcial de un componente o grupos de componentes, que forman partes de un sólido empleando un disolvente adecuado en el que es insoluble el resto del sólido. Para llevar a cabo el proceso es necesario:

- El contacto del disolvente con el sólido a tratar para disolver el componente o componentes solubles.
- Como en el estudio de otras operaciones, es necesario considerar el equilibrio que se tiende a alcanzar durante la operación y la velocidad con que se alcanza, en función de los diferentes factores que pueden afectar a una y a otra.
- El equilibrio se considera alcanzado, cuando todo el soluto ó cierta cantidad de

él es necesaria para saturar la solución. El contacto entre los sólidos y la solución hasta alcanzar el equilibrio, origina tres fenómenos que tienen lugar sucesivamente :

- Cambio de fase del soluto : la disolución tiene lugar por el contacto inmediato del soluto con el disolvente.
- Difusión del soluto en el disolvente contenido en los poros del sólido. Dentro de los poros del sólido el disolvente permanece prácticamente estacionario, la emigración del soluto hacia el exterior, a las zonas menos concentradas se produce por difusión. El proceso depende del tamaño y forma de los poros y está ligado con el tamaño de las partículas y la naturaleza de los sólidos inertes.
- Paso del soluto desde la superficie de los sólidos a la masa de la disolución, esto ocurre por difusión y convección o movimiento de la masa líquida.

LA CIANURACION EN MINERALES DE COBRE

Si bien la cianuración ha sido utilizada en el tratamiento de menas de oro y plata, solo recientemente se ha cianurado minerales de cobre, para la recuperación de cobre metálico con regeneración de cianuro.

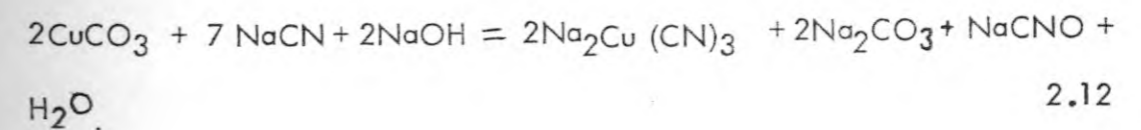
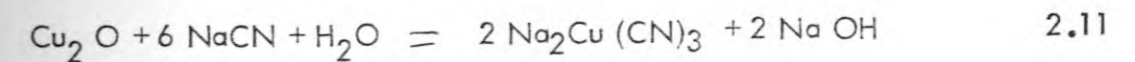
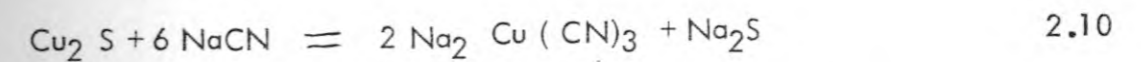
También se está utilizando la cianuración de minerales de oro y plata con contenido apreciables de minerales de cobre y la recuperación de los elementos separadamente.

En base del contenido de metal mezclado, será aparente, que mayor cantidad de cianuro es requerida para extraer cobre que para la extracción de metales preciosos.

En soluciones de cianuro de concentraciones generalmente favorables para la extracción de cobre, se encontró que sulfuros y óxidos de minerales de cobre disolvieron rápidamente a temperatura ambiente y presión atmosférica. Sin embargo la aplicación de lixiviación con cianuro a minerales de cobre requiere condiciones considerablemente diferentes que las usadas en la cianuración de metales preciosos (altas concentraciones de cianuro, cortos tiempos de lixiviación).

La especie predominante formada cuando se disuelve cobre en cianuro es una que contiene 3 moles de cianuro por una de cobre $\left[\text{Cu} (\text{CN})_3 \right]^{-2}$ (12), (13).

Las reacciones típicas de cianuro con minerales cuprosos como sulfuros y óxidos de cobre generalmente son :



Como se puede apreciar en la última reacción hay una pérdida de cianuro por la formación del cianógeno. Existen pérdidas de cianuro por la formación de Tiocianatos.

Ocurre que el hierro férrico no es soluble en soluciones alcalinas de cianuro. Mientras el hierro ferroso se disuelve para formar ferricianuro $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, tal compuesto constituye una causa de pérdida de cianuro en los procesos de cianuración.

Faint, illegible text on the left page, possibly bleed-through from the reverse side.

CAPITULO III
ASPECTOS TERMODINAMICOS

Faint, illegible text on the right page, likely bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the right page, likely bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text at the bottom of the right page, likely bleed-through from the reverse side.

ASPECTOS TERMODINAMICOS

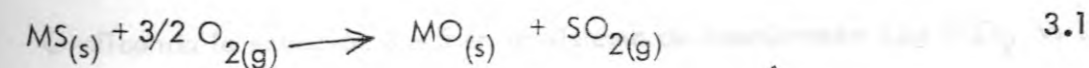
VALORES TERMODINAMICOS DE LA TOSTACION

El estudio termodinámico del sistema : Cu - Fe - S - O, es muy complejo debido a la existencia de compuestos de hierro y cobre y a que algunas fases presentes son de naturaleza no estequiométrica y se comportan como verdaderas soluciones sólidas que pueden adquirir diferentes composiciones. Este comportamiento de los sulfuros combinados de cobre y hierro, como la calcopirita, ha hecho difícil su estudio termodinámico y la formulación de mecanismos de reacción para procesos donde intervienen estos compuestos.

Se puede hacer un análisis aproximado, estudiando los sistemas Cu - S - O, separadamente, y superponiéndolo al diagrama Cu - Fe - S - O.

Aparecen compuestos como CuS, Cu₂S, FeS, FeS₂, etc., que son producidos al descomponerse termicamente minerales como la calcopirita y la bornita.

Este diagrama aunque incompleto es muy útil para el análisis termodinámico del proceso. Para la construcción de estos diagramas se deben tener en cuenta las reacciones de tostación, las cuales pueden expresarse :



La constante de equilibrio para la ecuación anterior es :

$$K = \frac{\alpha_{MO(s)} \times P_{SO_2(g)}}{\alpha_{MS(s)} \times P_{O_2(g)}} \quad 3.2$$

K = Constante de equilibrio

α_{MO} y α_{MS} = actividades de los compuestos sólidos.

$P_{SO_2(g)}$ y $P_{O_2(g)}$ = presiones parciales de los compuestos gaseosos.

En el equilibrio :

$$-\log K = \frac{\Delta G^\circ T}{2,3 RT}$$

$\Delta G^\circ T$ = Energía libre de formación

T = Temperatura absoluta

R = Constante

Y si las fases MS y MO se encuentran separadas y en estado puro, sus actividades van a ser 1.0; se tiene por lo tanto :

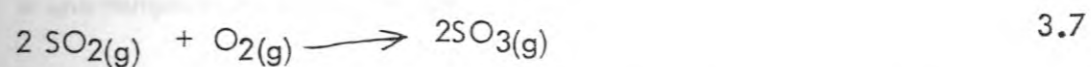
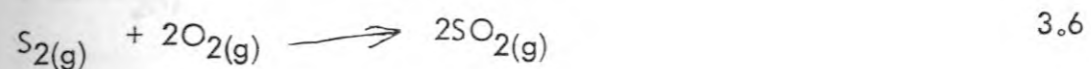
$$\log K = \log P_{SO_2} - 3/2 \log P_{O_2} \quad 3.4$$

$$-\frac{\Delta G^\circ T}{2,3 RT} = \log P_{SO_2} - 3/2 \log P_{O_2} \quad 3.5$$

Graficando la ecuación 3 - 5 en un sistema de coordenadas $\log P_{SO_2}$ vs $\log P_{O_2}$;

la recta representada de esta ecuación separa el diagrama en dos dominios, en los cuales son estables el sulfuro en uno y el óxido en el otro, en la recta coexisten las dos fases condensadas MS y MO.

La fase gaseosa contiene normalmente SO_2 , O_2 , SO_3 y S_2 entre los cuales existe el siguiente equilibrio :



Para las reacciones anteriores el estado de equilibrio está dado por las siguientes expresiones :

$$2 \text{Log PSO}_2 - 2 \text{Log PO}_2 = \text{Log K}_1 + \text{Log PS}_2 \quad 3.8$$

$$2 \text{Log PSO}_2 + \text{Log PO}_2 = -\text{Log K}_2 + 2 \text{Log PSO}_3 \quad 3.9$$

$$\frac{\Delta G^\circ T}{T} = -166.7500 \text{ para la ecuación 3.8}$$

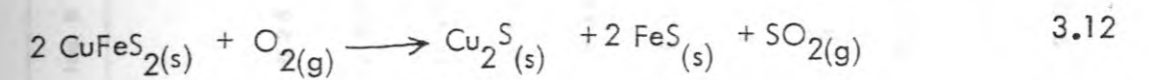
$$\frac{\Delta G^\circ T}{T} = -9.1814 \text{ para la ecuación 3.9}$$

Sustituyendo los valores en las ecuaciones 3.8 y 3.9 tenemos :

$$2 \text{Log PSO}_2 - 2 \text{Log PO}_2 = 36.44 \text{ para } \text{PS}_2 = 1.0 \text{ at.} \quad 3.10$$

$$2 \text{ Log PSO}_2 + \text{Log PO}_2 = -2.006 \text{ para PSO}_3 = 1.0 \text{ at.} \quad 3.11$$

Utilizando el método explicado anteriormente y calculando los datos sobre la energía libre de formación para los diferentes compuestos de cobre en la Tabla 3.1 se presenta estas relaciones, teniendo en cuenta que la calcopirita se descompone en :



a una temperatura mayor de 550° C.

El diagrama se construyó a una temperatura de 600° C que fué la temperatura con la cual se realizó los ensayos.

La figura 3.1 representa el diagrama de equilibrio para el sistema Cu - S - O.

En esta figura se puede observar las áreas de estabilidad para los compuestos de cobre.

La tostación de los sulfuros de cobre a una temperatura de 600° C es favorable para la formación de sulfato de cobre.

VALORES TERMODINAMICOS DE LA LIXIVIACION

Parece haber alguna duda en la literatura en cuanto a la forma en la cual el cobre existe en soluciones de cuprocianuro.

TABLA 3.1			
REACCIONES POSIBLES PARA EL SISTEMA Cu - S - O	$\frac{\Delta G}{T}$	log. K	log. Pso ₂ = f (log. Po ₂)
$2 \text{ Cu (s)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O (s)}$	-28.586	6.25	$1/2 \log \text{ Po}_2 = -6.25$
$\text{Cu}_2\text{O (s)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2\text{CuO (s)}$	-12.874	2.814	$1/2 \log \text{ Po}_2 = -2.814$
$2\text{Cu (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$	54.6812	-11.95	$\log \text{ Pso}_2 - \log \text{ Po}_2 = 11.95$
$2\text{CuO (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CuOCuSO}_4 \text{ (s)}$	-25.10	5.48	$\log \text{ Pso}_2 + 1/2 \log \text{ Po}_2 = -5.48$
$\text{Cu}_2\text{S (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2\text{CuS (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$	84.396	-18.45	$\log \text{ Pso}_2 - \log \text{ Po}_2 = 18.45$
$\text{Cu}_2\text{O (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CuOCuSO}_4 \text{ (s)}$	-38.04	8.31	$\log \text{ Pso}_2 + \log \text{ Po}_2 = -8.31$
$\text{CuOCuSO}_4 \text{ (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2\text{CuSO}_4 \text{ (s)}$	-14.872	3.25	$\log \text{ Pso}_2 + 1/2 \log \text{ Po}_2 = -3.25$
$\text{Cu}_2\text{O (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S (s)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)}$	83.27	-18.2	$\log \text{ Pso}_2 - 3/2 \log \text{ Po}_2 = 18.20$
$\text{Cu}_2\text{S (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + 3\text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2\text{CuSO}_4 \text{ (s)}$	-134.992	29.50	$\log \text{ Pso}_2 + 3 \log \text{ Po}_2 = -29.5$
$\text{Cu}_2\text{O (s)} + 2\text{SO}_2 \text{ (g)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2\text{CuSO}_4 \text{ (s)}$	-52.76	11.56	$\log \text{ Pso}_2 + \log 3/4 \text{ Po}_2 = -5.78$
$\text{Cu (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \text{ (s)}$	-41.27	9.02	$\log \text{ Pso}_2 + \log \text{ Po}_2 = -9.02$

