

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

INSTITUTO DE METALURGIA

POSGRADO EN INGENIERÍA DE MINERALES



"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración de Residuos Minerales del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz B.C.S."

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERIA DE MINERALES

PRESENTA:

I.Q. Sandra Anabel Orona Medina

ASESOR:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

COASESOR:

Dr. Roel Cruz Gaona

No. beca CONACYT: 618524

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P., JULIO DEL 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

INSTITUTO DE METALURGIA

POSGRADO EN INGENIERÍA DE MINERALES



"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata

por Cianuración de Residuos Minerales del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz Baja California, México."

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERIA DE MINERALES

PRESENTA:

I.Q. Sandra Anabel Orona Medina

ASESOR:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

COASESOR:

Dr. Roel Cruz Gaona

Sinodales:

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P., JULIO DEL 2021



18 de febrero de 2021





I.Q. SANDRA ANABEL ORONA MEDINA P R E S E N T E.

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Roel Cruz Gaona,** Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 18 de febrero del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Estudio cinético de lixiviación de oro y plata por cianuración de residuos minerales del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz B.C.S."

- Introducción
- 1. Objetivos.
- 2. Antecedentes de estudios cinéticos de lixiviación de oro y plata.
- 3. Metodología experimental para el análisis cinético de la lixiviación de oro y plata por cianuración de residuos minerales.
- 4. Resultados y discusiones.

Conclusiones. Referencias.

Apéndice.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"



www.uaslp.mx

Copia. Archivo. *etn

Av. Manuel Nava 8 Zona Universitaria - CP 78290 San Luis Potosí, S.L.P. tel. (444) 826 2330 al39 fax (444) 826 2336

Agradecimientos

Gracias al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que se otorgó al CVU 815778 con el número de beca 618524.

Este trabajo no podría haberse llevado a cabo sin el apoyo del Instituto de Metalurgia de la UASLP, es especial al Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y al Dr. Roel Cruz Gaona por orientación en la realización de este proyecto como asesor y a los Doctores Antonio Aragón Piña, Julio César Juárez Tapia e Israel Rodríguez por su apoyo como sinodales.

Gracias al laboratorio geoquímico y mineralógico de SGS Canadá y a los laboratorios del Instituto de Metalurgia de la UASLP por las facilidades que brindaron para la realización de análisis y estudios.

A los Técnicos Académicos del Instituto de Metalurgia M.M.I.M Rosa Lina Tovar Tovar, M.M.I.M. José Manuel Martínez Gutiérrez, M.I. Francisco Galindo Murillo y la L.Q. Izanami López Acosta por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

CONTENIDO

R	ESUMI	EN		L
IN	TROD	UCC	SION	;
Ju	stificad	ción.		;
H	ipótesis			j
1	OBJ	ETI	VOS	j
	1.1	Obj	etivo general	j
	1.2	Obj	etivos específicos	j
2	ANT	reci	EDENTES DE ESTUDIOS CINÉTICOS DE LIXIVIACIÓN DE ORO Y	
PI	LATA.	••••••	9)
	2.1	Quí	mica de cianuración de oro y plata9)
	2.1.1	1 Ç	Química del cianuro)
	2.1.2	2 D	visolución de oro y plata)
	2.	1.2.1	Reacciones anódicas 12)
	2.	1.2.2	Reacciones catódicas	;
	2.1.3	3 R	eacciones competitivas en soluciones alcalinas de cianuro	ŀ
	2.1.4	4 P	otencial óxido reducción (ORP)14	ŀ
	2.2	Mo	delo cinético de cianuración15	;
	2.2.1	1 C	inética química	5
	2.	2.1.1	Otros modelos cinéticos de disolución de oro17	7
	2.2.2	2 Т	ransporte de masa sólido-líquido21	
	2.	2.2.1	Transporte de masa a través de la capa límite21	-
	2.	.2.2.2	Transporte de masa en el volumen de solución	;
	2.2.3	3 Т	ransferencia de masa gas-líquido24	ŀ
	2.2.4	4 N	Iodelo de partícula esférica de tamaño constante con núcleo sin reaccionar	,
	2.	2.4.1	Modelo de núcleo sin reaccionar para control químico	,
	2.	.2.4.2	Modelo de núcleo sin reaccionar para el control de transporte de materia en la	
	Са	apa d	e cenizas	;
	2.2.5	5 N	Iodelización del sistema de cianuración de oro y plata)
	2.	.2.5.1	Suposiciones y aproximaciones del modelo de cianuración de oro y plata 30)
	2.	.2.5.2	Modelo cinético para la lixiviación de oro y plata	
	2.3	Var	iables	2

	2.3.1	Concentración de oxígeno	32
	2.3.	1.1 Solubilidad del oxígeno	34
	2.3.2	Concentración de cianuro	34
	2.3.3	pH	35
	2.3.4	Área superficial.	36
	2.3.5	Temperatura	37
	2.3.6	Agitación.	38
	2.3.7	Densidad de pulpa	39
3	METO	DOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA EL ANALISIS CINÉTICO DE LA	
LIX	IVIAC	IÓN DE ORO Y PLATA POR CIANURACIÓN DE RESIDUOS MINERALES	5. 41
3	.1 N	Auestreo representativo en sitio	41
3	.2 0	Caracterización de la muestra mineral	42
3	.3 E	Estudio cinético	46
	3.3.1	Variables de estudio.	46
	3.3.2	Unidad experimental.	46
	3.3.3	Mediciones.	47
4	RESU	LTADOS Y DISCUSIONES	49
4	.1 N	Auestreo representativo en sitio	49
4	.2 0	- Caracterización	50
	4.2.1	Preparación de las muestras para caracterización	50
	4.2.2	Análisis químicos.	51
	4.2.3	Análisis granulométrico	53
	4.2.4	Difracción por Rayos-X.	56
	4.2.5	Análisis por microscopía electrónica de barrido.	59
	4.2.6	Análisis por microscopía óptica.	65
	4.2.7	Lixiviación por cianuración	68
	4.2.8	Lixiviación de diagnóstico.	70
	4.2.9	Flotación	76
4	.3 E	Clección del modelo cinético	77
4	.4 0	Cinética de lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros en medio cianuro	83
	4.4.1	Efecto [CN ⁻]	84
	4.4.2	Efecto [O ₂]	91
	4.4.3	Efecto pH	98

4.4.4	4 Efecto T				
4.4.5	5 Efecto de tamaño de partícula.				
4.4.6	6 Efecto de la velocidad de agitación				
4.4.7	7 Efecto % solidos				
4.5	Análisis Cinético				
4.5.1	Dependencia de la concentración de reactivos: Orden de reacción				
4.5.2	2 Efecto de la concentración de CN ⁻ : pseudo orden de reacción α				
4.5.3	3 Efecto de la concentración de O_2 : pseudo orden de reacción β				
4.5.4	4 Efecto del pH: pseudo orden de reacción γ	134			
4.5.5	5 Dependencia de la temperatura: Energía de activación	136			
4.5.6	6 Dependencia del tamaño de partícula				
4.5.7	7 Dependencia de la velocidad de agitación				
4.5.8	8 Dependencia del % de Sólidos				
4.6	Ecuación cinética				
CONCLUSIONES147					
REFERENCIAS149					

RESUMEN

En el Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz Baja California, existen residuos minerales que contienen metales preciosos tales como oro y plata. La extracción de estos metales representa una oportunidad económica, pero también ambiental, dada la exposición a la intemperie de otros elementos considerados como perjudiciales a la salud. Así, en este trabajo de tesis se estudió la lixiviación con cianuro de sodio de muestras de residuos minerales. Los resultados del estudio cinético permitieron evaluar el efecto de las variables en el proceso de lixiviación de oro y plata contenidos. Las variables evaluadas fueron concentración de cianuro y oxígeno, tamaño de partícula, velocidad de agitación, pH, temperatura y porcentaje de sólidos en solución.

Las pruebas se realizaron con una muestra representativa de los residuos mineros. Para determinar si el residuo mineral era viable para la extracción de oro y plata por cianuración, la muestra se analizó a través de análisis químicos, difracción de rayos X (DRX), análisis granulométrico y microscopia electrónica de barrido (MEB). Los resultados confirmaron que la lixiviación por cianuración es viable para este residuo mineral y así mismo se identificó la porción de muestra inerte a la extracción usando cianuro.

El estudio cinético proporcionó los parámetros que benefician el proceso de lixiviación de oro y plata de los residuos minerales, tales como las constantes de velocidad de reacción para cada variable del proceso (k_{exp}), los pseudo-órdenes de reacción con respecto a los distintos reactivos utilizados (α , β , y γ) y la energía de activación.

A partir de estos resultados, se determinó que ambas especies presentan una velocidad de reacción similar, la cual se incrementa con la concentración de oxígeno y la temperatura.

Con base en los resultados del estudio cinético se concluyó que la etapa de reacción química ocurre de manera más lenta que el transporte de masa, siendo la reacción de oxidación del oro y la plata en la superficie del mineral la etapa controlante en el proceso de cianuración. Además, a partir de los parámetros cinéticos resultantes se obtuvieron las leyes de velocidad de reacción para ambos metales, para así predecir el comportamiento de la extracción de oro y plata a partir de los residuos minerales.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

Sandra Orona

La ecuación de velocidad para lixiviación de oro es (r_{Au}) : $1 - (1 - X_{Au})^{1/3} = 2.33 \times 10^6 \cdot e^{-40240}/_{RT} \cdot [CN^-]^{0.12} \cdot [O_2]^{1.19} \cdot [OH^-]^{0.06} \cdot t$, para la cual la energía de activación es E_a = 40.24 kJ mol⁻¹, el pseudo orden de reacción con respecto al cianuro es 0.12, el pseudo orden de reacción con respecto al orden de reacción con respecto al presento es 0.06 y el parámetro cinético $bK_0P_Br_0^{-1}$ es 2.33×10^6 . La ecuación de velocidad de lixiviación de plata es (r_{Ag}) : $2.17 \times 10^6 \cdot e^{-40330}/_{RT} \cdot [CN^-]^{0.16} \cdot [O_2]^{0.98} \cdot [OH^-]^{0.08} \cdot t$, para la cual la energía de activación es E_a = 40.33 kJ mol⁻¹, el pseudo orden de reacción con respecto al oxígeno es 0.16, el pseudo orden de reacción con respecto al oxígeno es 0.98, el pseudo orden de reacción con respecto al pH es 0.08 y el parámetro cinético $bK_0P_Br_0^{-1}$ es 2.17×10^6 .

INTRODUCCION

El distrito minero El Triunfo-San Antonio, de donde proviene la muestra de estudio, se ubica al noroeste de México, en el extremo sur de la península de Baja California (Figura 1), e inició sus actividades mineras a partir de la fundación del Real de Santa Ana en 1721. La geología del distrito está constituida por rocas metamórficas de edad precretácica, formadas por esquistos y gneises, así como rocas ígneas plutónicas, principalmente granodioritas, tonalitas y granitos del cretácico superior. También afloran rocas ígneas como andesitas y dioritas de edad más reciente que se emplazaron como diques y se encuentran cortando las rocas más antiguas. Las estructuras mineralizadas son principalmente vetas de origen hidrotermal a mesotermal y depósitos en zonas de cizalla (tipo stockwork y pórfidos auríferos). La explotación minera se ha enfocado a la recuperación de oro y plata que se han encontrado asociados en cantidades discretas de plomo y zinc. Estos metales se encuentran presentes en minerales de arsenopirita, blenda, galena y óxidos de hierro, entre otros. Inicialmente la explotación fue realizada por los españoles, quienes beneficiaron las zonas de oxidación y enriquecimiento supergénico, posteriormente a partir de 1892, empresas norteamericanas e inglesas explotaron los sulfuros realizando una serie de obras mineras subterráneas sobre las vetas principales. Este periodo de explotación concluyó en 1910, debido al inicio de la revolución mexicana e inundación de las obras por la permeabilidad natural de las vetas y por huracanes que dañaron las instalaciones (Rojas, 2011).



Figura 1. Ubicación del distrito minero El Triunfo-San Antonio en el estado de Baja California, México.