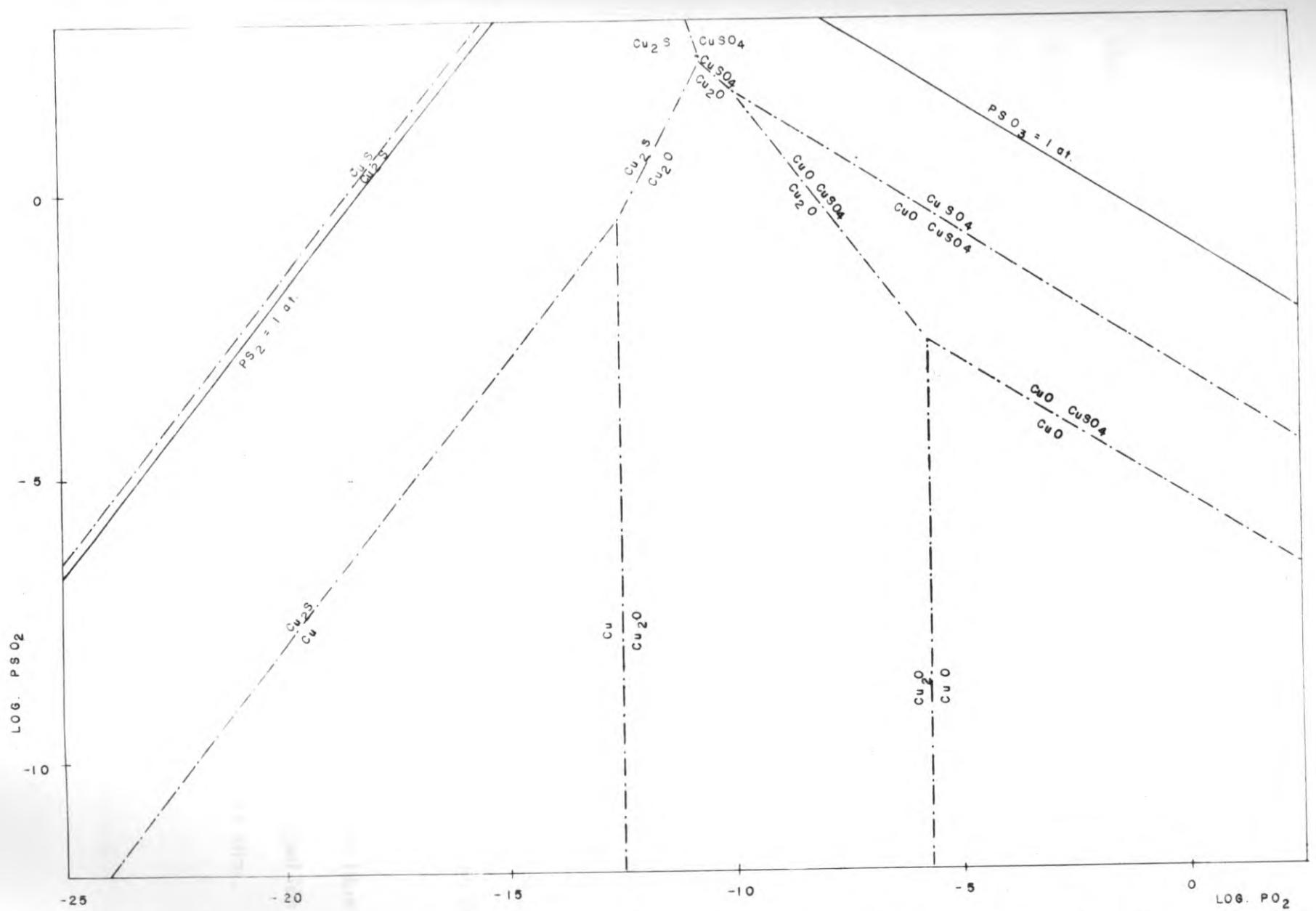


Fig. 3.1 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA LA TOSTACION DE SULFUROS DE Cu A 600°C. SISTEMA Cu-S-O.

Hunschert (14) concluyó en base a experimentos potenciométricos que el cobre estaba presente como ión $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ en soluciones que contenían exceso de cianuro.

Grossman y Vonder Forst (15) apoyaron la conclusión de Hunschert en base a datos de punto de congelación, pero Hoing (16) demandó que $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ era el compuesto más grande posible. Glasstone (17) criticó seriamente el trabajo de Hoing, pero en base a la variación del potencial estático con la razón de cobre a cianuro él también concluyó que $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ y $\text{Cu}(\text{CN})_3$ eran los principales iones presentes.

Britton y Dodd (18) en parte repitieron el trabajo de Glasstone y llegaron a la misma conclusión. Pero Brintzinger y Osswald (19) mostraron por diálisis que iones de cobre en soluciones con exceso de cianuro tenían un peso molecular de 166 el cual corresponde aproximadamente a una fórmula de $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

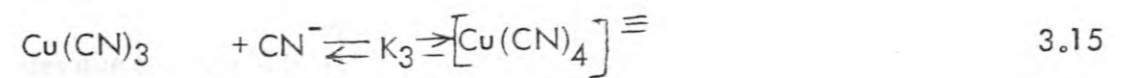
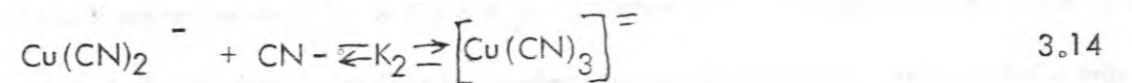
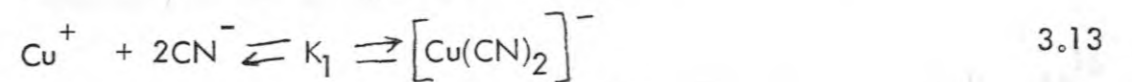
Thompson (20) sugiere que en la mayoría de soluciones de cianuro de cobre para planchado, el cobre está presente principalmente como $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ con menores cantidades de $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

Gabrielson (21) en un estudio extenso por un método de titulación para cianuro libre - únicamente, concluyó que bajo todas las condiciones, $\text{Cu}(\text{CN})_3$ es el principal ión - con solamente un poco de $\text{Cu}(\text{CN})_4$ presente en razones de cianuro de cobre altas.

Calmar y Costa (22) recientemente afirmaron, en base a experimentos conductométricos que $K Cu(CN)_2$ y $K_2Cu(CN)_3$ son los dos únicos compuestos presentes en soluciones de cuprocianuro de potasio.

Más tarde Penneman y Jones (23) usando espectroscopia por absorción infraroja, concluyeron que el $Cu(CN)_4$ es el principal ión presente a altas razones de cianuro a cobre y al mismo tiempo evaluaron las constantes de disociación para todos los complejos de cuprocianuro.

Experiencia realizada para una razón Cu : CN de 0.25 por espectro de absorción sugiere muy firmemente que en soluciones bajas de cobre, el ión $Cu(CN)_4$ está presente. Sobre la base de esta suposición se tiene el siguiente equilibrio :



Todos los autores está de acuerdo que K_1 es muy grande y por lo tanto Cu^+ puede ser despreciable en comparación con otras especies presentes.

El trato exacto de este equilibrio da ecuaciones que son demasiado complicadas para ser fácilmente solucionadas, pero asumiendo $1 \ll K_3 \ll K_2 \ll K_1$ grandes simplifica-

ciones resultan.

Estas suposiciones implican que el cobre total está siempre presente en la mayoría de complejos en forma compatible con la cantidad de cianuro presente.

En base a soluciones preparadas y utilizando potenciales sobre la escala de Hidrógeno Basset y Corbet (24) encontraron los siguientes valores para una temperatura de 20°C:

$$\text{Log } K_1 = 21.7 \pm 1.0 \quad 5 \cdot 10^{20} \angle K_1 \angle 5 \cdot 10^{22}$$

$$\text{Log } K_2 = 4.6 \pm 0.30 \quad 2 \cdot 10^4 \angle K_2 \angle 8 \cdot 10^4$$

$$\text{Log } K_3 = 2.3 \pm 0.15 \quad K_3 = (2 \pm 0.7) \times 10^2$$

Kunschert (14) cita un valor de $K = 2 \times 10^{27}$.

Esta K corresponde a $K_1 \times K_2 \times K_3$. Latimer (25) cita solamente $K_1 \times 10^{16}$, deducida de trabajos anteriores (26) los cuales ignoran la existencia de complejos más grandes que: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$

La literatura reporta (27) valores de $\text{Log } K$, ΔH^0 , ΔS^0 , válidos a 25°C para la formación de:

$$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^- \text{ y } [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \text{ desde } [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \text{ y } (\text{CN})^-, \text{ junto con valores de } \Delta H^0 \text{ y } \Delta S^0 \text{ para la formación de:}$$

$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^-$ y $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ desde $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ y $(\text{CN})^-$ estos datos se encuentran tabulados en la tabla No. 3 - 2.

DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD (POTENCIAL - PH)

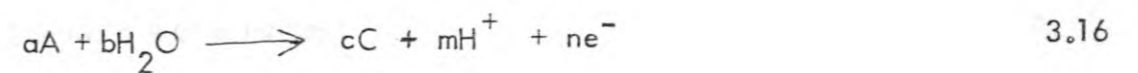
Generalidades :

Los diagramas E - PH se desarrollaron después de la segunda guerra mundial, gracias al esfuerzo de M. Pourbaix. En estos diagramas aparecen los campos de estabilidad de compuestos en función del potencial E, del PH o de ambos. Además estos diagramas permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico.

También son útiles para explicar fenómenos electroquímicos tales como en la corrosión, la electrodeposición y en otros campos como la geoquímica y química analítica.

CONSTRUCCION DIAGRAMA POTENCIAL - PH

Para la construcción de este diagrama es necesario establecer las reacciones que relacionan las especies entre sí y entre los iones de Hidrógeno y/o electrones, las cuales se pueden escribir en forma general así :



La ecuación de Nernst para esta reacción química será :

$$E_T = E_T^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln K. \quad 3.17$$

En donde :

E_T = Potencial (Volts)

E_T° = Potencial Standard (Volts)

F = Constante (23 Kcal/Volts)

n = Número de electrones

T = Temperatura absoluta

R = Constante (1.98 calorías/° C x mol)

K = Constante de reacción

Donde :

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_H^m}{a_A^a \cdot a_{H_2O}^b} \quad 3.17$$

$$PH = -\log (a_{H^+}) \quad 3.18$$

Además :

$$\Delta G_T^{\circ} = nFE_T^{\circ} \quad 3.19$$

Cuando $n = 0$ entonces :

$$\text{Log } K = - \Delta G^\circ / RT \quad 3.21$$

Siendo :

$$\Delta G^\circ_f = \text{Energía libre de formación}$$

$${}^a C, {}^a H^+, {}^a A, {}^a H_2O = \text{Actividades de los compuestos}$$

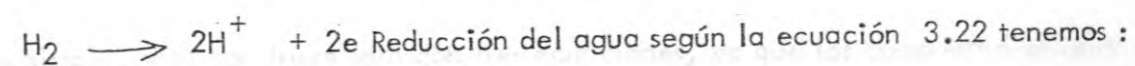
Considerando la actividad del agua igual a 1.0 y reemplazando en la ecuación (3.17)

obtenemos :

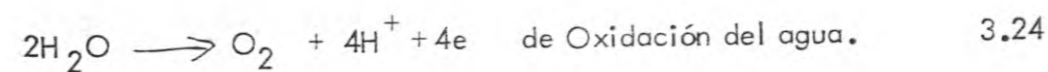
$$E_T^\circ = \Delta G_{nF}^\circ + \frac{0.06}{n} \text{Log} \frac{({}^a C)^c ({}^a H^+)^m}{({}^a A)^a} \quad 3.22$$

DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DEL AGUA

Como los diagramas potencial - PH nos permite ver los campos de estabilidad de compuestos con respecto al potencial y al PH, es muy importante conocer el diagrama de estabilidad del agua como función del potencial y el PH. Para construir este diagrama plantearemos directamente las ecuaciones de oxidación - reducción del agua :



$$E_T = -0.06 \text{ PH} \quad 3.23$$



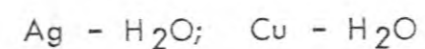
Según la ecuación 3.24 tenemos :

$$E_T = 1.23 - 0.06 \text{ PH} \quad 3.25$$

Llevadas estas ecuaciones al diagrama E - PH se tiene la gráfica No. 3 - 2.

Nótese que la diferencia de potencial que hay que aplicar para electrolizar el agua es constante e igual a 1.23 volts.

DIAGRAMA DE ESTABILIDAD PARA LOS SISTEMAS



Utilizando la ecuación (3.22) y asumiendo que las actividades de los sólidos puros es la unidad se obtiene la tabla No. 3.2. Llevadas las ecuaciones al diagrama potencial - PH se tienen las líneas de estabilidad de los diferentes compuestos posibles que se forman en cada sistema, asumiendo las actividades de las especies iónicas como 10^{-6} (Ver gráficas Nos. 3.3 y 3.4).

El diagrama potencial - PH del sistema Ag - H₂O dada la nobleza de este metal, es bastante simple, y se construye sólo con tres ecuaciones, ya que los compuestos estables en el rango de PH de 0 - 14 son :

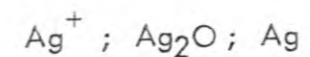
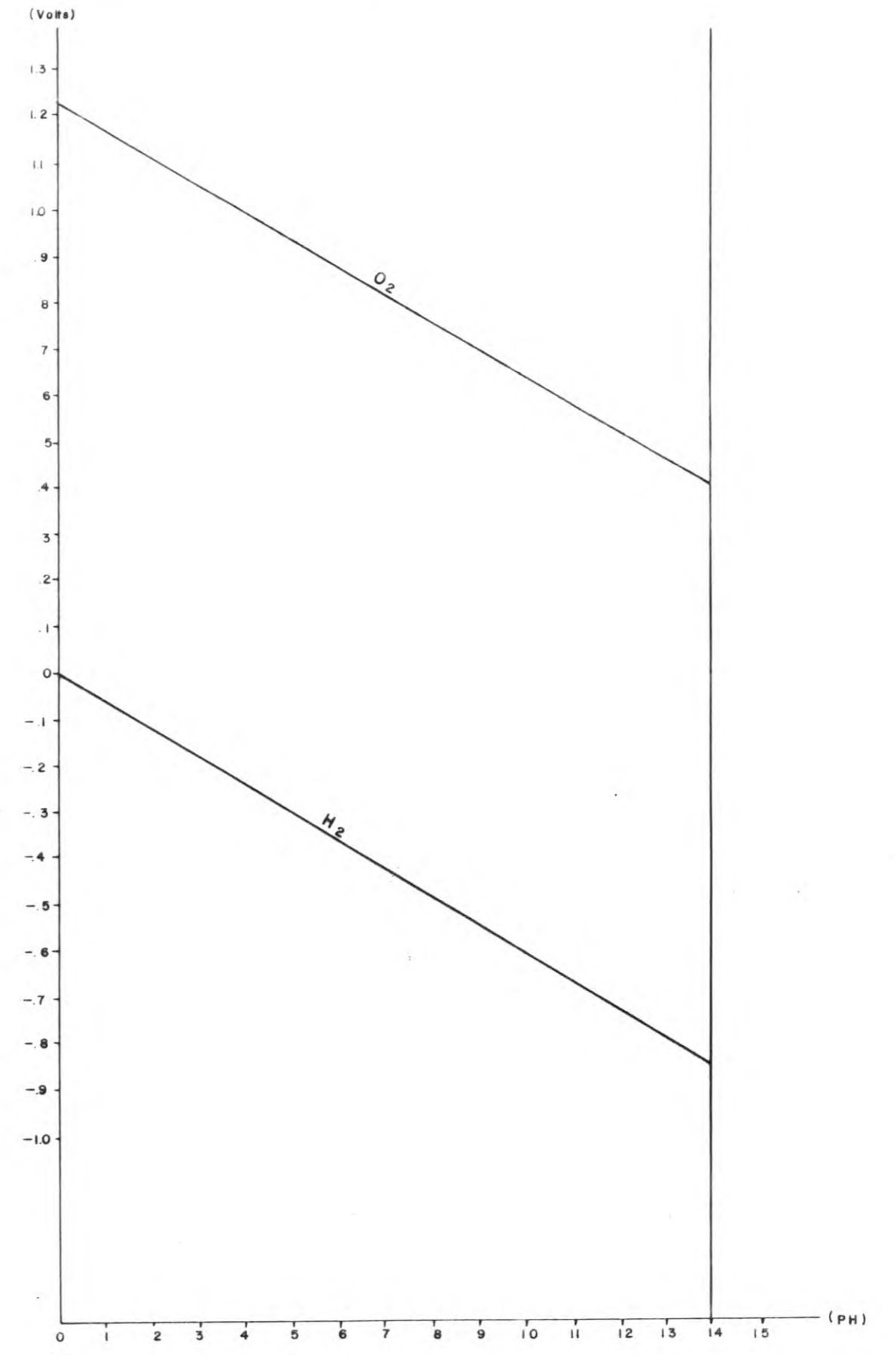


DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DEL AGUA

GRAFICA No. 3.2



REACCION	Log. H	ΔG° Kcal / mol	ΔH° Kcal / mol	ΔS° Cal/grado.mol
$\text{Cu}^+ + 2 \text{CN}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	23.94	- 32.70	- 29.40	+ 12.00
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{CN}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	5.30	- 7.23	- 11.40	- 13.40
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} + \text{CN}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	1.50	- 2.00	- 11.20	- 31.00
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	20.44	- 27.73	- 32.90	- 16.00
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	1.55	- 2.10	- 0.60	+ 5.00

TABLA 3.2 VALORES TERMODINAMICOS PARA LOS SISTEMAS
 $\text{Cu}^+ - \text{CN}^-$; $\text{Ag}^+ - \text{CN}^-$

REACCION	ΔG° Kcal / mol	E (VOLTIOS)
$Ag_2^+(s) \longrightarrow Ag^+ + e$	17.94	$0.78 + 0.06 \text{ Log } \alpha_{Ag^+}$
$2 Ag^+ + H_2O \longrightarrow Ag_2O + 2H^+$	17.18	$PH = 6.33 - \text{Log } \alpha_{Ag^+}$
$2 Ag(s) + H_2O \longrightarrow Ag_2O + 2H^+ + 2e$	53.82	$1.17 - 0.06 PH$
$Cu(s) \longrightarrow Cu^+ + 2e$	15.53	$0.337 + 0.03 \text{ Log } \alpha_{Cu^{++}}$
$Cu(s) + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e$	21.71	$0.470 - 0.06 PH$
$2 Cu^{++} + H_2O + 2e \longrightarrow Cu_2O + 2H^+$	-9.35	$0.203 + 0.06 PH + 0.06 \text{ Log } \alpha_{Cu^{++}}$
$Cu^{++} + H_2O \longrightarrow CuO + 2H^+$	10.76	$PH = 3.945 - 0.5 \text{ Log } \alpha_{Cu^{++}}$
$Cu_2O + H_2O \longrightarrow CuO + 2H + 2e$	30.87	$0.67 - 0.06 PH$
$Cu_2O + 3H_2O \longrightarrow 2CuO_2^- + 6H + 2e$	118.45	$2.568 - 0.18 PH + 0.06 \text{ Log } \alpha_{CuO^-}$
$CuO + H_2O \longrightarrow CuO_2^- + 2H^+$	43.79	$PH = 16.055 + 0.5 \text{ Log } \alpha_{CuO^-}$