Durante el periodo de minado, y en especial el minado subterráneo, se extrajo mineral que por su ley o composición no fue utilizado en el proceso de extracción de oro y plata. Este material, denominado terreros, fueron depositados cerca de cada mina y tiros de donde fueron extraídos.

En épocas más recientes, el Consejo de Recursos Minerales dependiente del Gobierno Federal, conocido hoy como Servicio Geológico Mexicano, realizó una serie de trabajos de evaluación de estos terreros. Los informes proporcionaron estimaciones detalladas de tonelaje y leyes de los terreros, los cuales en un primer reporte (Jimenez, 1985) se cuantificaron 709,394 toneladas con leyes de 0.66 g/t de Au y 127 g/t de Ag; y en un segundo reporte (Modesto, 1988) 566,409 toneladas con leyes de 0.82 g/t de Au y 128 g/t de Ag.

Según los reportes señalados, las áreas de mayor interés, con base en su tonelaje y ley, fueron los terreros San Pedro, San Pablo, Tiro 96 y Humboldt, los cuales son los considerados para la realización de este estudio (Figura 2).



Figura 2. Mapa con ubicación de terreros en el tajo El Triunfo-San Antonio.

Justificación.

La extracción de oro y plata impacta de manera importante la economía mundial y del país. En el año de 2016, la producción total mundial de oro fue de 3,111.41 toneladas, donde México ocupa la posición número 8 con una producción de 132.41 toneladas anuales. En el caso de la plata, la producción mundial fue de 26,608.52, donde México ocupa la posición número 6 con una producción de 5408.52 toneladas anuales (Servicio Geológico Mexicano, 2017). Cada año se incrementa la demanda de oro y por consiguiente su extracción. Sin embargo, la presencia de este metal precioso es escasa y cada día es más costoso encontrarlo y procesarlo. El mineral de estudio en este trabajo, como ya se explicó en la primera sección de este documento, fueron residuos del proceso de minado antiguo, por lo que los costos de exploración y minado del mineral son nulos, aportando con ello una ventaja en la viabilidad económica. Por otro lado, elementos como el arsénico, que están presentes en el mineral, están expuestos al medio ambiente, con lo que pudieran ocasionar un daño significativo a la salud de los habitantes de la localidad, por lo que una disposición adecuada de estos residuos es obligatoria, contribuyendo así a un proyecto sustentable, social y medioambiental responsable.

El método de extracción por cianuración ha sido utilizado por más de 200 años debido a su eficiencia, facilidad de uso y costo de operación bajo. Debido a la potencial toxicidad, por un manejo inadecuado del reactivo, existen métodos de extracción alternativos que han sido aplicados a la extracción de oro, pero estos sólo logran extracciones mejores que la cianuración para algunos tipos de minerales, por ejemplo, los minerales refractarios. Así, la cianuración fue seleccionada en este trabajo, como una alternativa exploratoria posible, debido a las características del mineral en estudio y su posible respuesta favorable a dicho método en base a los métodos de extracción que se utilizaron históricamente en este distrito minero.

Un estudio cinético en una investigación metalúrgica es de suma importancia, ya que proporciona información valiosa para determinar los parámetros operativos requeridos para la mayor extracción posible de metales, así como una perspectiva de la viabilidad técnica y económica. La máxima extracción posible de un metal de valor puede predecirse a partir de una ley de velocidad, la cual es el resultado final de un estudio cinético.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

En este trabajo, el presente estudio cinético pretende aportar un enfoque distinto a investigaciones anteriores, las cuales utilizan condiciones ideales, un alto número de variables controladas y/o pocas interferencias; mientras que en este caso, al tratarse de un residuo mineral que ha estado expuesto a efectos de intemperización, representa un sistema real con variables poco controlables e interferencias. Debido a su complejidad, es necesario aplicar técnicas de caracterización que permitan obtener información adicional, tales como grado de liberación o elementos cianicidas, para hacer un diseño de experimentos adecuado e interpretación correcta de los resultados.

Hipótesis.

Debido a que los minerales son diferentes en su mineralogía, composiciones, asociaciones, etc., se espera que los resultados de este estudio cinético sean diferentes a otros estudios cinéticos reportados para el proceso de cianuración de oro y plata.

Puesto que el diseño de un proceso de extracción a escala comercial requiere de una ecuación de velocidad de lixiviación confiable, si los efectos de las variables de estudio y la etapa controlante son conocidos, específicamente para los residuos mineros del distrito minero El Triunfo-San Antonio, La Paz Baja California, será posible obtener una ecuación cinética que permita operar las variables de proceso y así maximizar la recuperación de estos metales usando la lixiviación con cianuro.

1. OBJETIVOS.

1.1 Objetivo general.

Realizar un análisis cinético de la disolución de oro y plata, usando el sistema de cianuración, contenidos en los residuos mineros del distrito minero El Triunfo-San Antonio para determinar las variables que afectan la recuperación de estos valores metálicos.

1.2 Objetivos específicos.

1. Obtener una muestra representativa de los residuos mineros.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

- 2. Caracterizar la muestra mineral para determinar la composición química, mineralógica, grado de liberación y asociaciones con otras especies.
- Evaluar experimentalmente las variables que intervienen en el proceso de lixiviación de oro y plata por cianuración.
- Determinar a partir de las velocidades de disolución, el tipo de control cinético y el modelo cinético adecuado.
- 5. Obtener el modelo y los parámetros cinéticos para la lixiviación de Au y Ag por cianuración.
- 6. Determinar los parámetros que permitan maximizar la extracción de oro y plata a partir de los residuos minerales.

2 ANTECEDENTES DE ESTUDIOS CINÉTICOS DE LIXIVIACIÓN DE ORO Y PLATA.

2.1 Química de cianuración de oro y plata.

La cianuración de oro y plata se ha usado con efectividad desde principios del siglo XIX. El cianuro es usado globalmente debido a su costo económico, simplicidad y efectividad para la disolución de oro y plata. No obstante, debido a las actuales regulaciones existentes para su uso, debe asegurarse que el impacto de su uso sea mínimo para la salud y el medio ambiente.

2.1.1 Química del cianuro.

Las sales de cianuro, tales como cianuro de sodio (NaCN), cianuro de potasio (KCN) y cianuro de calcio [Ca(CN₂)], han sido ampliamente usadas como fuente de lixiviación con cianuro. Estas se disuelven y se ionizan en agua para formar su catión metálico e iones de cianuro (CN⁻), de acuerdo a la ecuación (1):

$$NaCN \rightleftharpoons Na^+ + CN^-$$
 (1)

Los iones de cianuro se hidrolizan en agua para formar cianuro de hidrógeno (HCN) e iones hidroxilo (OH⁻), los cuales incrementan el pH. A pH de 9.3, la mitad del cianuro total existe como cianuro de hidrógeno y la otra mitad como iones de cianuro libre. A pH altos, el cianuro total está como cianuro libre (CN⁻). El cianuro de hidrógeno y el cianuro libre pueden oxidarse a cianato (CNO⁻), esta oxidación no es deseable debido a que se reduce el cianuro libre y las especies de cianato formadas no disuelven el oro (Marsden, 2006).

$$CN^{-} + H_2 0 \rightleftharpoons HCN + 0H^{-} \tag{2}$$

$$4HCN + 3O_2 \rightleftharpoons 4CNO^- + 2H_2O \tag{3}$$

Sandra Orona

$$3CN^{-} + 2O_2 + H_2O \rightleftharpoons 3CNO^{-} + 2OH^{-}$$
 (4)

El cianuro libre forma complejos con varias especies metálicas, principalmente con metales de transición, los cuales pueden variar en estabilidad y solubilidad.

$$M^{x^+} + yCN^- \rightleftharpoons M(CN)_y^{(y-x)^-}$$
⁽⁵⁾

Donde:

$$K = \frac{[M^{x^{+}}][CN^{-}]^{y}}{[M(CN)_{y}^{(y-x)^{-}}]}$$
(6)

Los complejos de cianuro pueden ser agrupados en tres principales categorías basadas en su estabilidad.

- Cianuro libre (HCN, CN⁻)
- Complejos de cianuro con disociación ácida débil, WAD (Weak Acid Dissociation) (K ≤ 30)
- Complejos de cianuro fuertes (K > 30).

2.1.2 Disolución de oro y plata.

La oxidación de oro y plata es requisito para su disolución en soluciones alcalinas de cianuro. Aunque el oro es inerte a la oxidación, es ampliamente aceptado que en presencia de un agente complejante como el cianuro, el oro es oxidado por oxígeno y disuelto para formar un ion complejo [Au(CN)₂⁻]. El oxígeno se reduce y se forma peróxido de hidrógeno como un producto intermedio en el primer paso, y se convierte en agente oxidante en el segundo paso, resultando en las siguientes reacciones químicas (Marsden, 2006):

$$2Au + 4CN^{-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Au(CN)_2^{-} + H_2O_2 + 2OH^{-}$$
(7)

$$2Au + 4CN^{-} + H_2O_2 \rightarrow 2Au(CN)_2^{-} + 2OH^{-}$$
 (8)

La suma de estas dos reacciones parciales es la ecuación propuesta por Elsner:

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

Sandra Orona

$$4Au + 8CN^{-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Au(CN)_2^{-} + 4OH^{-}$$
⁽⁹⁾

Esta ecuación, llamada la ecuación de Elsner, es estequiométricamente correcta. Sin embargo, esta no describe las reacciones catódicas asociadas con la disolución (Marsden, 2006).

La ecuación para la cianuración de plata descrita por Habashi en 1980 (Marsden 2006) es:

$$2Ag + 4CN^{-} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + 2OH^{-}$$
⁽¹⁰⁾

El mecanismo de disolución, de ambos metales, involucra un proceso electroquímico el cual incluye la reacción anódica de la oxidación de oro y plata, así como la reacción catódica de la reducción de oxígeno. La Figura 3. ilustra las principales reacciones de los dos procesos electroquímicos.



Figura 3. Representación esquemática del proceso electroquímico de disolución de oro. i_a = corriente anódica, i_c = corriente catódica (Marsden and House, 1992).

2.1.2.1 Reacciones anódicas.

El oro y plata son oxidados en soluciones de cianuro alcalinas y se disuelven para formar complejos de oro $Au(CN)_2^-$ y plata $Ag(CN)_2^-$ tal y como se muestra en el diagrama Eh-pH para Au y Ag, (Figura 4 y Figura 5).

Para efectos prácticos, la reacción electroquímica de la disolución de oro y plata se asume como:

$$Me + 2CN^{-} \rightleftharpoons Me(CN)_{2}^{-} + e^{-} \tag{11}$$

donde *Me* es oro o plata.



Figura 4. Diagrama de equilibrio para el sistema Au-H₂O-CN⁻ a 25°C (Marsden and House, 1992).

Los pasos importantes durante la reacción anódica en la solución son presentados a continuación (Kondos, 1995); (Aghamirian, 2005):

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

a) Adsorción de cianuro en la superficie de oro y/o plata

$$Me + CN_{(ac)}^{-} \rightleftharpoons MeCN_{(s)}^{-}$$
 (12)

b) Extracción electroquímica de un electrón

$$MeCN_{(s)}^{-} \rightleftharpoons MeCN_{(s)} + e^{-}$$
 (13)

c) Combinación de los productos intermedios adsorbidos con otro ion de cianuro

$$MeCN_{(ads)} + CN^{-} \rightleftharpoons MeCN_{2}^{-} (ac)$$
 (14)

Donde *ads* hace referencia a las especies adsorbidas en la superficie y *MeCN* a la especie intermedia neutral adsorbida en la superficie. Siendo la ecuación global de esta reacción anódica, la ecuación (11).



Figura 5. Diagrama de equilibrio Eh-pH Ag-H₂O-CN⁻ a 25°C (Marsden and House, 1992).