TABLA 3.3 REACCIONES POSIBLES PARA LOS SISTEMAS Ag - H O ; Cu - H O

DIAGRAMA DE ESTABILIDAD PARA EL SISTEMA Ag - H₂O

GRAFICA No. 3 - 3

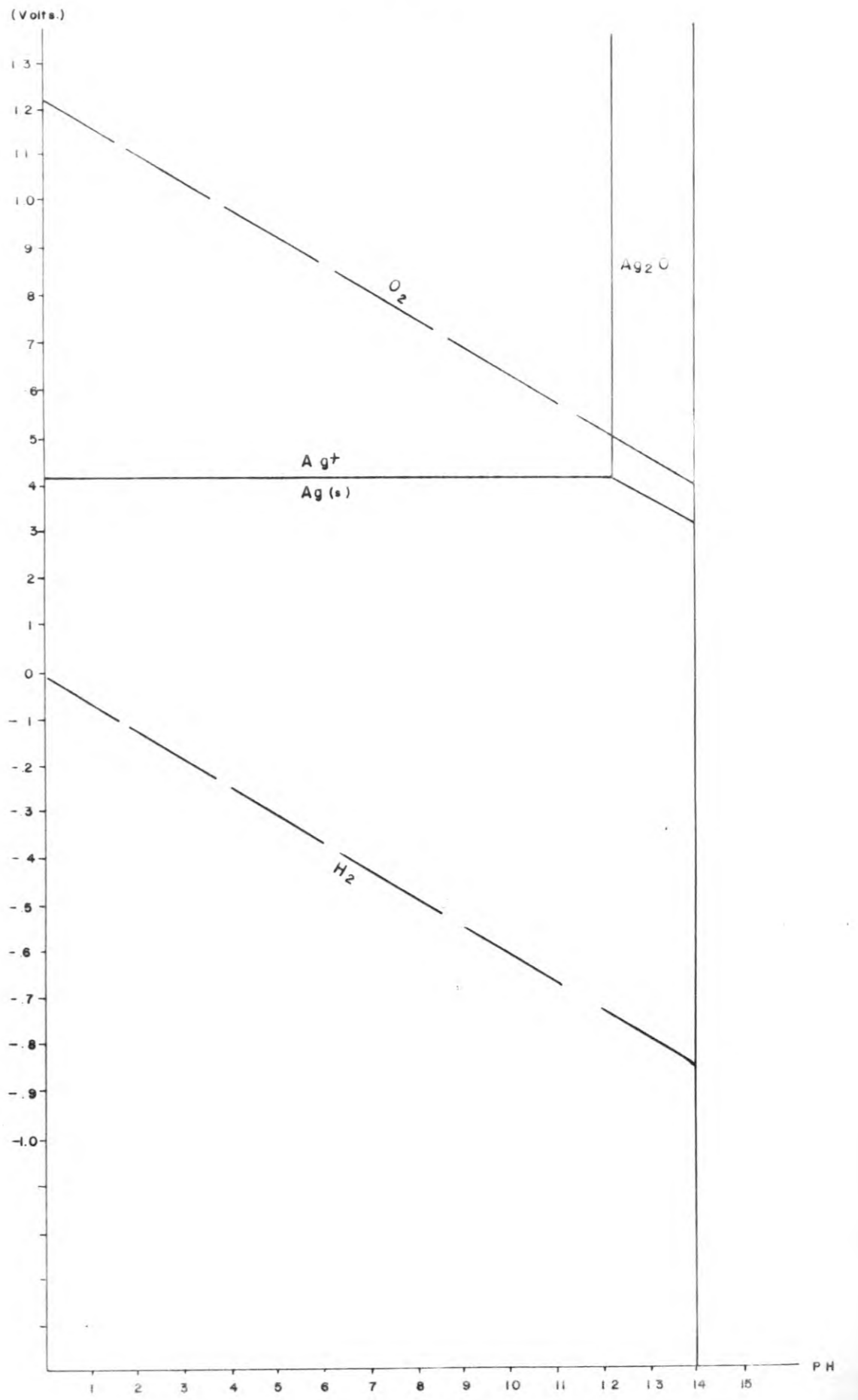


DIAGRAMA DE ESTABILIDAD PARA EL SISTEMA Cu - H₂O

GRAFICA N.º 3-4

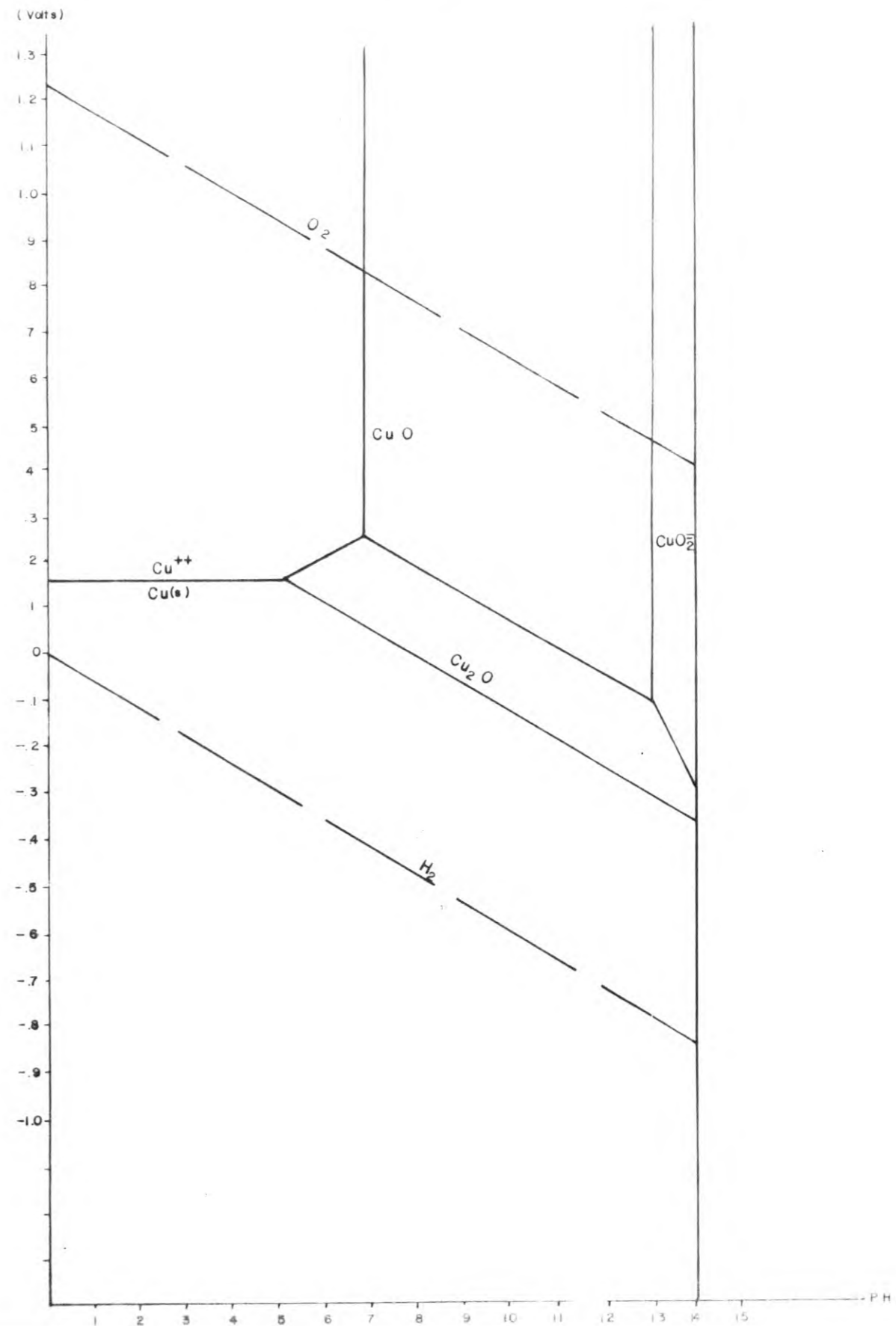
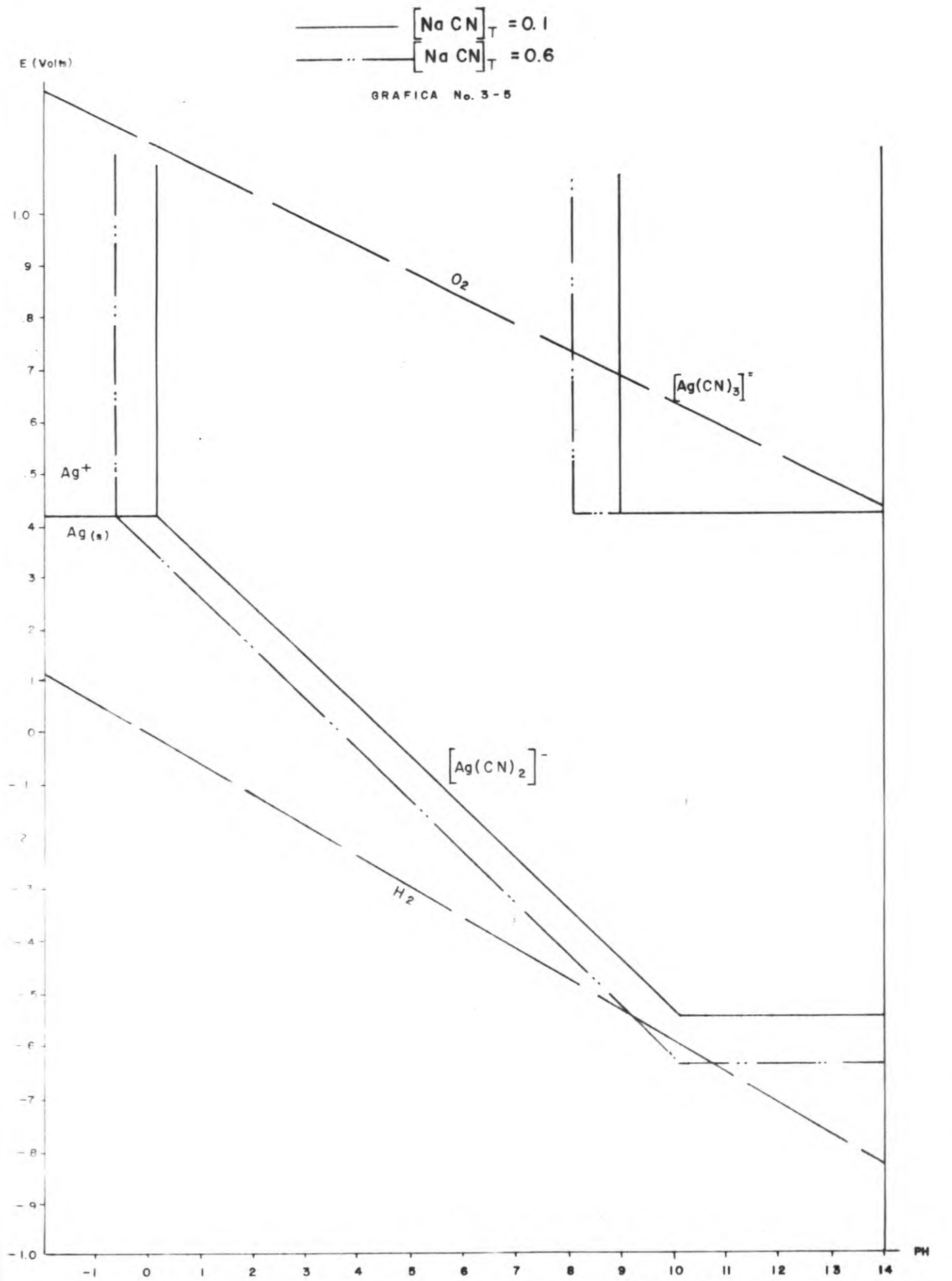


DIAGRAMA DE ESTABILIDAD PARA EL SISTEMA Ag - CN



———— $[\text{Na CN}]_T = 0.1$
 - - - - - $[\text{Na CN}]_T = 0.6$

GRAFICA No. 3-5

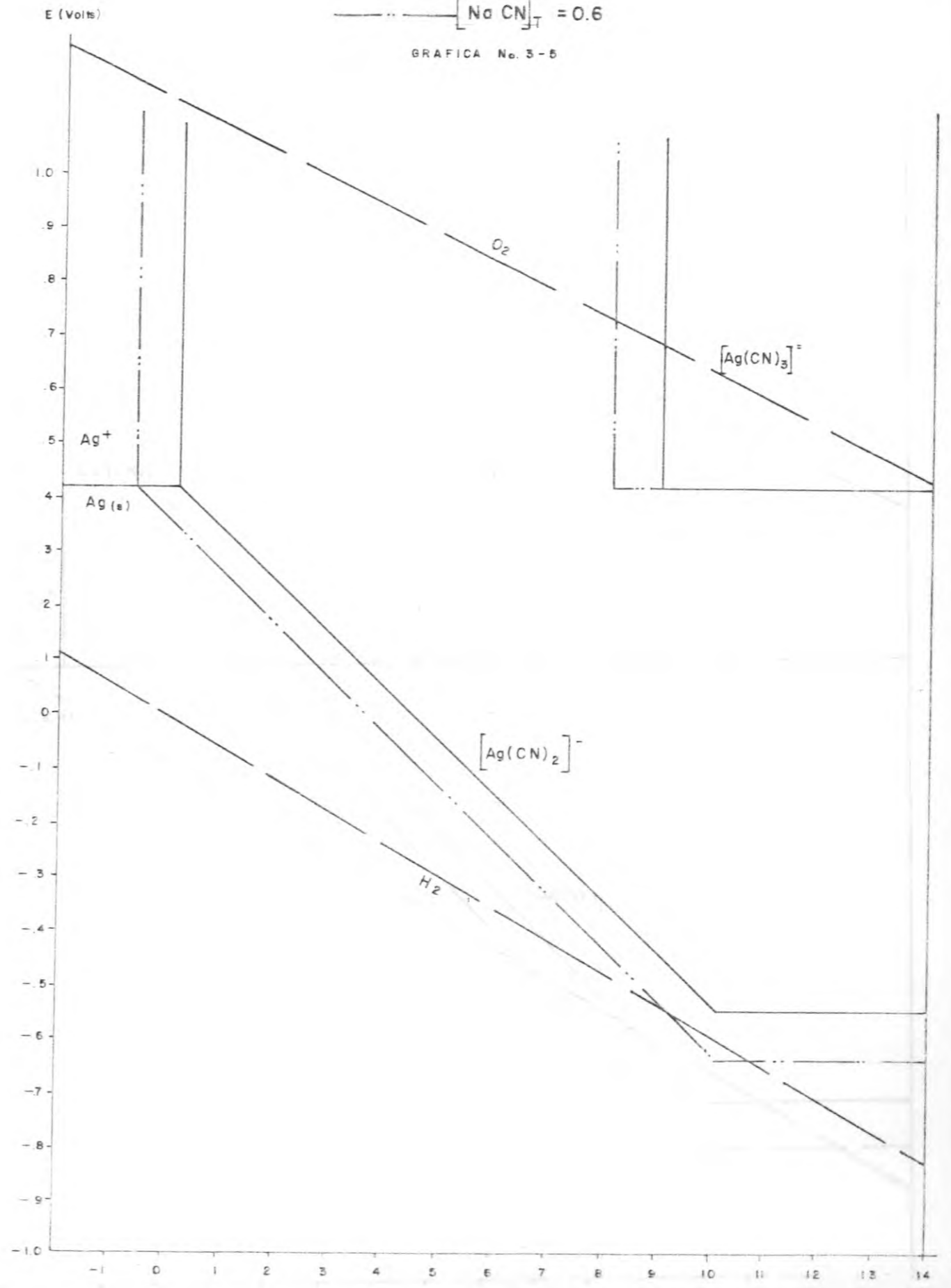
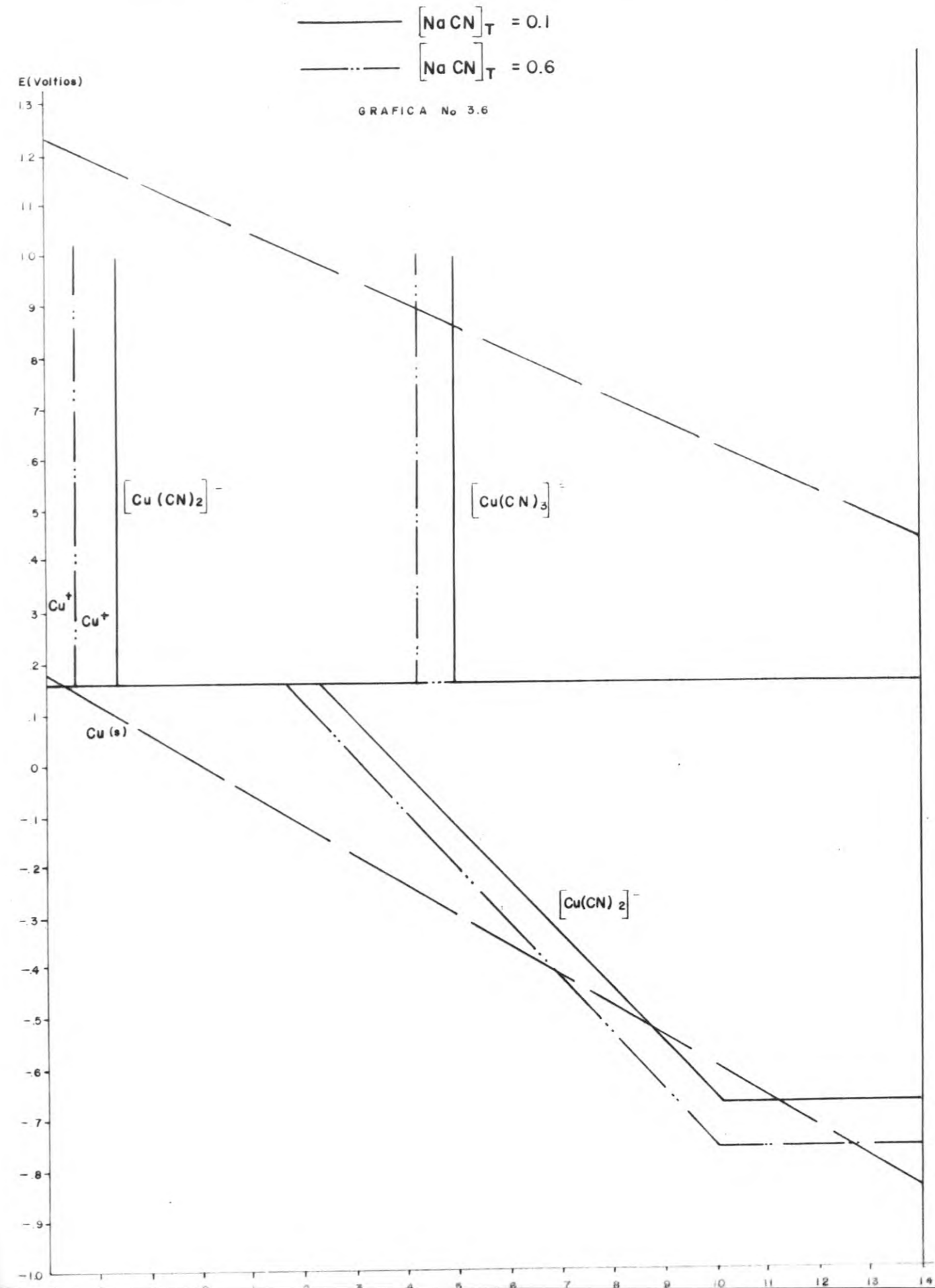


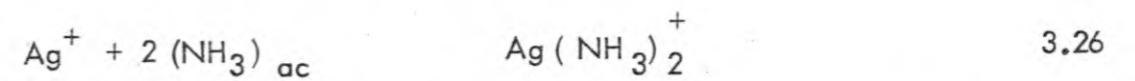
DIAGRAMA DE ESTABILIDAD PARA EL SISTEMA Cu - CN⁻



INFLUENCIA DE ELEMENTOS ACOMPLEJANTES EN LOS DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD.

Antes de entrar a estudiar la influencia de la formación de complejos en los diagramas E - PH, recordemos que un ión complejo se forma por la reacción directa entre iones simples o entre un ión y una molécula neutra.

El ión SO_4^{2-} por ejemplo no puede considerarse como un ión complejo, ya que no se forma por reacción directa entre iones S y O. En cambio, el ión $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ cae dentro de esta definición por cuanto se formó según la reacción.



Se llama número de coordinación el número máximo de ligandos *, que pueden unirse al átomo central.

Pueden deducirse termodinámicamente los distintos tipos de iones en equilibrio si se pone en contacto un ión con un elemento acomplexante.

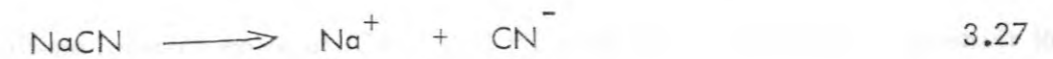
Es decir conocidas las constantes de equilibrio y las cantidades iniciales de ión y ligante, es posible calcular las proporciones relativas de cada uno de estos iones en el equilibrio.

* Se llama ligando al grupo (NH_3) que se une a Ag^+ .

DIAGRAMA DE ESTABILIDAD PARA LOS SISTEMAS Ag - CN; Cu - CN.

Veamos ahora lo que sucede al campo de estabilidad de la plata y el cobre en presencia de iones CN^- . Para construir estos diagramas, demostraremos que conocida la cantidad de CN^- total agregado, es posible encontrar una relación entre el CN^- libre y PH.

Si agregamos NaCN al agua, se tienen las siguientes relaciones de equilibrio :



Por otra parte :

$$(\text{NaCN})_{\text{T}} = (\text{HCN}) + (\text{CN}^-) \quad 3.29$$

Del equilibrio del HCN se obtiene que :

$$\text{Log } K = \text{Log} \frac{(\text{H}^+)(\text{CN}^-)}{(\text{HCN})} = -9.4 \quad 3.30$$

Que se puede escribir como :

$$(\text{CN}^-) = (\text{HCN}) \times 10^{\text{PH} - 9.4} \quad 3.31$$

Reemplazando en 3.29 entonces :

$$(\text{NaCN})_{\text{T}} = (\text{HCN}) (1 + 10^{\text{PH} - 9.4}) \quad 3.32$$

Que en forma logarítmica se puede escribir :

$$\text{Log (HCN)} = \text{Log (NaCN)}_T - \text{Log (1 + 10^{\text{PH}-9.4})} \quad 3.33$$

De la ecuación (3.31) :

$$\text{Log (HCN)} = \text{Log (CN}^-) - \text{PH} + 9.4 \quad 3.34$$

Igualando 3.33 y 3.34 se obtiene finalmente que :

$$\text{Log (CN}^-) = \text{Log (NaCN)}_T + \text{PH} - 9.4 - \text{Log (1 + 10^{\text{PH}-9.4})} \quad 3.35$$

Esta última relación entre el (CN^-) y el PH es la que se utiliza para construir los diagramas de estabilidad, en la tabla No. 3.4, se encuentran valores entre CN^- y el PH - cuando las concentraciones de cianuro total $(\text{NaCN})_T$ es 0.1 y 0.6 M. Que corresponde a 5 gr/lit y 30 gr/lit de solución de cianuro respectivamente.

Las reacciones para construir el diagrama potencial PH están recopiladas en la Tabla No. 3.5 en donde las ecuaciones allí escritas se obtienen utilizando las ecuaciones 3.22, y - 3.35. Tomando las actividades de las especies iónicas como 10^{-6} se obtienen las gráficas No. 3.5 y 3.6 que representan los diagramas de estabilidad de los sistemas ----- Ag - CN y Cu - CN respectivamente.

$[\text{NaCN}]_T = 0.1$		$[\text{NaCN}]_T = 0.6$	
P H	$[\text{CN}^-]$	P H	$[\text{CN}^-]$
14	10^{-1}	14	$10^{-0.2}$
13	10^{-1}	13	$10^{-0.2}$
12	10^{-1}	12	$10^{-0.2}$
11	10^{-1}	11	$10^{-0.2}$
10	$10^{-1.1}$	10	$10^{-0.3}$
9	$10^{-1.4}$	9	$10^{-0.74}$
8	$10^{-2.4}$	8	$10^{-1.6}$
7	$10^{-3.4}$	7	$10^{-2.6}$
6	$10^{-4.4}$	6	$10^{-3.6}$
5	$10^{-5.4}$	5	$10^{-4.6}$
4	$10^{-6.4}$	4	$10^{-5.6}$
3	$10^{-7.4}$	3	$10^{-6.6}$
2	$10^{-8.4}$	2	$10^{-7.6}$
1	$10^{-9.4}$	1	$10^{-8.6}$
-1.6	$10^{-12.0}$	-0.6	$10^{-10.2}$
		-2.4	$10^{-12.0}$

TABLA 3.4 RELACION PH - CN PARA CONSTRUIR DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD

REACCION	ΔG° KCal/mol	E (VOLTIOS)
$\text{Ag(s)} \longrightarrow \text{Ag}^+ + e$	17.94	$0.78 + 0.06 \text{ Log } \text{Ag}^+$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	-27.73	$\text{Log } [\text{CN}^-] = -10.2 + 0.5 \text{ Log } \frac{Q [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{Q \text{Ag}^+}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_3]^-$	-2.10	$\text{Log } [\text{CN}^-] = -1.5 + \text{Log } \frac{Q [\text{Ag}(\text{CN})_3]^-}{Q [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$
$\text{Ag(s)} + 2 \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e$	-7.15	$-0.31 - 0.12 \text{ Log } [\text{CN}^-] + 0.06 \text{ Log } Q [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
$\text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu}^+ + e$	11.96	$0.52 + 0.06 \text{ Log } Q \text{Cu}^+$
$\text{Cu}^+ + 2 \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	-3.27	$\text{Log } \text{CN}^- = -12.0 + 0.5 \text{ Log } \frac{Q [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}{Q \text{Cu}^+}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$	-7.23	$\text{Log } \text{CN}^- = -5.3 + \text{Log } \frac{Q [\text{Cu}(\text{CN})_3]^-}{Q [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}$
$\text{Cu(s)} + 2 \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e$	-9.89	$-0.43 - 0.12 \text{ Log } [\text{CN}^-] + 0.06 \text{ Log } Q [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$

TABLA 3.5 REACCIONES POSIBLES PARA LOS SISTEMAS Ag-CN⁻; Cu-CN⁻.

CAPITULO IV

PROCESO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

PROCESO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

DESCRIPCION GENERAL DEL EQUIPO

El equipo empleado para la realización de este estudio se puede clasificar de acuerdo con las etapas del proceso : lixiviación, tostación - lixiviación.

Para la tostación se utilizó una mufla de resistencia marca Terrigeno. El mineral se introdujo a la mufla en tostadores de arcilla, procurando mantener un calor uniforme sobre la muestra.

En el sistema de lixiviación tanto en el mineral sin tostar como en el tostado se introdujo en recipientes de madera adecuados para la lixiviación por percolación, simulando los empleados en la mina.

Los ensayos realizados en la mina fueron de mineral sin tostar y en los tanques que allí existen.

MATERIA PRIMA

Como material de trabajo, para este estudio se utilizó mineral de la mina La Mascota. Situada en el Corregimiento de California (Santander). Fueron estudiados varias frentes de las siguientes características :

- a) $\text{Cu} = 2.23\%$; $\text{Au} = 11.75 \text{ gr/ton}$
 $\text{Ag} = 142.0 \text{ gr/ton}$
- b) $\text{Cu} = 2.65\%$, $\text{Au} = 14.0 \text{ gr/ton}$, $\text{Ag} = 212. \text{gr/ton}$
- c) $\text{Cu} = 2.4\%$; $\text{Au} = 34.0 \text{ gr/ton}$; $\text{Ag} = 1444 \text{ gr/ton}$

Para disolver el cobre soluble formado durante la tostación se utilizó agua :

El solvente utilizado para la lixiviación de oro y plata fué solución de cianuro a diferentes concentraciones.

ANALISIS DE TAMICES

Uno de los primeros pasos consistió en hacer análisis de tamices, para lo cual se utilizaron tamices Tyler. Para esta operación se tomaron 500 gramos de mineral, obteniéndose en cada malla la retención estipulada en la tabla 4 - 1.

Malla	Mineral retenido	% Retenido	% de Cu
14	18.70	8.74	1.15
20	5.40	1.08	0.90
35	38.05	7.61	1.30
48	51.15	10.23	1.90
65	23.15	6.63	1.68
100	63.95	12.79	2.02
150	68.70	13.74	2.10
- 150	221.00	44.20	2.15
Σ	500	100	2.23

Tabla 4 - 1 Análisis de tamices y cobre.

Se realiza un análisis de tamices para saber el contenido de oro y plata en cada malla. Según Tabla 4 - 2.

Malla	Au gr/ton.	Ag gr/ton.
14	12.0	72.0
20	12.3	73.6
30	10.3	69.6
50	14.7	130.2
100	13.2	127.7
- 100	11.3	175.4

Tabla 4 - 2 Análisis de tamices para oro y plata.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Primero se hablará de los ensayos de tostación que se efectuaron según estudio realizados por Carmen León (28).