2.1.2.2 Reacciones catódicas.

En soluciones aireadas y alcalinas, la disolución anódica se acompaña de la reducción catódica del oxígeno. Siendo las reacciones catódicas las siguientes, y la reacción de reducción de oxígeno a H₂O₂ la más aceptada:

- a) Reducción de oxígeno a H2O2
- "Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

Sandra Orona

$$0_2 + 2H_20 + 2e^- \rightleftharpoons H_20_2 + 20H^- \tag{15}$$

b) Descomposición de peróxido de hidrógeno

$$2H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O \tag{16}$$

c) Reducción de oxígeno a iones de hidróxido

$$0_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \tag{17}$$

2.1.3 Reacciones competitivas en soluciones alcalinas de cianuro.

Algunos otros elementos y minerales son capaces también de disolverse en soluciones alcalinas y diluidas de cianuro. Esas reacciones competitivas pueden incrementar el consumo de reactivos y consecuentemente reducir la eficiencia de lixiviación de oro. Los sulfuros, por ejemplo, se disuelven y producen complejos de cianuro-metal y varias especies conteniendo azufre, tales como sulfato, sulfito, tiocianato e iones tiosulfato se producen y compiten con la disolución de oro y plata (Marsden, 2006) y (Aghamirian, 2005).

2.1.4 Potencial óxido reducción (ORP).

El potencial redox u ORP puede ser usado para explicar las estabilidades de metales y otras especies en solución acuosa. El ORP está relacionado a los diagramas de potencial-pH (Eh-pH) o Pourbaix. La Figura 4 ilustra las condiciones Eh-pH usadas en procesos industriales para la extracción de oro. Estos diagramas indican que la reacción de los complejos de Au(I) toma lugar más fácilmente que el complejo Au(III), ya que el valor de Eh para la reacción del complejo Au(I) es menor que el Eh para la reacción del complejo Au(III) y de forma similar se indica para Ag (Figura 5). Wadsworth *et al.*, (2000) presentaron que la disolución de oro en solución alcalina de cianuro ($Au(CN)_2^-$) ocurre en el rango de potencial de–0.4 y –0.7 V. Las Figura 4 y 5 muestran los potenciales de oxidación y los pH que favorecen la disolución de los metales Au y Ag.

2.2 Modelo cinético de cianuración.

Las reacciones más comunes en el proceso hidrometalúrgico de extracción de oro y plata son las reacciones heterogéneas, las cuales involucran la trasferencia de masa entre las fases sólida y líquida. Las reacciones heterogéneas están controladas ya sea por la velocidad de la reacción química o por la velocidad de transferencia de masa de las especies reaccionando individualmente a través de la interfase, los pasos principales, de acuerdo a la Figura 6, en la reacción son los siguientes (Marsden, 2006):

- Transporte de masa de los reactivos gaseosos dentro de la fase de la solución y su subsecuente disolución (estado 1).
- Transporte de masa de los reactivos a través de la capa límite solución sólido, hacia la superficie sólida (estado 2).
- Reacción química o electroquímica en la superficie sólida, la cual puede incluir adsorción y desorción en la superficie sólida y cruzar hacia la doble capa eléctrica (estado 3).
- Transporte de masa de especies que ha reaccionado a través la capa límite y hacia la solución bulk (estado 4).



Figura 6. Representación esquemática de los estados en una reacción química heterogénea.

Si la velocidad de la reacción es controlada por los pasos 1, 2 y 4, se asume que la reacción está controlada por la transferencia de masa. Si la velocidad es dominada por el paso 3, la

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

reacción es controlada por la reacción química. Sin embargo, si la velocidad es controlada por ambos, entonces se dice que el control es mixto.

Generalmente, para los procesos de extracción por lixiviación de oro y plata, el proceso industrial es diseñado con base a maximizar la transferencia de masa y se monitorean las variables del proceso que afectan directamente la velocidad de disolución controlada por la reacción química.

2.2.1 Cinética química.

La expresión general usada para describir la cinética de una reacción es:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \tag{18}$$

Donde:

- *C* Concentración de las especies que reaccionan
- t Tiempo
- *k* Constante de velocidad

La constante de velocidad para cualquier reacción está expresada en la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \tag{19}$$

Donde:

- A Constante relacionada con la frecuencia de colisión de las especies en solución (factor de Arrhenius)
- E_a Energía de activación de la reacción J mol⁻¹
- R Constante de los gases, 8.3144 J mol⁻¹ K⁻¹
- T Temperatura absoluta, K

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

De acuerdo con la ecuación 19, la velocidad de reacción se incrementa exponencialmente con la temperatura. El valor de E_a se estima a partir de los valores graficados de ln k y 1/T. Para reacciones controladas químicamente, los valores de E_a son mayores de 40 kJ/mol, para reacciones controladas por transporte de masa, E_a está entre 5 y 20 kJ/mol y para valores de E_a intermedios el control es mixto.

2.2.1.1 Otros modelos cinéticos de disolución de oro.

El comportamiento cinético de la disolución de oro ha sido investigado en numerosas ocasiones; a continuación, se presentan algunos de los modelos cinéticos más recientes y relevantes para este estudio:

El sistema de disco rotatorio ha sido utilizado para determinar las velocidades considerando áreas superficiales constantes, suponiendo que la rugosidad de la superficie no cambia durante el transcurso de la reacción. Se ha concluido que la velocidad de disolución de oro puro depende de la velocidad de difusión de iones de cianuro en la película o del oxígeno disuelto hacia la superficie de oro como se muestra a continuación (Kondos, 1995):

$$-\frac{dn_{Au}}{Adt} = \frac{2D_{CN^{-}} D_{O_2} C_{CN^{-}} C_{O_2}}{\delta\{(D_{CN^{-}} C_{CN^{-}}) + (4D_{O_2} C_{O_2})\}}$$
(20)

 $[=] mol/m^2s$

Donde:

A Área superficial de disco de oro en contacto con la fase acuosa, m²

 $C_{CN^{-}}$ Concentración de cianuro, mol/L

 C_{O_2} Concentración de oxígeno, mol/L

 $D_{CN^{-}}$ Coeficientes de difusión de cianuro, m²/s

 D_{O_2} Coeficientes de difusión del oxígeno, m²/s

 n_{Au} Moles de oro

t Tiempo, s

 δ Grosor de la película límite de Nernst

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

A partir de la ecuación (20), se puede observar que cuando $D_{CN^-} C_{CN^-} < 4D_{O_2} C_{O_2}$ o sea a baja concentración de cianuro, la velocidad disolución de oro depende principalmente de las concentraciones de cianuro.

$$-\frac{dn_{Au}}{Adt} = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^{-}}}{\delta} C_{CN^{-}} = k_{CN^{-}} C_{CN^{-}}$$
⁽²¹⁾

Donde k_{CN^-} es la constante de transporte de masa del cianuro, m s⁻¹

Similarmente, para concentraciones de cianuro altas, la velocidad de disolución de oro es dependiente de la concentración de oxígeno.

$$-\frac{dN_{Au}}{Adt} = 2\frac{D_{O_2}}{\delta}C_{O_2} = k_{O_2}C_{O_2}$$
(22)

Donde k_{0_2} es la constante de transporte de masa del oxígeno, m s⁻¹

En la práctica, se mantiene una alta concentración de cianuro en lugar de una alta concentración de oxígeno en solución. Por lo tanto, la mayoría de los molinos operan a concentraciones altas de cianuro, de tal manera que la disolución de oro y plata es dependiente del nivel de oxígeno disuelto (Kondos, 1995). Sin embargo, las ecuaciones anteriores (21) y (22) están limitadas para modelar procesos industriales debido a la dificultad de medir con exactitud el área superficial de oro y plata en el mineral así como el grosor de la capa límite de Nernst (Ling, 1996).

Debido a que los modelos cinéticos anteriores fueron generados a partir de condiciones ideales y conociendo el área superficial, Nicol *et al.*, (1984) propuso la siguiente ecuación (23), una ecuación empírica basada en el comportamiento de varios minerales, resultando en el modelo llamado ecuación Mintek (Ling, 1996), (Crundwell, 1997):

$$\frac{dC_{Au}}{dt} = k(C_{Au} - C_{Au}^{\infty})^2$$
⁽²³⁾

[=] mg kg⁻¹ s⁻¹

Donde:

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

Concentración de oro en partículas, mg/kg

 C_{Au}^{∞} Concentración de oro en partículas a un tiempo infinito de lixiviación, mg/kg

Esta ecuación no considera la concentración de reactivos, C_{CN^-} y C_{O_2} , ni el tamaño de la partícula (Ling, 1996), (de Andrade Lima, 2005). Por lo tanto, algunos otros investigadores han intentado presentar cinéticas en términos de concentración.

Ling *et al.*, (1996) propusieron una ecuación de velocidad asumiendo un comportamiento pseudo-homogéneo. Esta ecuación de velocidad puede ser expresada en términos de masa por masa de oro, en lugar de unidades de oro (moles), como se presenta a continuación:

$$-\frac{dC_{Au}}{dt} = kC^{\alpha}_{CN^{-}} C^{\beta}_{O_2} (C_{Au} - C^{\infty}_{Au})^{\gamma}$$
(24)

 $mg kg^{-1} h^{-1}$

Donde:

Concentración de oro en partículas, mg/kg

 C_{Au}^{∞} Concentración de oro en partículas a un tiempo infinito de lixiviación, mg/kg

 C_{CN^-} Concentración de cianuro, mg/dm³

 C_{O_2} Concentración de oxígeno, mg/dm³

k Constante de velocidad general, las unidades dependen de los órdenes de la reacción

- \propto Orden de reacción respecto al cianuro
- β Orden de reacción respecto al oxígeno

 γ Orden de reacción respecto al oro

De Andrade Lima y Hodouin (2005) desarrollaron ecuaciones de velocidad que describen la disolución de oro, usando una ecuación cinética general pseudo-homogénea como la que se presenta en la ecuación (24), la cual considera el tamaño de la partícula. La constante de velocidad general, *k*, es una función del diámetro promedio de las partículas del mineral, como se muestra a continuación:

Sandra Orona

$$k = (c_1 - c_2)\overline{d}^{\theta} \tag{25}$$

Donde:

 c_1, c_2 Coeficientes, las unidades dependen del orden de la reacción

 \bar{d} Diámetro promedio de partículas, µm

θ Exponente para diámetro promedio de partículas de oro

Esta ecuación ajusta bien las fracciones de tamaño pequeño de partícula (<100µm) debido a que la segregación de partículas de oro es insignificante y cantidades pequeñas de muestra pueden representar al sistema. Debido a que cianuro no es un agente lixiviante selectivo, este puede reaccionar con otras especies químicas, tales como minerales de zinc, hierro y cobre. De Andrade Lima y Hodouin (2005) investigaron el modelo cinético para el consumo de cianuro como una función de la concentración inicial de cianuro y tamaño de partícula. El siguiente modelo pseudo-homogéneo describe el consumo del proceso:

$$-r_{CN^{-}} = k_{CN^{-}} C_{CN^{-}}^{\eta}$$
(26)

$$k_{CN^-} = \frac{C_3}{\overline{d}^{\theta} - C_4} \tag{27}$$

Donde:

 $C_{CN^{-}}$ Concentración de cianuro, mg/dm³

 C_3 , C_4 Coeficientes, las unidades dependen del orden de la reacción

 \bar{d} Diámetro promedio de partículas, µm

 $k_{CN^{-}}$ Constante de velocidad general en función del diámetro promedio de la partícula

 θ Exponente para diámetro promedio de partículas de oro

Los autores encontraron que el consumo de cianuro es rápido para partículas pequeñas debido a la liberación de las especies que consumen cianuro contenidas. Por otro lado, el mecanismo de la reacción electroquímica fue usado para describir la velocidad de lixiviación de oro por Crundwell y Godorr (1997) como se muestra a continuación:

$$-\frac{dN_{Au}}{Adt} = \frac{1}{F} (k_a C_{CN^-})^{0.5} (k_c C_{O_2})^{0.5}$$
⁽²⁸⁾

 $[=] \mod m^{-2} s^{-1}$

Donde:

- *F* Constante de Faraday, 96485.34 C/mol
- *k_a* Constante de velocidad de media reacción anódica, C m/mol s

 k_c Constante de velocidad de media reacción catódica, C m/mol s

C Concentración, mol/L

La expresión de velocidad, la cual se deriva de las reacciones anódicas y catódicas, es de medio orden en las concentraciones de cianuro y oxígeno. La concentración de cianuro determina la velocidad de disolución anódica de oro mientras que la concentración de oxígeno determina la velocidad de reducción catódica de oxígeno (Crundwell, 1997).

2.2.2 Transporte de masa sólido-líquido.

2.2.2.1 Transporte de masa a través de la capa límite.

En sistemas heterogéneos una capa límite es establecida en la superficie del sólido, resultante de una condición donde la velocidad de la solución en la superficie del sólido debe ser cero. El trasporte de masa de especies iónicas y moleculares a través de la capa límite se lleva a cabo por difusión. La fuerza motriz es el gradiente de concentración, el cual resulta de la diferencia de concentración del reactivo en la solución bulk y una concentración menor que reacciona sobre la superficie del sólido. El movimiento browniano también contribuye al proceso de transporte incrementando la transferencia neta de iones a través de la capa límite.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

El grosor de la capa límite (δ) es la distancia desde la superficie del sólido al punto más cercano donde la velocidad de la solución iguala la velocidad del estado estable en la solución bulk. El gradiente de concentración a través de la capa límite o interfacial ha sido descrito por la primera ley de Fick, la cual está representada por la ecuación (29):

$$\frac{dn}{dt} = -D_i A \frac{dc}{dx}$$
⁽²⁹⁾

Donde dn es el número de moles fluyendo durante el tiempo dt. La relación dn/dt es la fuerza motriz de difusión (Jd). El valor del coeficiente de difusión (D_i) depende del tamaño de las especies, la temperatura de la solución y viscosidad, Nernst propuso la siguiente aproximación:

$$Jd = D_i A \left(C_o - C_i \right) / \delta \tag{30}$$

Donde:

 δ Grosor de la capa de difusión de Nernst

- C_i Concentración de las especies *i* en solución
- C_o Concentración de las especies *i* en la superficie sólida

Cuando la velocidad del transporte de masa de las especies a través de la capa de difusión es el paso que determina la velocidad, entonces la concentración del reactivo en la superficie del mineral se aproxima a cero. En esta situación la expresión se reduce a:

$$J = -D_i C_b / N \tag{31}$$

Por lo tanto

$$J = -k_m C_b \tag{32}$$

Donde:

 C_b Concentración de especies *i* en la solución bulk

 $k_m = \frac{D_i}{\delta}$, es el coeficiente de transporte de masa, equivalente a la constante de velocidad química de primer orden. Esto es generalmente válido para reacciones donde las concentraciones de reactante y especies producidas son bajas (Marsden, 2006).

2.2.2.2 Transporte de masa en el volumen de solución.

El transporte de masa en el volumen de solución en sistemas de lixiviación bien agitados es usualmente efectivo y no limita la velocidad de la reacción. Un mezclado efectivo en la solución es importante para mantener homogeneidad y prevenir las zonas muertas en el reactor, las cuales provocan que los reactantes no tengan un contacto entre sí. Es importante que la agitación maximice el transporte de masa a través de la capa límite, debido a que usualmente este paso determina la etapa controlante, en cuanto a transporte de masa se refiere.

La evaluación del coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido, k_m , ha sido frecuentemente aplicado usando la disolución del sólido. Este coeficiente depende de la homogeneidad, la cual está en función de las configuraciones geométricas, parámetros de operación y propiedades físicas de las partículas y el fluido (Pangarkar, 2002).

Pangarkar *et al.*, (2002) obtuvieron una correlación para el coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido en un sistema de tres fases (sólido-líquido -gas) donde se toman en cuenta, el tipo y la ubicación del rociador y el flujo del gas. Las correlaciones presentadas en términos de número de Sherwood basados en el diámetro del tanque Sh_T ($k_{SL}d_T/D_m$) y diámetros de la partícula Sh_P ($k_{SL}d_P/D_m$). Los autores sugirieron una correlación con algunas variables tales como viscosidad del líquido y densidad, velocidad de la propela d_D/d_T , y tamaño de la partícula. Algunas correlaciones están presentadas sólo en términos del número de Reynolds basado en el diámetro de la propela, Re_N ($Nd_D^2 \frac{\rho}{\mu}$), diámetro del tanque, Re_T ($Nd_T^2 \frac{\rho}{\mu}$) y número de Schmidt, Sc ($\frac{\mu}{\rho} D_m$), mientras que otras correlaciones tienen variables más complejas. Los números constantes y los exponentes de los números de Reynolds y Schmidt varían dependiendo de las configuraciones geométricas y parámetros operativos (régimen hidrodinámico y propiedades de la solución).

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

En el caso de partículas finas ($d_P \leq 100 \mu m$), las cuales son comúnmente encontradas en procesos tales como minerales triturados en tanques de lixiviación, el coeficiente de transferencia de masa se incrementa al reducirse el tamaño de la partícula. Los valores de k_{SL} son independientes de la diferencia de densidad y diámetro del tanque y se pueden correlacionar como $Sh_p = f(Re_{\mathcal{E}}, Sc)$ basados en la teoría de Kolmogoroff, donde $Re_{\mathcal{E}}$ está definido con base en dimensiones del tanque, propela, etc. En la correlación, el número de Sherwood basado en el tamaño de la partícula Sh_P es una función del número de Reynolds y Schmidt (Pangarkar, 2002).

2.2.3 Transferencia de masa gas-líquido.

La trasferencia de gas a la fase líquida tiene un rol importante en la cianuración dado el uso de oxígeno en el tanque de agitación. El gas es introducido en forma de burbujas dentro del líquido con un distribuidor. La transferencia de masa gas-líquido es descrita por el coeficiente de trasferencia de masa volumétrico $k_L a$, donde k_L es el coeficiente de transferencia de masa, *a* es área interfacial específica. Las características más importantes que pueden afectar la trasferencia de masa gas-líquido, son la disipación de energía, retención de gas en los rociadores, flujos inconsistentes de gas y el tamaño de la burbuja. Estas variables están en función de la geometría del tanque, agitador y distribuidor del gas, así como de las condiciones operativas tales como potencia y flujo de gas. Las propiedades físicas de la solución y la fase gas, por ejemplo, la viscosidad, tensión superficial y densidad también tienen efecto en los parámetros de transferencia de masa gas-líquido (García-Ochoa y Gómez, 2004).

Varios investigadores han presentado el coeficiente de transferencia de masa volumétrico usando datos experimentales y correlaciones empíricas obtenidas en reactores de tanques con agitación. García-Ochoa y Gómez (2004) han presentado la correlación para el coeficiente de transferencia de masa volumétrico $k_L a$ como:

$$k_L a = m U_G^{\chi} \left(P/V \right)^{\gamma} \mu^z \tag{33}$$

 $[=] s^{-1}$

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."
Sandra Orona

Donde:

т	Constante
Р	Potencia, W
U _G	Velocidad del gas, m/s
V	Volumen del líquido en el tanque, m ³

Constante

Viscosidad, Pa s μ

Los exponentes x, y y z están dados en diferentes correlaciones dimensionales basados en la configuración del tanque, las propiedades del líquido y las condiciones operativas que se reportan en la bibliografía a la que se hace referencia.

2.2.4 Modelo de partícula esférica de tamaño constante con núcleo sin reaccionar.

Los modelos más utilizados en procesos hidrometalúrgicos, para el estudio de partículas sólidas con el fluido que las rodea son dos modelos simples idealizados, el modelo de conversión progresiva y el modelo de partícula esférica de tamaño constante con núcleo sin reaccionar, siendo este último el de mayor aplicación por su buen ajuste a datos experimentales (Ballester et al., 1984). En un sistema de lixiviación, la reducción del tamaño de partícula se produce mayormente por el efecto de abrasión entre partículas durante la agitación, que por una disminución debida a la reacción química hasta su desaparición. Durante la reacción de la partícula de mineral, ésta se vuelve porosa debido a la lixiviación de los metales de interés y los metales afines al reactivo, dejando intactos otros elementos del mineral en la partícula, creándose así una capa de ceniza o material sólido inerte y al centro un núcleo sin reaccionar que va reduciendo su tamaño con respecto al tiempo.

2.2.4.1 Modelo de núcleo sin reaccionar para control químico.

Si la reacción química es la etapa lenta, $C_S = C_A$ y por lo tanto la velocidad de reacción es independiente de la presencia o no de capas de productos y la ecuación de velocidad de reacción es la ecuación:

$$-\frac{1}{S}\frac{dN_B}{dt} = bK_q C_A^n \tag{34}$$

Donde:

- S Área superficial de la especie sólida, m²
- *N_B* Moles de la especie sólida, mol
- *b* Coeficiente estequiométrico de la especie sólida, mol
- *K_q* Constante química de velocidad de reacción
- *C*_A Concentración de reactivo lixiviante, mol/L
- *C_s* Concentración de reactivo lixiviante en la superficie del sólido, mol/L
- *n* Orden de la reacción

Para esferas de sólido B:

$$S = 4\pi r^2 \tag{35}$$

Y además:

$$N_B = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_B \tag{36}$$

Donde *r* es el radio de la partícula y ρ_B es su densidad molar. Diferenciando N_B con respecto al tiempo:

$$dN_B = 4\pi\rho_B r^2 dr/dt \tag{37}$$

Sustituyendo (37) en (34), reagrupando e integrando desde $r = r_o$ a t = 0 hasta r = r y t = t, se tiene:

Sandra Orona

$$-\rho_B \int_{r_0}^r dr = bK_q \int_0^t C_A^n dt$$
⁽³⁸⁾

Si C_A no es constante debe conocerse la función de $C_A = f(t)$ y resolver la integración. Sin embargo, para el sistema de lixiviación, se considerará que la concentración de $C_A = constante$. En este caso, la integración resulta:

$$r_0 - r = \frac{b K_q C_A^n}{\rho_B} t \tag{39}$$

y dividiendo por r_0 :

$$1 - \frac{r}{r_0} = \frac{b \, K_q C_A^n}{\rho_B r_0} t \tag{40}$$

Las expresiones descritas anteriormente, proporcionan información del sistema de lixiviación en general, en función de las variables cinéticas. La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la *conversión*, *X*, que es un número adimensional y físicamente es la cantidad de sustancia que ha reaccionado:

$$X = \frac{masa\ reaccionada}{masa\ inicial} = \frac{volumen\ reaccionando}{volumen\ inicial} \tag{41}$$

La conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo τ , el cual es el tiempo necesario para que la reacción se complete. En los sistemas sólido-líquido, en general, el modelo cinético se describe por la conversión.

Por lo tanto, la ecuación (40) en términos de conversión será:

$$X = \frac{volumen \ reaccionando}{volumen \ inicial} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3$$
(42)

Finalmente:

Sandra Orona

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{b K_q C_A^n}{\rho_B r_0} t$$
⁽⁴³⁾

Para una reacción completa X = 1 y $t = \tau$.

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{b \, K_q \, C_A^n} \tag{44}$$

Por lo tanto:

$$X = 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^3 \tag{45}$$

En principio tanto la ecuación (43) como la ecuación (45) pueden ser utilizadas para comprobar si una reacción en particular se ajusta al modelo. Sin embargo, es preferible utilizar datos conversión vs. tiempo ya que la determinación directa de τ suele estar sujeta a errores experimentales. Entonces la ecuación (43) puede escribirse como:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_{exp}t \tag{46}$$

Donde:

$$K_{exp} = \frac{b K_q C_A^n}{\rho_B r_0} \tag{47}$$

Por lo tanto, si se hacen experimentos a r_0 , C_A y *T* constantes, y se determina la conversión del sólido a diferentes tiempos, una representación de $1 - (1 - X)^{1/3}$ frente a *t* debe ser lineal y pasar por el origen. La pendiente será K_{exp} (Levenspiel, 2013).