Cuando la mufla había alcanzado la temperatura de tostación se introdujo el mineral. El tiempo de ensayo se tomó a partir del momento en que se estabiliza la temperatura. Algunos ensayos se realizaron a tres y otros a cuatro horas, después de este tiempo se desconectaba la mufla y se extraían los tostadores; cuando el mineral alcanzaba la temperatura ambiente, se lixivió con agua hasta eliminar el cobre soluble; enseguida se seca el mineral para hacer análisis de cobre y luego lixiviar con solución de cianuro. Los análisis químicos efectuados para la determinación de cobre fueron hechos por absorción atómica.

ENSAYOS DE TOSTACION Y CIANURACION

En el presente trabajo, se partió de mineral ya en condiciones de tostar y lixiviar, es decir las operaciones de trituración y molienda, etc. fueron hechas con anterioridad.

El mineral tostado primero se lixivió con agua para la eliminación del cobre, transformado a Sulfato.

A cada una de las soluciones líquidas se les determinó la cantidad de cobre extraído.

El procedimiento seguido en la etapa de lixiviación con cianuro es : Se toma 1000 gramos de mineral, cuyo diámetro promedio de las partículas tiene un valor de 0.097 mm (análisis diferencial de tamices (29)), se lava con agua hasta la eliminación de sales solubles; hasta su eliminación completa, se hace ensayos con Ferrocianuro y Ferricianuro periódicamente, luego de la eliminación de sales se mide el P.H. Se agrega cal al mineral lavado y se sigue lavando el mineral hasta ajustar un P.H entre 7 - 8.

El hecho de agregar cal, se debe a la descomposición de las soluciones cianuradas. - Una solución de cianuro alcalina hidroliza como sigue :



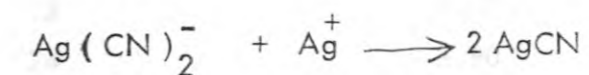
Si el alcalí es apreciable entonces la descomposición del cianuro puede ser despreciable. En la práctica la adición de cal a la pulpa es prácticamente universal no solo para prevenir pérdidas por hidrolisis sino también para neutralizar cualquier constituyente ácido del mineral, el cual podría liberar ácido cianhídrico; otro factor que afecta la descomposición de soluciones cianuradas es la presencia del dióxido de carbón en el aire. Algunos álcalis mantienen la alcalinidad de la solución y reaccionan con el dióxido de carbón para formar compuestos como el carbonato de calcio.

Después de lavado el mineral, se le agrega 1.500 ml de solución de cianuro y se empieza a hacer pasar la solución lentamente durante 80 horas.

Se toman muestras de solución lixiviada de intervalos de tiempo, para análisis, de cianuro, que se hace por el método de liebig (30) que consiste en la valoración de una solución neutra o alcalina de un cianuro con nitrato de plata. La reacción que ocurre es la siguiente :



Tan pronto termina la reacción anterior, la primera gota en exceso de AgNO_3 reacciona con el complejo y forma un precipitado o turbidez blanca de AgCN que sirve como indicador. La reacción es :



En este estudio se trabajó con varias soluciones de cianuro que se insertarán en el respectivo ensayo.

Al final de la lixiviación se hizo análisis para oro, plata y cobre.

ENSAYOS REALIZADOS

1.- Mineral 1.000 gramos.

Análisis Au = 14.0 gr/ton Ag = 212 gr/ton Cu 2.65%

Tiempo de tostación de 3 horas

Temperatura de tostación : 600° C

Eliminación de cobre con agua : 46.5%

Cal agregada : 1.5 gramos

P.H. obtenido : 8.2

1.500 ml de solución de cianuro al 0.49%

La tabla 4.3 nos indica el tiempo y cantidad de cianuro consumido.

Tiempo horas	NaCN libre (grs)	NaCN consumido (grs)
0	7.35	0.0
12	4.65	2.70
24	3.90	3.45
36	3.45	3.90
48	3.00	4.45
60	1.80	5.55
72	1.80	5.5

Tabla 4 - 3. Mineral tostado, tiempo de lixiviación y cianuro consumido.

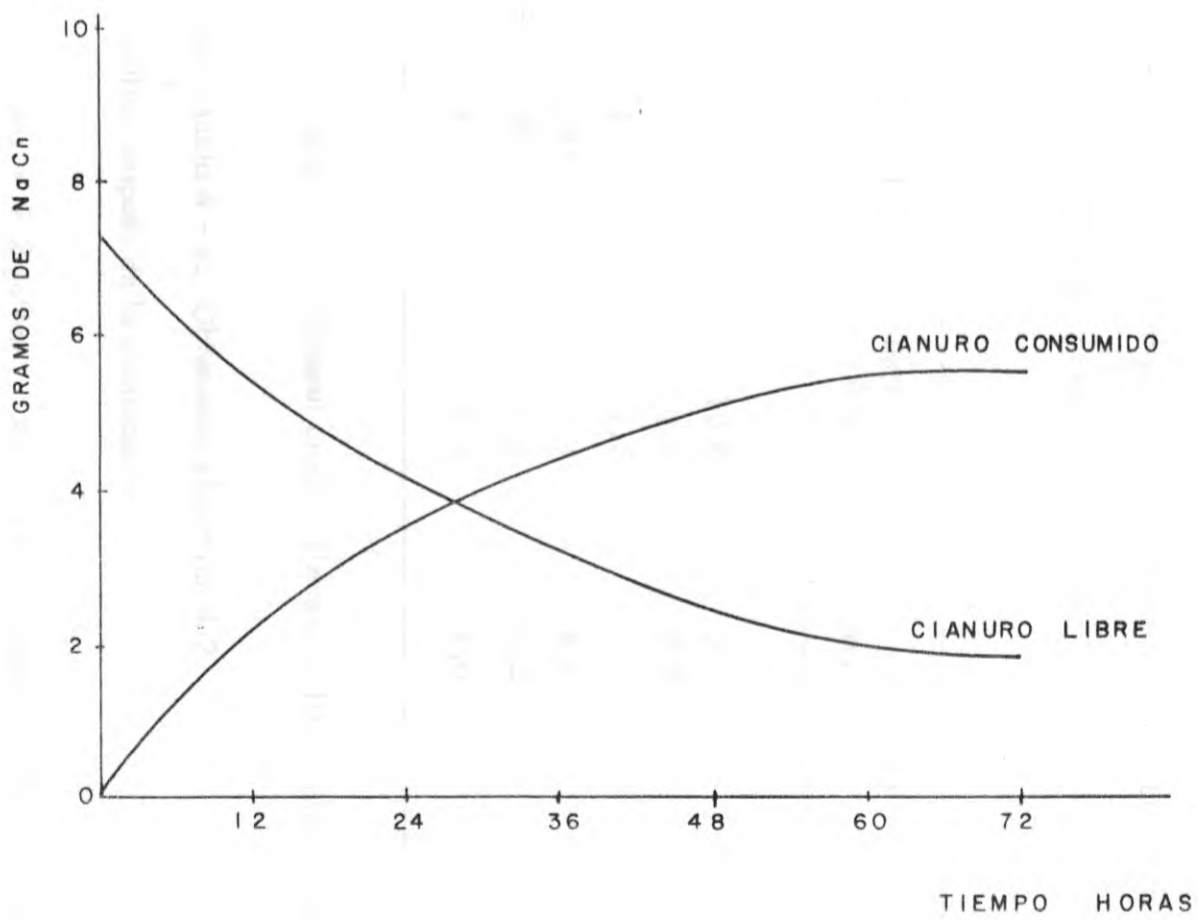
De la tabla 4 - 3. Obtenemos el gráfico 4.1.

Análisis después de la cianuración.

Au = 4.2 gr/ton Ag = 84.8 gr/ton Cu = 1.34%

% de extracción Au = 70

% de extracción Ag = 60



MINERAL TOSTADO
 CONSUMO DE CIANURO CONTRA TIEMPO
 GRAFICA 4 - I

Cianuro consumido = 5.5 Kg/ ton de mineral

2.- El mismo mineral pero sin someter a tostación. La Tabla 4 - 4. Indica Tiempo de Lixiviación y cianuro consumido.

Tiempo horas	NaCN libre Grs.	NaCN consumido Grs.	% de extracción de cobre
0	10.0	0.0	0.0
6	2.2	7.8	12.3
12	1.8	8.2	12.8
24	1.4	8.6	13.4
36	0.6	9.4	13.8
48	0.5	9.0	14.3

Tabla 4 - 4. Mineral crudo. Tiempo de lixiviación y cianuro consumido.

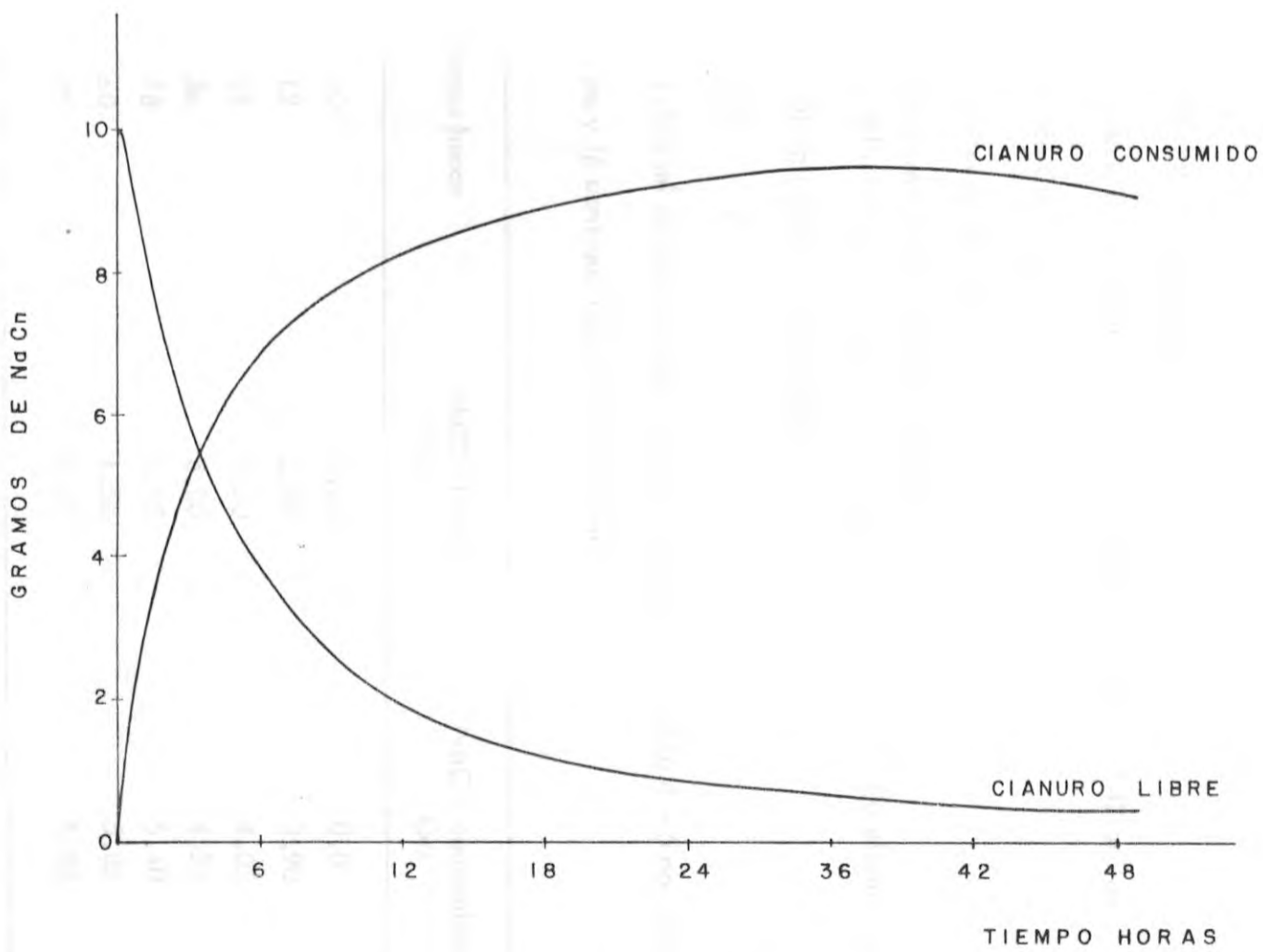
De la tabla 4 - 4. Obtenemos el gráfico 4.2.