2.2.4.2 Modelo de núcleo sin reaccionar para el control de transporte de materia a través de la capa de cenizas.

Tomando como base la ecuación:

$$-\frac{1}{S}\frac{dN_A}{d_t} = b\frac{D_e}{\Delta l}C_A \tag{48}$$

Donde:

- S Área superficial de la especie sólida, m²
- *N*_A Moles de especie en medio acuoso, mol
- *b* Coeficiente estequiométrico de la especie sólida, mol
- D_e Coeficiente de difusión efectivo, m²/s
- Δl Espesor de la capa de cenizas, m
- *C*_A Concentración de reactivo lixiviante, mol/L

Después de un razonamiento matemático, se obtiene la relación entre tiempo y radio para una reacción completa:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 2 \left(\frac{r}{r_0}\right)^3$$
(49)

La cual en función de la conversión fraccional es:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(1 - X\right)^{2/3} + 2(1 - X) \tag{50}$$

En donde el tiempo para una reacción completa del sólido es:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0^2}{6b D_e C_A} \tag{51}$$

La comprobación del método puede hacerse determinando experimentalmente curvas de conversión vs. tiempo obtenidas a r_0 , C_A y T constantes. De acuerdo con la ecuación (50) puede escribirse, (Levenspiel, 2013):

$$1 - 3 (1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_{exp}t$$
⁽⁵²⁾

Donde:

$$K_{exp} = \frac{6b \ D_e C_A}{\rho_B r_0^2} \tag{53}$$

2.2.5 Modelización del sistema de cianuración de oro y plata.

Un *modelo cinético* es una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo que permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En el sistema sólido-fluido, en general, el modelo cinético se describe por la conversión. A cada modelo le corresponde una representación matemática. Si el modelo se ajusta al comportamiento real, predecirá al proceso. Las condiciones que en la práctica debe de cumplir un modelo es que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesivas complicaciones (Ballester et al., 1984).

2.2.5.1 Suposiciones y aproximaciones del modelo de cianuración de oro y plata.

El modelo cinético para una reacción heterogénea incluye 4 estados (descritos en sección 2.2 y esquematizados en Figura 6), los modelos matemáticos para cada estado han sido presentados en este documento, sin embargo, para simplificar el modelo, se tomaron las consideraciones presentadas en la Tabla 1:

Estado	Descripción	Suposición
1	Transporte de masa de aire de la fase gas	En sistemas bien agitados y a tamaños de
	dentro de la fase de la solución y la disolución	partícula (dp) $\leq 100 \ \mu$ m, esta etapa no es
	de O ₂ .	la etapa controlante por lo que su modelo
		cinético no se incluye en este estudio.
2	Transporte de masa de los reactivos a través	Igual que la consideración anterior. Este
	de la capa límite solución – sólido, hacia la	transporte de masa es efectivo y no limita
	superficie sólida.	la velocidad de la reacción.
3	Reacción química en la superficie sólida, la	Al existir una reducción de área
	cual puede incluir adsorción y desorción en la	superficial durante el proceso, se asume
	superficie sólida y cruzar hacia la capa límite.	que la reacción de lixiviación se lleva a
		cabo desde la superficie y dentro de una
		partícula esférica por lo que se considera
		el modelo de núcleo sin reaccionar.

Tabla 1. Resumen de modelo aplicable para cada estado de la cinética de lixiviación.

4	Transporte de masa de especies, de las	Igual que el estado 1 y 2, se asume que el			
	especies reaccionadas, a través la capa límite	sistema de lixiviación está bien mezclado			
	y hacia la solución bulk.	por lo que la resistencia a la transferencia			
		de masa sólido-líquido puede ser			
		despreciada.			

Además de las suposiciones descritas en la Tabla 1, otras se han tomado en consideración para simplificar el modelo cinético.

- a) Las reacciones consideradas para este modelo son las que se presentan en las ecuaciones (9) y (10), asumiendo que no existen otras reacciones o lixiviaciones de otros elementos.
- b) La concentración de cianuro está en exceso, por lo que el efecto de la concentración de cianuro en la superficie reactante no es evaluado, y se considera que es igual a la concentración de cianuro en la solución bulk.
- c) El modelo de núcleo sin reaccionar incluye la cinética química y la transferencia de masa a través de la capa de cenizas.

2.2.5.2 Modelo cinético para la lixiviación de oro y plata.

Para este estudio se utilizaron dos ecuaciones de velocidad de lixiviación para describir la cinética de cianuración de oro y plata.

1) Modelo de partícula esférica de tamaño constante con núcleo sin reaccionar para el <u>control químico</u>.

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_{exp}t \tag{46}$$

2) Modelo de partícula esférica de tamaño constante con núcleo sin reaccionar para el control de <u>transporte de materia</u> a través de la capa de cenizas.

Sandra Orona

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_{exp}t$$
⁽⁵²⁾

2.3 Variables.

Los parámetros de cianuración han sido estudiados ampliamente para optimizar el proceso de lixiviación. El desarrollo del proceso depende de ciertas variables, tales como oxígeno disuelto, cianuro libre, pH, tamaño de partícula y condiciones operativas. Estos parámetros afectan la velocidad de disolución, la extracción de oro y plata, así como el consumo de cianuro. Varios estudios han sido realizados para investigar los efectos de los parámetros de lixiviación y así obtener las condiciones óptimas del proceso. La Tabla 2 resume las condiciones operativas óptimas para varios experimentos reportados (Srithammavut, 2008).

Investigador	Tamaño de partícula (µm)	[CN ⁻] (ppm)	[O2] (ppm)	рН	Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)	% de extracción de Au
Deschênes y Wallingford	74	480	16	10.5	-	400	95.8 % con PbNO ₃ + O ₂
Ling <i>et al</i> .	37	104	8.5	11	20	750	93 % con aire
Deschênes et al.	37	300	10	11.2	-	300	96 % con PbNO ₃ + O ₂
Ellis y Senanayake	63	200	20	≈10	25	-	$\begin{array}{c} 83 \% \ (1^{er} \ tanque) \\ con \ O_2 \end{array}$

Tabla 2. Resumen de condiciones de operación óptimas en estudios de lixiviación de oro.

2.3.1 Concentración de oxígeno.

El oxígeno es clave en la cianuración de oro y plata, tal y como se presentó en la ecuación (9). La concentración de oxígeno determina la reducción catódica de oxígeno. Este puede ser suministrado al sistema de lixiviación por medio de aire. La concentración de oxígeno para procesos que usan aire es determinada por las condiciones de temperatura y presión bajo las que se opera el sistema.

La concentración de oxígeno disuelto saturado es de 8.2 mg/dm³ a 25 °C (Marsden, 2006). Ellis y Sananayake (2004) han sugerido que la inyección de oxígeno, en lugar de aire, provee una alta concentración de oxígeno en gas la cual incrementa la solubilidad, con lo que se puede alcanzar una extracción mayor de oro y plata, sin embargo, el costo de usar oxígeno es mucho más alto y su costo-beneficio resulta ser en la mayoría de las ocasiones poco viable de usar. Usando aire a flujos altos y burbujas pequeñas que se dispersan homogéneamente en el sistema, proporciona una concentración adecuada de oxígeno para la disolución de oro y plata (Ellis S. & Sennanayake, 2004). Una vez conocida la demanda de oxígeno, el sistema se puede mejorar para obtener una mayor recuperación, tiempos de retención menores y bajo consumo de cianuro. Sin embargo, las diferentes composiciones mineralógicas necesitan diferentes cantidades de oxígeno; por ejemplo, un mineral rico en pirita demanda mayor cantidad de oxígeno que un mineral que contiene albita o cuarzo (Kondos, 1995). Adicionalmente, Ling *et al.*, (1996) han presentado resultados que permiten concluir que altos niveles de oxígeno disuelto no tienen un efecto significativo en la disolución de oro, Figura 7.



Figura 7. Ejemplo de extracción de oro por cianuración mostrando el efecto de la concentración de oxígeno (Marsden and House, 1992).

2.3.1.1 Solubilidad del oxígeno.

La solubilidad del oxígeno depende de factores tales como temperatura, presión y fuerza iónica (Ellis S. & Sennanayake, 2004). Ling *et al.* (1996) han discutido que el nivel de oxígeno en la solución es principalmente afectado por la temperatura y la presión. La solubilidad de gases en soluciones acuosas generalmente se incrementa cuando se reduce la temperatura y se aumenta la presión parcial del gas. La fuerza iónica es relativamente baja y su efecto en la solubilidad en gas no es importante.

2.3.2 Concentración de cianuro.

Altas concentraciones de cianuro resultan, por lo general, en altas recuperaciones de oro y plata (Marsden,2006; Kondos,1995 y Wadsworth,2000). La Figura 8, muestra el efecto de la concentración de cianuro con respecto a la recuperación de oro.



Figura 8. Ejemplo del efecto de concentración de cianuro en la recuperación de oro (Marsden and House, 1992).

Sin embargo, Ling *et al.*, (1996) ha encontrado que la velocidad de disolución de oro no es muy sensible al cambio de concentración para altas concentraciones de este reactivo.

También se ha encontrado que se obtienen extracciones similares a rangos de concentraciones de 400-800 ppm de NaCN (Deschenes & Fulton, 2003).

Ellis y Senannayake (2004) han propuesto que la velocidad de lixiviación de oro se incrementa con el aumento de concentración de cianuro, pero es independiente de la para concentraciones mayores a 600 ppm NaCN. Kondos *et al.* (1995) han concluido que el uso de un exceso de cianuro no tiene un efecto positivo en la extracción de oro. El exceso de cianuro consumirá más cianuro debido a la formación de complejos a partir de minerales que contienen sulfuros solubles; sin embargo, el exceso de cianuro es necesario para tener suficientes iones de cianuro que complejen todos los metales que compiten con oro y plata.

2.3.3 pH.

El diagrama Eh-pH para el sistema oro-cianuro (Figura 4) indica la fuerza electroquímica para la disolución, la cual es la diferencia de potencial entre líneas representando las reacciones de la oxidación de oro y la reducción de oxígeno, la cual es maximizada a valores de pH de entre 9 y 9.5. Generalmente, la lixiviación con cianuro se desarrolla a valores de pH > 9.4 para prevenir la pérdida de cianuro por hidrólisis.

El efecto de pH en la velocidad de disolución de oro y plata a pH mayores a 9.5 es mínima, y depende de la presencia de otras especies en solución, así como los constituyentes del mineral. En algunos casos la velocidad disminuye con el incremento de pH debido al incremento de reacciones que interfieren, tales como la disolución de sulfuros y otras especies reactivas (Marsden, 2006).





"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

Parga *et al.* (2007) reportaron el efecto del pH en la extracción de oro, como se muestra en la Figura 9. En la figura se observa que en sistemas presurizados la extracción de oro se reduce con el incremento de pH.

Ellis y Senanayake (2004) han reportado que la lixiviación de cianuro a altas concentraciones de pH minimiza la formación de HCN causando menor pérdida de cianuro. Resultados similares fueron reportados por Ling *et al.*, (1996), Figura 10. Sin embargo, el pH óptimo para la lixiviación se obtiene para cada tipo de mineral y sistema de lixiviación (Marsden, 2006).



Figura 10. Efecto de pH en consumo de cianuro (Ling et al., 1996).

2.3.4 Área superficial.

La velocidad de disolución de oro y plata es directamente proporcional al área superficial expuesta y otros factores de las partículas. El área superficial expuesta está relacionada a la distribución del tamaño de la partícula y las características de liberación del mineral a procesar, las cuales son afectadas por la eficiencia del proceso de trituración y molienda que antecede la lixiviación. La velocidad generalmente se incrementa con la reducción del tamaño de partícula, debido a que se incrementa la liberación de oro y/o el área superficial. Sin embargo, este no es siempre el caso, y la velocidad de disolución en minerales con

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

reactividad al cianuro se reduce al disminuir el tamaño de la partícula. En tales casos, el tamaño óptimo de partícula es un equilibrio entre la extracción de oro y plata y el consumo de cianuro (Marsden, 2006).

Ling *et al.* (1996) estudiaron el efecto del tamaño de la partícula en la extracción de oro y encontraron que un tamaño de partícula bajo (<100 μ m) puede mejorar la velocidad de disolución. Resultados similares fueron obtenidos por De Andrade-Lima y Hodouin (2005) quienes mostraron que permanece una concentración residual de oro con respecto del tamaño de la partícula. Por otro lado, Kondos *et al.* (1995) reportaron que a mayor molienda del mineral el consumo de cianuro se incrementa, y la recuperación de oro no se mejora, esto debido a que el oro residual está presente en el mineral en oclusiones o en solución sólida.