Análisis después de la cianuración :

Au = 7.2 gr/ton Ag = 180.2 gr/ton Cu = 1.46%

% de extracción de Au = 48.58

% de extracción de Ag = 14.98



MINERAL CRUDO
 CONSUMO DE CIANURO CONTRA TIEMPO
 GRAFICA 4-2

Cianuro = 9 Kg/ ton de mineral

3.- Mineral 1.000 gramos

Análisis del mineral Au = 11.75 gr/ton Ag = 142 gr/ton

% de Cu = 2.23

Tiempo de tostación : 3 horas

Temperatura de tostación : 500° C

Se eliminó el cobre en forma de sulfato con agua. % Cu eliminado 49.8.

Cal agregada : 1.5 gramos

P.H. = 8

1.500 ml de solución de cianuro al 0.49%. La Tabla 4 - 5 nos indica el tiempo y la cantidad de cianuro consumido.

Tiempo horas	NaCN libre Grs	NaCN consumido Grs
0	7.35	0.0
12	3.45	3.90
24	3.30	4.05
36	3.00	4.35
48	1.95	5.40
60	1.50	5.85
72	1.50	5.85

Tabla 4 - 5. Mineral tostado 500° C. Tiempo de lixiviación y cianuro consumido.

Análisis después de la cianuración :

Au = 3.30 gr/ton Ag = 93.30 gr/ton %Cu = 0.54

% de extracción de Au = 71.91

% de extracción de Ag = 34.30

Cianuro = 5.85 Kg/ton de mineral

La Tabla 4 - 5 nos dá el gráfico 4.3.

4.- El mismo mineral que el anterior

Au = 11.75 gr/ton Ag = 142 gr/ton % de Cu = 2.23

Este ensayo se hizo sin tostación.

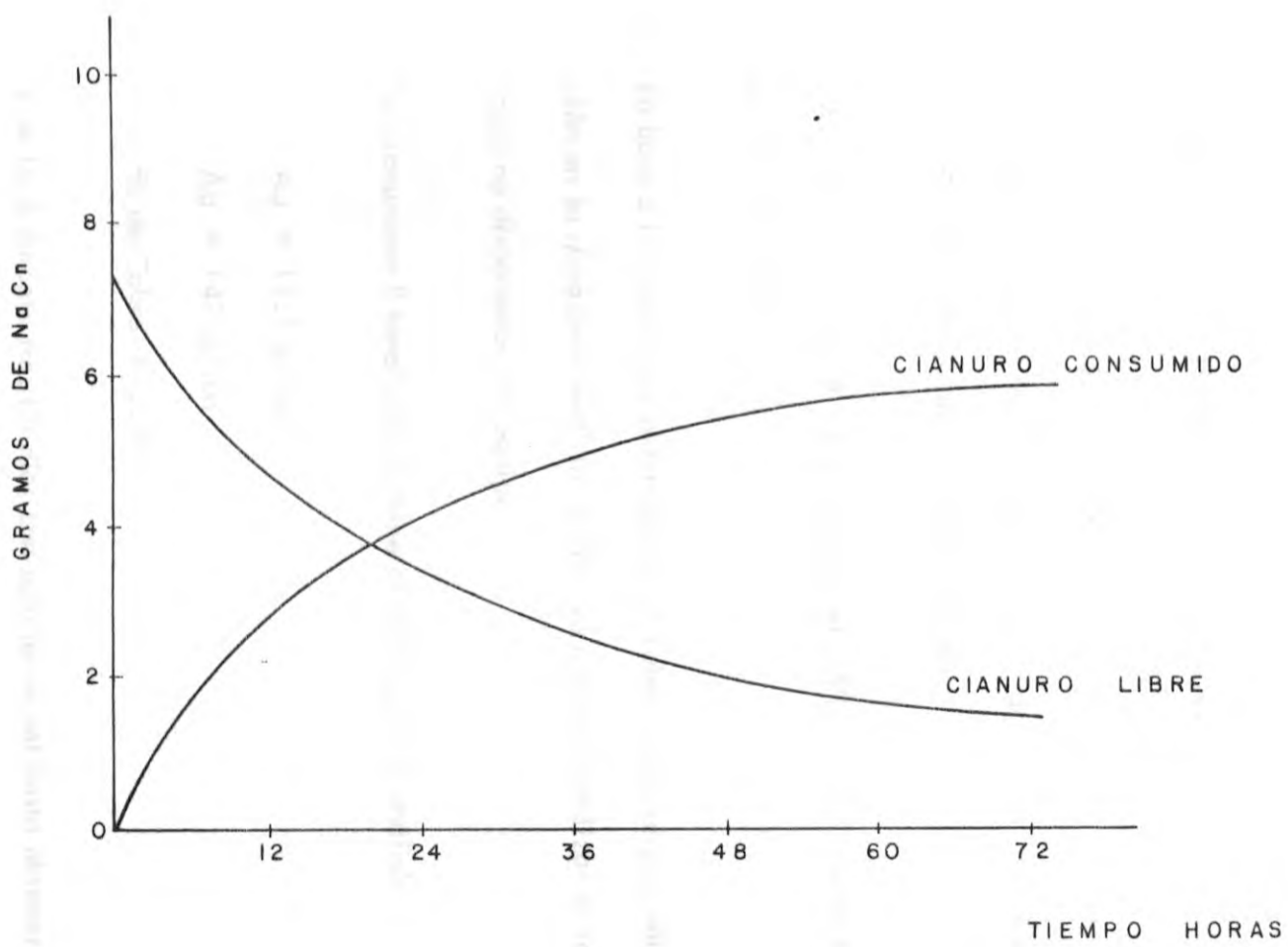
Cal agregada = 1.5 gramos

P.H. = 8

Solución 3.000 ml al 0.5%

La Tabla 4 - 6 nos indica, el tiempo y la cantidad de cianuro consumido.

Tiempo horas	NaCN libre Grs	NaCN consumido Grs	% de extracción de cobre
0	15.0	0.0	0.0
6	5.2	9.8	9.80
12	5.0	10.0	12.80
18	4.9	10.1	13.00
24	4.8	10.2	13.30
36	4.7	10.3	13.80
48	4.6	10.4	13.9
60	4.5	10.5	14.0
72	4.5	10.5	14.0



MINERAL TOSTADO
 CONSUMO DE CIANURO CONTRA TIEMPO
 GRAFICA 4-3

TIEMPO HORAS	CIANURO CONSUMIDO (GRAMOS)	CIANURO LIBRE (GRAMOS)
0	0.0	7.5
12	2.5	5.0
24	4.0	3.5
36	4.8	2.7
48	5.3	2.2
60	5.8	1.7
72	6.0	1.5

Tabla 4 - 6. Tiempo de lixiviación y cianuro consumido mineral crudo.

De la tabla 4 - 6. Obtenemos el gráfico 4.4.

Análisis después de cianurado :

Au = 9.2 gr/ton Ag = 153.2 gr/ton Cu = 1.92%

Cianuro consumido = 10.5 Kg/ton

De la tabla 4 - 4 y 4 - 6 se obtiene el gráfico 4.5 . % de cobre disuelto contra tiempo de cianuración.

En base a los resultados obtenidos en el Laboratorio, se procedió a hacer una cianuración en la mina de mineral sin tostar, ya que para realizar la tostación de varias toneladas no disponemos del equipo.

Se cianuraron 8 toneladas de mineral del siguiente análisis :