Figura 11. Concentración residual de oro en función de tamaño de partícula de mineral (De Andrade Lima and Hodouin, 2005).

2.3.5 Temperatura.

La velocidad de disolución de oro y plata se incrementa con la temperatura como resultado del incremento de las actividades y velocidades de difusión de las especies que están reaccionando, hasta alcanzar su máximo en 85 °C (Figura 12). A temperaturas mayores de 85 °C la solubilidad del oxígeno se reduce, con lo que impacta en mayor medida que los beneficios del incremento de las actividades iónicas y las velocidades de difusión. Por otro lado, el costo asociado con el incremento de la temperatura para el tratamiento de materiales

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

de baja concentración de oro y plata difícilmente se puede justificar, y sólo es aplicable a la lixiviación de materiales de alta concentración, los cuales requieren concentraciones adicionales de cianuro libre y oxígeno con respecto a las concentraciones necesarias en sistemas que operan a temperatura ambiente (Marsden, 2006).



Figura 12. Efecto de la temperatura en la velocidad de disolución de oro (Marsden and House, 1992).

2.3.6 Agitación.

La disolución de oro y plata es usualmente controlada por transporte de masa bajo condiciones típicas de lixiviación por cianuro, por lo que la velocidad de disolución depende del grosor de la capa límite, y las características de mezclado en la solución. Al incrementar la agitación, aumenta la velocidad de disolución al máximo (Marsden, 2006). La velocidad de agitación debe ser lo suficiente para mantener suspendidas las partículas en la pulpa, al incrementar la velocidad de agitación se incrementa la velocidad de disolución debido a que el mezclado intenso reduce el grosor de la capa límite con lo que se mejora substancialmente la velocidad de transferencia de masa de cianuro y oxígeno, permitiendo así una posible saturación de oxígeno para alcanzar niveles altos de disolución en la pulpa (Ellis S. y Sennanayake, 2004). La Figura 13 presenta el efecto de la agitación en la velocidad de disolución de oro en un disco rotatorio.



Figura 13. Velocidad de disolución de oro en disco rotatorio (Marsden and House, 1992).

2.3.7 Densidad de pulpa.

La lixiviación de oro y plata es procesada en pulpas con densidades entre 35 y 50% de sólidos. Esto depende de factores tales como la gravedad específica de sólidos, tamaño de partículas y la presencia de minerales que afectan la viscosidad de la pulpa, como las arcillas. El fenómeno de transferencia de masa es maximizado cuando la densidad de la pulpa es baja. No obstante, un incremento en la densidad de la pulpa puede incrementar el tiempo de residencia de sólidos en el reactor. Además, densidades altas pueden reducir el consumo de reactivos debido a que el volumen de solución se reduce por unidad de masa del material (Marsden, 2006).

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA EL ANALISIS CINÉTICO DE LA LIXIVIACIÓN DE ORO Y PLATA POR CIANURACIÓN DE RESIDUOS MINERALES.

La metodología experimental se esquematiza en la Figura 14 y se describe en los apartados siguientes.



Figura 14. Diagrama de flujo - metodología.

3.1 Muestreo representativo en sitio.

El muestreo en sitio es una fase importante en la evaluación metalúrgica del mineral de estudio, ya que un muestreo representativo reflejará la totalidad del material estudiado. La determinación del tamaño de la muestra se diseñó con base en las toneladas a muestrear (aproximadamente 900 kg), pero la toma de muestra se basa más en el área que se puede muestrear que en el volumen requerido, debido a los retos del muestreo (geografía y

disponibilidad de equipo y material de muestreo (tales como retroexcavadora, etc.). El tamaño de las partículas, distribución de mineral útil (con base en la experiencia del geólogo), facilidad para la toma de muestras, mineralizaciones encontradas y segregaciones observadas (con base en los reportes del servicio geológico mexicano). El mineral útil es el residuo mineral, los terreros están creados dependiendo de cómo el residuo fue descartado, algunos se vertieron sobre cañadas y otros se acumularon en áreas planas creando montones. La distribución de este material es diferente dependiendo de cómo fue su disposición.

En la medida de lo posible las muestras se tomaron en intervalos regulares de espacio, distribuciones regulares de peso y tamaño de partícula. El muestreo en terreros fue hecho en zanjas de 50 centímetros de ancho, un metro de profundidad y de 6 a 12 metros de largo dependiendo de la longitud del terrero. El muestreo de material combina dos técnicas de muestreo, el muestreo sistemático el cual consiste en muestreo de 20 kilos de material cada 1.5 m dentro de la zanja y un muestreo estratificado con respecto al tamaño de las partículas que van desde partículas de 8" hasta finos 1/8". Las técnicas de muestreo usaron como referencia el reporte de estudio de estos terreros hecho previamente por el Servicio Geológico Mexicano (Jimenez, 1985) y (Modesto, 1988) y fue ejecutado por geólogos experimentados en técnicas de muestreo de minerales. La cantidad total muestreada y distribución de tamaños se presenta en la sección de resultados.

3.2 Caracterización de la muestra mineral.

La composición química del mineral fue hecha mediante análisis multielemental. Primeramente se realizó una digestión con agua regia de las muestras, para después analizar la solución por Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-OES por sus siglas en ingles) y Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS por sus siglas en inglés), y así determinar la concentración de todos los elementos presentes¹. Las concentraciones de oro y plata fueron obtenidas por ensaye a fuego¹ el cual consiste en la captación de metales por medio de óxido de plomo y la separación de estos usando la temperatura de fusión de los metales para separar oro

¹ Detalles del método de análisis no se incluyen debido a que estos se realizarán por ensaye de laboratorios comerciales externos al instituto en el que se investigan.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

y plata del resto de metales presentes en la muestra (FA por sus siglas en inglés) del mineral con determinación final por espectroscopia de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés).

- La fluorescencia de rayos-X (FRX) Bruker S1 TITAN, se utilizó para la determinación de elementos adicionales como el silicio, los cuales no pueden ser analizados por espectrometría de masas.
- El material se analizó granulométricamente, el cual provee indicios de las asociaciones de los granos de oro y plata en partículas gruesas o finas. Por ejemplo, si una proporción grande de oro-plata es encontrada en las fracciones gruesas, es un indicativo de la presencia de oro grueso (en forma de pepitas/partículas grandes difíciles de lixiviar), o puede presentarse que las asociaciones de los granos de oro se encuentran en igual proporción en partículas finas y gruesas. Esta información es utilizada para determinar el grado de molienda, los tiempos de lixiviación (partículas gruesas requieren más tiempo de lixiviación) y evitar la pérdida de partículas de oroplata en los jales del proceso. Las fracciones de estudio fueron: 149 µm (malla#100), 74 µm (malla #200), 44 µm (malla #325), 38 µm (malla #400), y las determinaciones de las cantidades de oro y plata en cada fracción fueron hechas mediante ensaye a fuego¹ con determinación final por AAS.
- La composición mineralógica se analizó por difracción de rayos X (DRX) para identificar los minerales mayoritarios presentes, particularmente los que no se pueden identificar por otras técnicas. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X Bruker® modelo D8-Advance, el cual utiliza un voltaje de operación de 40kV y posee un límite máximo en detección del 5 %. Las muestras fueron difractadas en un intervalo de 4° a 90° con un tiempo total de barrido de 20 min, Step Size de 0.02 y t=0.3 segundos.
- Se utilizó la microscopía óptica, la cual consiste en la observación de muestras preparadas con resina pulidas a diferentes tamaño de partículas, para la identificación de minerales, su cuantificación y cálculo de porcentaje de contenido de cada una de las fases minerales encontradas. El microscopio óptico utilizado fue un LEICA® DMLP, con lentes de aumentos de 5X hasta 50X.

- La composición mineralógica fue completada por microscopía electrónica de barrido (MEB), la cual se hizo para muestras preparadas en secciones con resina epóxica y pulidas. Esta técnica se usó para obtener imágenes de los minerales y sus composiciones, con lo cual se puede determinar el tamaño, fases, asociaciones, grado de liberación y su morfología. El equipo fue un microscopio Philips® modelo XL30, equipado con un detector de energía dispersa de rayos X (EDS) EDAX® modelo DX4, así como un microscopio JEOL® modelo JSM-660LL. Utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV, para ambos equipos, para microanálisis y muestras no orgánicas.
- Para evaluar el porcentaje total de recuperación de oro y plata se hizo una lixiviación con a altas concentraciones de NaCN (5000 mg/L), pH de 10.5, 200 gramos de muestra en pulpa considerando 33% solidos, agitación mecánica de 450 min⁻¹, temperatura constante de 30 °C y un tiempo total de 24 horas. El dispositivo experimental empleado se muestra en el apartado 3.3.2.

El consumo de cianuro se determinó mediante titulación con nitrato de plata AgNO₃ para la determinación de cianuro libre al inicio y final de las pruebas. La recuperación se calculó a partir muestras tomadas en el sistema cada hora, y su determinación de contenidos de oro y plata en solución fue hecha por espectroscopia de absorción atómica Perkin-Elmer 3110.

- Lixiviación de diagnóstico (Lorenzen, 1995) con la que se determinan las recuperaciones de oro-plata en digestiones secuenciales², cada digestión es realizada con varios reactivos que eliminan minerales en los que pudieran estar asociados el oro y la plata, proporcionando con los resultados del residuo de cada digestión un indicativo cualitativo de los minerales presentes y su relación con el oro y plata.
 - Cuantificación de oro-plata libre y cianurable por medio de una cianuración dinámica. Parámetros de lixiviación de cianuro: concentración de NaCN: 5000 mg/L, L/S: 2:1, tiempo 24 h, pH 10.5.

² Condiciones experimentales de digestiones secuenciales se describen en la sección de resultados.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

- Cuantificación de oro ocluido en carbonatos, galena, magnetita, pirrotita, etc., a partir de una digestión con ácido clorhídrico, HCl, seguido de una cianuración. Los parámetros de lixiviación con ácido clorhídrico: concentración de HCl: 50%, L/S: 2:1, tiempo 8 h, temperatura: 60°C. Parámetros de lixiviación de cianuro: concentración de NaCN: 5000 mg/L, L/S: 2:1, tiempo 24 h, pH 10.5.
- Lixiviación con ácido sulfúrico para cuantificar oro-plata asociado a minerales asociados a sulfuros débiles. Parámetros de lixiviación con ácido sulfúrico: concentración de H₂SO₄: 70 kg/t, L/S: 2:1, tiempo 24 h, temperatura: 80°C. Parámetros de lixiviación de cianuro: concentración de NaCN: 5000 mg/L, L/S: 2:1, tiempo 24 h, pH 10.5.
- Cuantificación de oro-plata asociado con minerales tales como esfalerita, galena, sulfuros débiles por medio de una digestión con cloruro férrico, FeCl₃. Parámetros de lixiviación con cloruro férrico: concentración de FeCl₃: 100 g/L, L/S: 2:1, tiempo 8 h, temperatura: 95°C. Parámetros de lixiviación de cianuro: concentración de NaCN: 5000 mg/L, L/S: 2:1, tiempo 24 h, pH 10.5.
- Lixiviación con ácido nítrico, HNO₃, para la cuantificación de oro-plata asociado a pirita y arsenopirita. Parámetros de lixiviación con ácido nítrico: concentración de HNO₃: 55%, L/S: 2:1, tiempo 6 h, temperatura: 60°C. Parámetros de lixiviación de cianuro: concentración de NaCN: 5000 mg/L, L/S: 2:1, tiempo 24 h, pH 10.5.
- Ensaye a fuego del residuo de las lixiviaciones anteriores para la determinación de oro-plata asociado en silicatos. Parámetros de ensaye a fuego: 30 gramos de muestra, fusión con oxido de plomo, fusión a 1100°C, copelación a 950°C y transferencia de Au y Ag en solución por medio de digestión con HCl:HNO₃ y análisis de Au y Ag en solución por espectrómetro de absorción atómica, AAS.
- Flotación bulk, para relacionar el porcentaje de sulfuros presentes en la muestra.
 Parámetros de flotación bulk: acondicionamiento con ácido sulfúrico por 5 minutos

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

Sandra Orona

a pH de 6; activación de sulfuros con sulfato de cobre (200 g/t) por 5 minutos. Colección con xantato (80 g/t), 3418 (2 gotas), F-160 (2 gotas) y espumante A-70 (20/t).

3.3 Estudio cinético.

3.3.1 Variables de estudio.

Para el estudio cinético de la lixiviación del mineral se seleccionaron las variables de estudio con base en su efecto en la velocidad de disolución de oro y plata. Las variables fueron: concentración de cianuro [NaCN], concentración de oxígeno [O₂], pH, temperatura, tamaño de partícula, velocidad de agitación y porcentaje de sólidos en la pulpa.

Las lixiviaciones se realizaron manteniendo inicialmente todas las variables a valor constante, a excepción de la variable de interés, y estudiando ésta en diferentes niveles para cada experimento. Las condiciones estándares de las pruebas de cianuración fueron: 200 gramos de muestra, 400 mL de solución, densidad de pulpa de 33%, tamaño promedio de partícula de 38 μ m, pH 10.5, velocidad de agitación de 450 min⁻¹, temperatura de 30 °C, concentración de 0.061 M NaCN (3000 mg/L) y concentración de oxígeno disuelto de 0.0002 mol/L (3.8 mg/L).

Las concentraciones estudiadas de cianuro fueron desde 0.002 mol/L (100 ppm) hasta 0.1 mol/L (5000 ppm); concentraciones de oxígeno de 4 a 8 mg/L (oxígeno es suministrado por aire, del cual para el rango de 4 a 8 L/min de aire, se obtiene de 4.1 a 4.8 mg/L de oxígeno disuelto); pH de 10.5 a 12.5 (NaOH); velocidad de agitación, ω , de 200 a 800 min⁻¹; temperatura desde ambiente hasta 60°C; porcentaje de sólidos de 20 a 50% y tamaño promedio de partícula de 38 a 149 µm.

3.3.2 Unidad experimental.

La unidad experimental utilizada (Figura 15) incluyó un reactor de vidrio Pyrex de 500 mL, una unidad de agitación con un motor IKA® modelo RW20 con capacidad de agitación de 200-2000 min⁻¹, y propela de agitación de tipo mina el cual produce un flujo axial. La temperatura fue controlada por medio de una parrilla Thermo-Scientific® modelo SuperNova con sensor de temperatura tipo K, el oxígeno es suministrado por medio de aire y medido por un flujómetro Ki Key Instruments® con un rango de medición de 1-10 L min⁻¹.

Para el control de los parámetros, los instrumentos y técnicas fueron utilizados para la medición y control: pH, pH-metro Thermo-Scientific® modelo ORION y sensor 8102; Eh, Potenciómetro Thermo-Scientific® modelo ORION con electrodo ORP 9678; DO, Oxígeno disuelto usando un equipo DO-metro® modelo YI52; CN^- libre, Titulación con nitrato de plata (AgNO₃ 0.01 Molar y rodamina como indicador) ; Do, Tamaño de partícula, separación por medio de tamices de tamaños: 149 µm (malla#100), 74 µm (malla #200), 44 µm (malla #325), 38 µm (malla #400), y medición con instrumento analizador de tamaño de partícula MasterSizer 3000.



Figura 15. Unidad experimental y descripción de equipo y materiales.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1 Muestreo representativo en sitio.

El muestreo representativo del material de los residuos mineros correspondió a 939 kg de material de los terreros Humboldt y Tiro 96, cuyas localizaciones en el mapa fueron descritas en la Figura 2, dicha localización tiene las coordenadas 23°48'49.7"N 110°03'55.1"W. Estos terreros fueron seleccionados con base en su ley y tonelaje, siendo su ley promedio de 0.86 g/t para Au y 124.7 g/t para Ag y representan un volumen de 203,000 toneladas (1 ton vs. 200,000 toneladas, pero es aceptable para la investigación metalúrgica), según datos reportados por del Servicio Geológico Mexicano (2017).

La

Figura 16 presenta un ejemplo de las zanjas hechas en los terreros, donde se excavaron zanjas con profundidades de un metro y largos variables dependiendo de las longitudes de los terreros para el muestreo correspondiente. El tamaño determinado de las rocas y material extraído fue del intervalo de 6" hasta -1/8", y el análisis granulométrico en sitio correspondiente a este muestreo se presenta en la Tabla 3.

Tamaño de partícula resultante (pulgadas)	Fracción en peso (kg)	Fracción determinada en porcentaje (%)
+6	60.52	6
+4	52.22	6
+2	112.08	12
+1	115.77	12
+1/2	101.15	11
+1/4	117.74	13
+1/8	101.02	11
-1/8	278.60	30

Tabla 3. Análisis granulométrico de muestreo en zanjas.

San Antonio, La Paz, BCS."

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

Total=	939.10	100

El material con rocas de tamaños mayores a +1/2" fue triturado (trituradora de quijadas Terminator TM Rhino) y la totalidad del material (939.10 kg) fue homogenizado. Una submuestra de 20 kg fue preparada, para la cual ya no se efectuó un análisis de distribución de tamaños, por medio de cuarteo en conos y es la que se utilizó para el presente estudio metalúrgico.

Adicionalmente otra muestra usada únicamente para identificación de especies minerales con altos contenidos de oro (6.13 g/t) y plata (223.7 g/t) fue tomada puntualmente por el geólogo del proyecto, con el fin de observar con mayor facilidad las especies minerales presentes en los terreros y complementar la caracterización.



Figura 16. Terreros y muestreo en zanjas.

4.2 Caracterización.

4.2.1 Preparación de las muestras para caracterización.

Como se describió en la sección anterior, dos muestras de los terreros fueron obtenidas. Una muestra puntual con alto contenido de oro y plata en una matriz de sulfuros (primeramente

por identificación visual de minerales y después por ensayes químicos -alto contenido de azufre-), la cual fue obtenida con un muestreo puntual de los terreros de San Pablo y San Pedro, y una segunda muestra la cual fue el muestreo representativo de los terreros Humboldt y Tiro 96.

- Muestra 1 Alto contenido de oro y plata en sulfuros Terrero San Pablo y San Pedro
- Muestra 2 Terrero Humboldt y Tiro 96

Ambas muestras fueron sometidas a una reducción de tamaño de partícula y un muestreo adicional, las muestras fueron preparadas mediante una trituración primaria con trituradora de quijadas (< $\frac{1}{2}$ " tamaño de partícula) y secundaria con trituradora de cono (< $\frac{1}{8}$ " tamaño de partícula), seguida de una molienda (P80 > 105 µm, malla#140). Varias submuestras se eligieron para el análisis granulométrico (aproximadamente 400 g) y lixiviaciones (400 g). Otras muestras de 200 g fueron pulverizadas (P80 > 74 µm, malla #200) para análisis químicos y por difracción de rayos-X, así como por fluorescencia.

4.2.2 Análisis químicos.

Los resultados de análisis químicos de las muestras 1 y 2 se muestran en la Tabla 4. Para la muestra 1 la concentración promedio de oro fue de 6.13 g/t y la concentración promedio de plata de 223.75 g/t. Para la muestra 2, la concentración promedio de oro fue de 0.75 g/t y la concentración promedio para plata de 85 g/t, cuyos resultados son similares a los reportados por el Servicio Geológico Mexicano (0.86 g/t Au y 124.7 g/t Ag).

La determinación de otros elementos indicó que las muestras 1 y 2 son ricas en silicatos, por lo tanto con un alto contenido de cuarzo. El contenido total de azufre, hierro y arsénico en la muestra 1 indica la presencia de sulfuros tales como: pirita, arsenopirita, galena, entre otros. Por el contrario, para la muestra 2, los contenidos de azufre son menores a 1% por lo que se asume que no es una muestra en una matriz sulfurada, por lo que pudiera ser una muestra de óxidos u otras matrices, pero los resultados de análisis químico sólo indican la posible

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

presencia de aluminosilicatos. Esta proporción de elementos y su relación con los posibles minerales que la componen se presenta en Gráfica 1.

Método	Elemento	Unidad	Muestra 1	Muestra 2
FA ³ - AAS	Au	g/t	6.13	0.75
FA ³ - AAS	Ag	g/t	223.75	84.46
DP ⁴ - AAS	Fe	%	14.26	4.77
	As	%	9.68	0.61
	Pb	%	2.14	0.36
	Zn	%	1.43	0.23
	Sb	%	0.98	0.09
DP ⁴ - ICP-OES	S	%	11.11	0.82
	Na	%	1.50	1.46
	Al	%	0.77	6.14
	Р	%	0.75	0.05
	Cd	%	0.12	67.5*
	Ca	%		1.71
DP ⁴ -ICP-MS	Co	%	5.85	12*
	Br	%	4.26	
	Bi	%	1.74	
	В	%	0.85	
	Te	%	0.46	6*
	Cr	%	0.02	67*
	Mn	%	0.02	0.06
	Cd	%	0.02	51.1*
	La	%	0.02	
	Nb	%	0.01	
	Mg	%		0.84
	K	%		1.96
FRX	Si	%	10.41	13.30
	Ca	%	1.87	1.82
	K	%	0.38	1.95
	Та	%	0.05	
	Р	%	0.03	
	S	%		0.95
	Al	%		2.85
	Ti	%		0.33

Tabla 4. Resultados de análisis químico.

*ppm

 ³ FA (de sus siglas en inglés , Fire Assay, ensaye a fuego).
 ⁴ DP (digestión Parcial, 2 ácidos).

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."



Gráfica 1. Composición química de principales elementos presentes en muestras 1 y 2.

4.2.3 Análisis granulométrico.

Los resultados del análisis granulométrico y los contenidos asociados de oro y plata a cada fracción para las muestras 1 y 2 se presentan en las Tabla 5 y Tabla 6. Los resultados indican que poco más del 40% de oro se encuentra en los tamaños de partícula < 38 μ m con un ensaye de oro de 9 g/t para la muestra 1 y 1.20 g/t para la muestra 2, y un porcentaje bajo de oro de 3-6 % se encuentra en tamaños de partícula de 149 μ m. El hecho de que un contenido bajo de oro, con respecto al tamaño de < 38 μ m, se encuentre en las fracciones de tamaño de 149 μ m indicaría, como se comprueba más adelante, una refractariedad del mineral, la cual estaría asociada al poco contenido de oro libre y al tamaño pequeño de partículas de oro, las cuales requerirían una molienda adicional para liberar el oro contenido.

El contenido de plata sigue el mismo comportamiento que el oro, resultando con un alto contenido a fracciones de tamaño pequeño de partícula según se muestra en las Tabla 5 y Tabla 6, para las muestras 1 y 2 respectivamente.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

Las Gráficas 2 y 3 presentan la distribución de tamaño de partícula con respecto a los contenidos de oro y plata y así como su relación con respecto al porcentaje en peso. En estas gráficas que observa que la distribución de oro y plata en los tamaños de partícula analizados es similar entre las dos muestras.

Tamaño (µm)	Peso		Peso acumulado		Ensaye		Contenidos			
	Peso (g)	Dist. (%)	% retenido	% pasa	Au (g/t)	Ag (g/t)	Au (mg)	Dist. Au (%)	Ag (mg)	Dist. Ag (%)
149	22.25	7.03	7.03	92.97	4.11	93	28.89	3.49	654	2.50
74	89.12	28.15	35.18	64.82	8.07	154	227.17	27.46	4335	16.61
44	65.31	20.63	55.81	44.19	8.64	185	178.24	21.54	3816	14.62
38	13.58	4.29	60.10	39.90	7.92	218	33.97	4.11	935	3.58
-38	126.33	39.90	100.00	0.00	9.00	410	359.13	43.40	16360	62.68
Total =	316.59	100.00					827.39	100.00	26101	100.00

Tabla 5. Análisis granulométrico-muestra 1.

Dist.: Distribución.



Gráfica 2. Distribución de contenidos de Au y Ag -muestra 1.