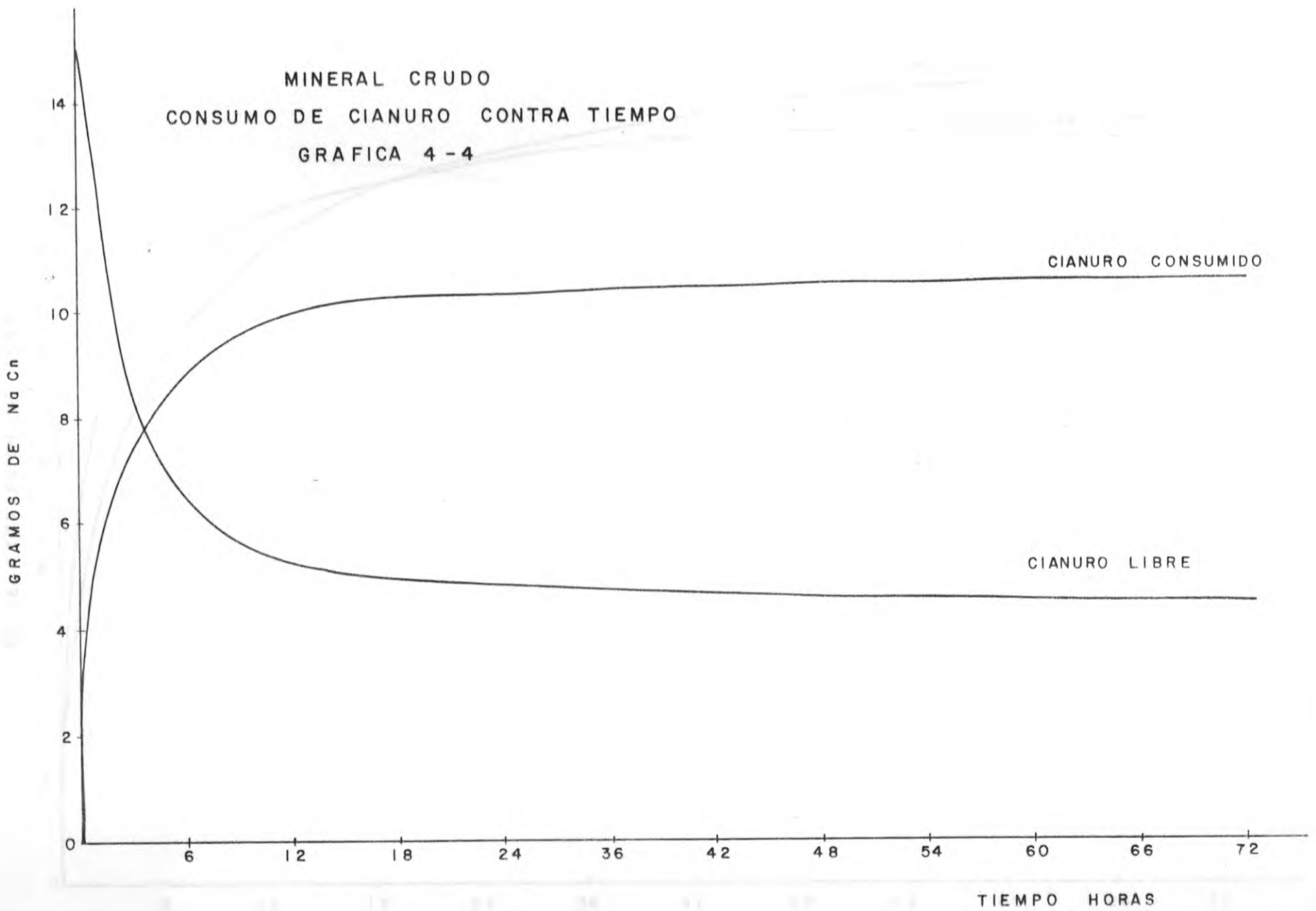
Au = 12.1 gr/ton

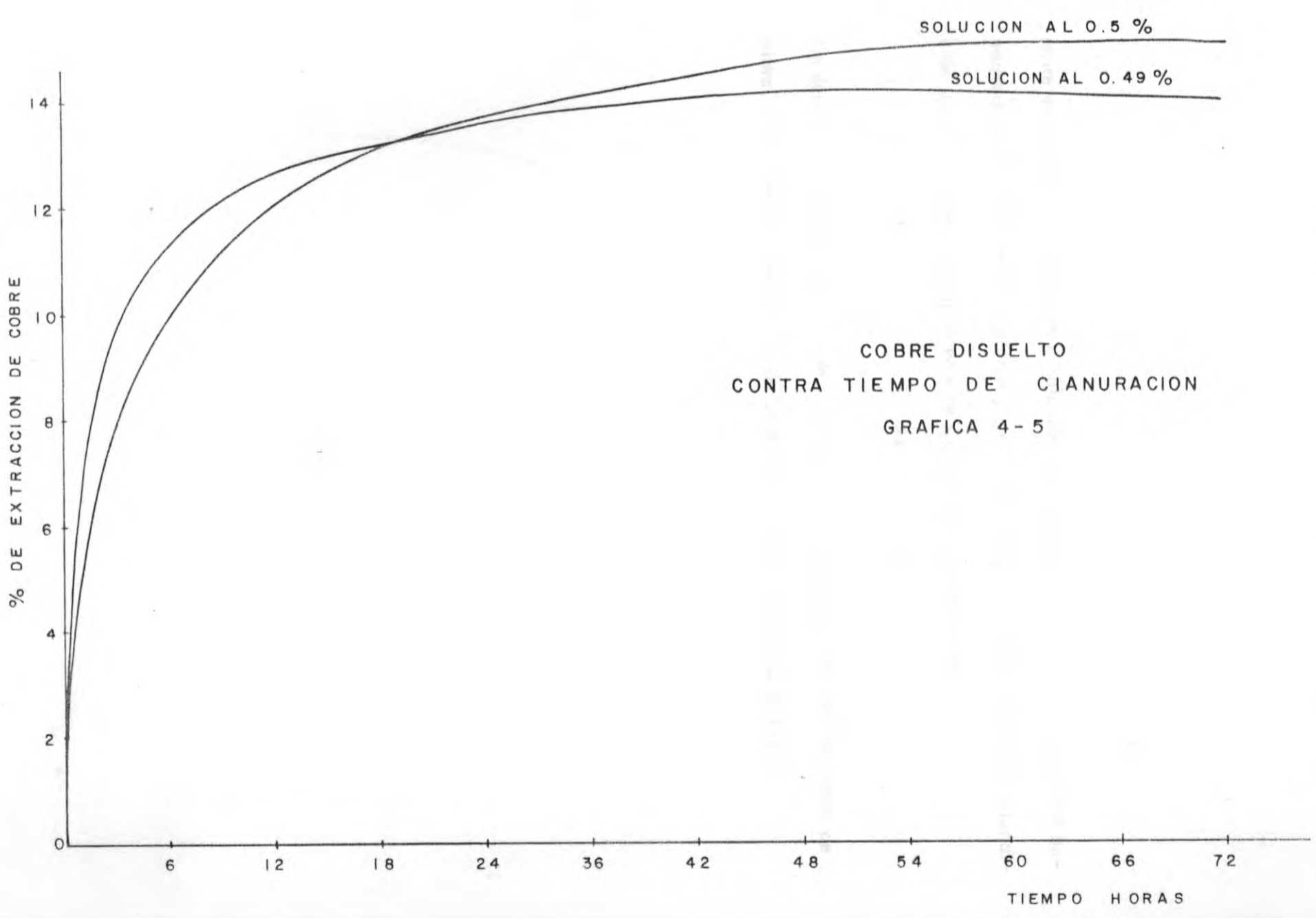
Ag = 142 gr/ton

% de Cobre = 2.21

Y se lavó durante tres (3) días con suficiente cal hasta obtener un P.H. = 8

Obtenido el P.H. adecuado, se inició la cianuración con una solución del 0.4% de







rante varios días (12) hasta que la solución no reaccionó más con el Zn en virutas depositado en las cajas de precipitación, el Zn se secó, se quemó y se sometió a fundición dando una barra principalmente de Cu con las siguientes leyes :

$$\text{Au} = 13.00 \qquad \text{Ag} = 21.80$$

De donde se saca conclusión que se extrajeron 12.9 gramos de oro y 89.34 gramos de plata. Obteniéndose una extracción de Au de 12.2% y una de Ag de 7.9%.

Faint, illegible text on the left page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the right page, possibly bleed-through from the reverse side.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El cumplimiento del objetivo de la investigación se ha alcanzado en la medida que se han obtenido los datos necesarios para el análisis de los resultados. Los resultados obtenidos demuestran que el uso de los recursos humanos en el sector público es eficiente y que el nivel de satisfacción de los empleados es alto. Se recomienda que se continúe con las políticas de desarrollo humano y que se promueva la participación de los empleados en la toma de decisiones.

Los resultados de esta investigación demuestran que el uso de los recursos humanos en el sector público es eficiente y que el nivel de satisfacción de los empleados es alto. Se recomienda que se continúe con las políticas de desarrollo humano y que se promueva la participación de los empleados en la toma de decisiones.

ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En el presente capítulo se hace un análisis de los resultados experimentales obtenidos y se anotan las principales conclusiones :

- La producción de sulfato de cobre durante la tostación no fué del 100% debido a las condiciones en que se realizó dicho ensayo. Se observó que se eliminó menos de un 50% de cobre como sulfato, quedando cobre como : Cu , CuSO_4 ; CuO y Cu_2O ó como sulfuro sin tostar.
- La formación de sulfato está limitada por el contenido de azufre en el mineral, la cantidad de oxígeno necesario y agitación; en nuestro caso los ensayos se realizaron en una mufla, el mineral no fué agitado por lo tanto el contacto entre la fase sólida y gaseosa fué muy irregular, debido a que solamente la capa superficial del mineral está en contacto directo con la atmósfera de la mufla y el resto del mineral lo realiza por difusión, la cual disminuye una vez que se oxida la capa superficial del mineral.
- La complejidad del mineral propicia la formación de diversos compuestos que consumen o comparten el SO_2 disponible para la sulfatación.
- Se considera que todo el cobre soluble producido durante la tostación es extraído al realizar el lavado con agua, esta operación puede tener un bajo rendimiento -

si no se emplea la suficiente cantidad de agua.

- En las gráficas 4.2 y 4.4 se puede observar que el consumo de cianuro es casi el doble debido a que en estos dos casos el mineral, no se ha sometido a tostación, con la cual se ha eliminado casi un 50% de Cu en forma de sulfato.
- En las gráficas 4.1 y 4.3 el consumo de cianuro también es significativo, debido a que existe aún cobre que puede estar como : CuO , CuSO_4 , Cu_2O y CuO y alguna parte como sulfuro.
- De la gráfica 4.5 observamos que el cianuro alcanza a disolver hasta un 14% del cobre, a pesar de que estudios realizados según Tabla 1 - 1 a temperatura de 23°C la calcopirita solo se disuelve hasta un 5.6% la diferencia probablemente se debe a que en nuestro mineral existen especies oxidadas de cobre.
- En cuanto a la diferencia de porcentaje de extracción de oro y plata del mineral crudo al tostado, se puede interpretar en el sentido que esta ocurriendo dos hechos importantes :
 - a) En el mineral crudo debido a que contiene sulfuro se puede estar formando complejos con el cianuro, los cuales están impidiendo que el cianuro reaccione con el oro.

- b) Otro factor que puede ser posible es que el oro se encuentra atrapado dentro del sulfuro el cual al ser sometido a tostación es liberado y así existe contacto con la solución de cianuro para mayor recuperación.

RECOMENDACIONES

- Para futuros ensayos se debe cambiar el diseño del sistema experimental para la tostación o sea un horno de lecho fluidizado, o un horno rotatorio donde se pueda controlar temperatura y entrada de aire.
- Se deben realizar ensayos para la recuperación del cobre después de la tostación con viruta de hierro.
- Realizar estudios utilizando lixiviación por agitación, variando la relación sólido líquido.
- Realizar estudios de concentración por gravedad, para luego tostar y cianurar.
- Finalmente se puede pensar en el montaje de una pequeña planta piloto (2 toneladas días) en la mina para ir haciendo ensayos más representativos. Para estos ensayos en mina es aconsejable un horno rotatorio por la facilidad de su manejo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Janin, Luis " Treatment of Cupriferous Gold Ores By Cyanide of Potassium " *Eng. Min. Jour*, Dic. 20, 1.904. Pág. 816.
- (2) " Copper Zinc In Cyanidation, Sulphide Acid Precipitation " Tech paper 494 (1.931) U.S. Bureau of mines.
- (3) *Electrochem. Soc. Trans.* Volúmen 62 Pág. 71.
- (4) *The cyanide Handbook*, Pág. 80
- (5) *I. M. M.* Vol. X, Pág. 109.
- (6) " Copper Cyanogen Complex In Cyanidation ", *Trans, C. I. M. M.*, 48, 1945 Pág. 237 - 251.
- (7) Calderón, Cristobal J. y Dámaso E. Hernández " Estudio sobre los fenómenos de segregación observados en la tostación de Calcopirita ", Bucaramanga, 1.976, Pág. 13 - 25.
- (8) Terke, Roserqvist, " Principles of extractive metalurgy ", Mc Graw - Hill, Tokyo, 1.974, Pág. 245 - 435.

- (9) Razouk R. I., G.A. Kolta y R. Sh Mighail, " The Roasting of Copper Sulphides " J. app. Chem; 15 april 1.965, p. 191.
- (10) Von Arsdale, George D. " Hidrometalurgica de Metales Comunes " Hispano Americano, Méjico, 1965. Pág 1. 52 y 75.
- (11) Limpio J. L. y A. DE LA Cuadra " Tostación en lecho fluidizado de concentrados cupríferos para su aprovechamiento hidrometalúrgico ". Metal Cenin Vol. 1 , 1.965 No. 4 Pág. 300.
- (12) Hendley, N and Tobachnich, H. Chemistre of Cianidation. American Cyanamid Co Mineral Dressing Notes No. 23 (1958) 17 - 26.
- (13) Penneman, R. A. and Jones L. H. " Infrared Absorption studies of aqueous - complex ions. II, Cyanides Complexes of Cu (I) in Aqueous Solution " J. of Chem Physic (1956) 24 : 293.
- (14) F. Kunschert, 2. Anorg chem, 41, 359 (1904).
- (15) H. Grossman and P. Von der Forst, Ibid., 43. 94 (1905).
- (16) A. Hoing, Z. Electrochem, 22, 286 (1916).
- (17) S.Glosstone, J. Chem Soc., 1929, 60.

- (18) H. T. S. Britton and E. N. Dodd, *ibid* 1935, 100 .
- (19) H. Brintzinger and H. Osswald *Z. Anorg Chem* 220. 177 (1934).
- (20) M. R. Thompson, *Trans electrochem, Soc.* 79, 417 (1941) .
- (21) G. Gabrielson, *Metal Finishing*, 52, 60 (1954).
- (22) C. Calmar and M. Costa, *Comptrend*, 243, 56, 1956.
- (23) R. Penneman and L. H. Jones *J. Chem., Phys*, 24, 293 (1956).
- (24) H. Basset and A. S. Corbet, *Chem Soc.* 125, 1660 (1924).
- (25) W. M. Latimer " Ther oxidation states of the elements and their potential in aqueous solutions " 2 end ed pp 185 - 6 prentice hall, inc., New York 1952.
- (26) F. Spitzer, *Z. Elak trochem.*, 11, 345 (1905).
- (27) Reed M. Izatt, H. Dee Johnston. Gerald D. Walt and James J. Christensen, *Inorganic Chemistry*, Vol. 6 No. 1 Enero 1967.
- (28) C. León, "producción directa del sulfato de cobre a partir de concentrados de calcopirita " Bucaramanga, 1.968. p. 108.

- (29) Foust, Alan S. y otros " Principios de operaciones unitarias " Ed. Continental S. A., Méjico 1.974.
- (30) García A. Jaime , " Química analítica cuantitativa " Ediciones U.I.S. 1.964.

Bucaramanga, Marzo de 1.980

Jorge Avella Salcedo

JORGE AVELLA SALCEDO
Ingeniero Metalúrgico
Universidad Industrial de Santander
Programa Asistencia Técnica Minera

Raúl Tarazona Prada

RAUL TARAZONA PRADA
Ingeniero Metalúrgico
Zona Minera de Bucaramanga

Orlando Antequera Stand

Vo.Bo. ORLANDO ANTEQUERA STAND
Ingeniero Jefe Zona Minera de Bucaramanga
Encargado



lap.-

Cianuración de minerales con contenidos de sulfuros de cobre en las plantas de extracción de oro y plata, Corregimiento de California, Municipio de Vetas, Departamento de Santander Ministerio de Minas y Energía.
División de Minas

333.85 C718c Ej. 1

CATALOGADO POR: HELP FILE LTDA

FECHA

FECHA