	Pes	0	Peso acumulado		Ensaye		Contenidos			
Tamaño	Peso (g)	Dist. (%)	% retenido	% pasa	Au (g/t)	Ag (g/t)	Au (mg)	Dist. Au (%)	Ag (mg)	Dist. Ag (%)
149 µm	26.96	14.14	14.14	85.86	0.44	21	6.22	6.13	297	2.81
74 µm	44.74	23.46	37.60	62.40	0.88	70	20.64	20.34	1642	15.52
44 µm	31.81	16.68	54.28	45.72	1.2	80	20.02	19.72	1334	12.61
38 µm	12.4	6.50	60.78	39.22	1.16	104	7.54	7.43	676	6.39
- 38 µm	74.8	39.22	100.00	0.00	1.20	169	47.07	46.38	6628	62.66
Total =	190.71	100.00					101.49	100.00	10578	100.00

Tabla 6. Análisis Granulométrico - Muestra 2.

Dist.: Distribución.



Gráfica 3. Distribución de contenidos de Au y Ag- muestra 2.

De acuerdo a estudios (Harris, 1990) realizados a 50 tipos de minerales de oro, la proporción de tamaño de partícula de oro con respecto al tamaño de partícula de mineral que lo alberga, clasifica el oro en tres tipos de tamaños: macroscópico (10,000-100 µm), microscópico (100-

 $0.1 \ \mu m$) y sub-microscópico (0.1-0.001 μm), siendo el tamaño de partícula de mineral de -38 μm de tipo oro microscópico con un tamaño aproximado de 10 μm , o menores hasta submicroscópico (ver Figura 17).



Figura 17. Tamaño de partícula de Au con respecto al tamaño de partícula de mineral.

Considerando lo descrito y a los resultados mostrados en las Tabla 5 y, así como la Figura 17, se estableció que el tamaño de partícula de oro y plata es microscópico y que se en ambas muestras se encuentran en el límite de clasificación entre un mineral cianurable y uno refractario.

4.2.4 Difracción por Rayos-X.

El análisis de la muestra 1 por difraccion de rayos X indicó que la muestra estaba compuesta de los siguientes minerales:

- Cuarzo (SiO₂)
- Pirita (FeS₂)

- Arsenopirita (FeAsS)
- Esfalerita (ZnFeS)
- Boulangerita (Pb₅Sb₄S₁₁)
- Dolomita Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂
- Calcita (CaCO₃)
- Muscovita K Al₂(Si, Al)₄ O₁₀ (OH)₂



Figura 18. Difractograma de Rayos-X, Muestra 1.

De acuerdo con el difractograma de la Figura 18, los minerales identificados por DRX corresponden con los resultados de los análisis químicos presentados en la Tabla 4, la cual muestra un contenido alto de sílice (10.41%) coincidiendo con el cuarzo identificado por difraccion de rayos X. La concentración importante de arsénico (9.68%) se debe a la presencia de arsenopirita, y las concentraciones de Fe (14.26%) indican la presencia de este elemento como pirita, arsenopirita y dolomita. El Pb (2.14%) y Sb (0.98%) están contenidos en boulagerita y de igual forma aplica para los otros minierales y elementos reportados pero

en menor concentración. Asimismo, el resultado de los minerales identificados por DRX indica que la muestra 1 tiene matriz de sulfuros (11.11%).

El análisis de la muestra 2 por difraccion de rayos X indica que ésta está compuesta por:

- Cuarzo (SiO₂)
- Dolomita Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂
- Albita (NaAl_{0.91} Si₃O₄)
- Muscovita (K,Na)(Al,Mg,Fe)₂(Si_{3.1}Al_{0.9})O₁₀(OH)₂
- Caolinita Al₂Si₂O₅(OH)₄
- Calcita CaCO₃



Figura 19. Difractograma de Rayos-X, Muestra 2.

El difractograma de rayos-X de la Figura 19 presenta los minerales identificados para la muestra 2. Los resultados obtenidos por DRX corresponden con los resultados de análisis químico presentados en la Tabla 4, la cual muestra un alto contenido de sílice (13.30 %) coincidiendo con el cuarzo identificado por difraccion de rayos X. La concentración de aluminio (6.14%) se justifica con la presencia de albita, muscovita, y caolinita, las concentraciones de Fe (2.77 %) indican la presencia de este elemento en dolomita. Ca

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

(1.71%) y K (1.96%) están contenidos en calcita y muscovita; de igual forma aplica para los otros minerales y elementos reportados pero en menor concentración.

4.2.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido.

Para obtener la información relativa a las asociaciones entre las fases minerales, su composición química, inclusiones, textura y morfología de las partículas, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido, MEB.

Las fases minerales principales encontradas y analizadas por MEB para la muestra 1 fueron: cuarzo SiO₂ (1), pirita FeS₂ (2) y arsenopirita FeAsS (3), las cuales confirman los resultados obtenidos por DRX. Adicionalmente se encontraron sulfuros de zinc y hierro (4), sulfosales de plomo y antimonio (5) y (8), minerales de tugsteno, Sheelita (7) y debido a la temperizacion de la muestra, se identificaron muestras oxidadas de los sulfuros antes mencionados encontrandose en mayor proporcion la arsenopirita oxidada (6).

Minerales de oro no se pudieron identificar por medio de esta técnica, pero la plata fue encontrada en sulfosales de plomo y antimonio (8).


Tabla 7. Resumen de análisis químico y de Imagen en MEB para muestra 1.

Sandra Orona



Las fases minerales encontradas y analizadas para la muestra 2 fueron: cuarzo SiO_2 (15), pirita, aluminisilicatos (11 y 14), arsenopirita FeAsS (10), muscovita, las cuales confirman los resultados obtenidos por DRX. Adicionalmente se encontraron sulfuros o sulfosales de

plomo y antimonio (9), minerales de titanio (12 y 13) y carbonatos en combinacion con otras fases de Sb, Pb, K, Fe y Al.

	Imagen	Análisis Químico			Mineral
9	Acc-V Spot Magn Det WD 20 µm	Element AuM S K SbL PbL Total	Wt % 5.15 14.29 19.51 61.04 100.000	At % 2.82 48.09 17.29 31.79 100.000	Au presente en minerales de Sb y Pb.
10	Acc V Spot Magn Det WD 50 µm	Element S K FeK AsK Total	Wt % 20.56 36.55 42.89 100.000	At % 34.33 35.03 30.64 100.000	FeAsS
11	Acc.V. Spot Magn Det WD 10 µm 20 0 kV 4.9 2000x BSE 10 H-196-FTIF	Element O K AsL AIK SIK S K FeK Total	Wt % 14.83 2.90 3.19 7.40 0.96 70.72 100.000	At % 35.06 1.46 4.48 9.96 1.14 47.90 100.000	Fe Oxidado, Fe ₂ O ₃
12	Acc:V Spot Magn Dot WD 10 µm 20 0 kV 5.2 3200x BSE 10 H-T96-ES.TIF	Element O K ZnL AsL AIK SiK K K TiK	Wt % 19.73 1.91 2.78 14.23 43.53 16.56 1.26	At % 32.22 0.76 0.97 13.79 40.51 11.07 0.69	Caolinita.

Tabla 8. Resumen de análisis químico y de imagen en MEB para muestra 2.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

13	Acc.V Spot Magn Det WD 10 µm 20.0 kV 5.2 3200x BSE 10 H-T96-ES.TIF	Element O K SiK TiK Total	Wt % 22.54 2.86 74.60 100.000	At % 45.93 3.31 50.76 100.000	Mineral de Titanio, TiO ₂ Rutilo.
14	Acc.V. Spot Magn Det WD 10 µm 20 0 kV 4.9 2000x BSE 10 H-T96-P.TIF	Element O K AlK SiK S K SbL PbL	Wt % 1.94 1.24 1.99 10.57 12.27 50.20	At % 4.45 1.68 2.60 12.10 3.70 8.89	Sulfosal de plomo- antimonio, Boulangerita, Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁
15	AccV Spot Magn Def WD bound bo	Element O K SiK Total	Wt % 27.12 72.88 100.000	At % 39.52 60.48 100.000	Ganga-Pirita, SiO2. FeS2
16	община и страна и с Збрит страна и с Страна и страна и стр	Spectrum O S Fe 1 2.3 1.9 2 54.9 44. All results in weight%	As Ag A 28.5 6 3 0.9	ku Total 17.3 100.0 100.0	1.Electrum 2.Pirita



"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

El oro y plata fueron encontrados preponderantemente como Electrum (18-19) y oro en solución con arsenopirita (17) en galena y como Electrum en pirita (20). Los minerales más abundantes encontrados en la muestra 2 fueron aluminosilicatos, óxidos de hierro y pirita.

4.2.6 Análisis por microscopía óptica.

Los minerales siguientes fueron identificados por microscopía óptica, para la muestra 1 (San Pedro-San Pablo):

- Cuarzo (Qz)
- Pirita (Py)
- Arsenopirita (APy)
- Esfalerita (Esf)
- Minerales de plomo-boulangerita y galena en menor proporcion (Blr)
- Sulfosales

En la Figura 20 es posible identificar los minerales observados en la muestra 1. Dado que esta técnica analiza la luz reflejada de los minerales, por lo que con base en su color, clivaje, textura y otras propiedades, es posible identificar, cuantificar y observar sus asociaciones.

El oro y la plata no pudieron ser observados bajo esta técnica, ya que sólo es posible cuando se tiene una muestra producto de concentración gravimétrica o flotación en la cual se incrementa la concentración de Au y Ag para aumentar la probabilidad de encontrar las especies minerales.



Figura 20. Identificación de minerales por microscopía óptica- muestra 1.

Los dos principales minerales de sulfuro identificados fueron pirita y arsenopirita, los cuales son los que comúnmente albergan minerales de oro, oro nativo en sulfuros. Las especies de oro aparecen generalmente en partículas microscópicas ocluidas en estos minerales.

Para cuantificar y determinar el porcentaje de los minerales identificados, se observaron y cuantificaron 6600 partículas (ejemplo, Figura 21) en muestras preparadas en resina.



Figura 21. Imagen bajo microscopio óptico usada para la cuantificación de partículas y minerales- muestra 1.

Con base en los ensayes químicos y la cuantificación de partículas, así como minerales presentes en la muestra, se realizó una reconstrucción mineralógica; los porcentajes de cada mineral cuantificado se presentan en la Figura 22.



Reconstrucción Mineralógica

Figura 22. Reconstrucción Mineralógica - Muestra 1.

Los minerales clasificados como "Otros" constituyen el 25 %, los cuales incluirían carbonatos, aluminosilicatos, óxidos y sulfosales que no pueden identificarse por microscopía óptica, pero se puede asumir su presencia con base en los resultados obtenidos por MEB, DRX e - ICP-OES e - ICP-MS.

La reconstrucción mineralógica para la muestra 2 (Tiro 96-Humboldt) no pudo ser realizada debido a la poca apreciación de especies observadas en el microscopio óptico. En general, se observa que menos del 5 % corresponde a elementos de sulfuros, tales como pirita, arsenopirita, galena, entre otros. Partículas de tamaño menor a 5 µm están presentes en abundancia y no se puede observar a qué especie pertenecen, pero se asumen que son las sulfosales y aluminosilicatos, los cuales destacan entre las partículas de cuarzo tal y como se observan en Figura 23.



Figura 23. Imagen por Microscopio Óptico de Muestra 2.

4.2.7 Lixiviación por cianuración.

Los resultados de la lixiviación para : 200 gramos de muestra, 400 mL de solución, tamaño de partícula 75 μ m > 80 %, densidad de la pulpa de 33%, pH 10.5, agitación 450 min⁻¹ y [CN]=5000 mg/L, se presentan en las gráficas 4 y 5.



Figura 24. Experimento - Cianuración.

Condiciones del experimento: 200 gramos de muestra, 400 mL de solución, tamaño de partícula 75μm > 80 %, densidad de la pulpa 33 %, pH 10.5 y agitación 450 min⁻¹ y [CN]=5000ppm.

Para la muestra 1, la extracción de oro y plata a las condiciones descritas, resultaron con porcentajes de recuperación bajos (17.94% de oro y 28.12% de plata), con un consumo total de cianuro de 2200 mg/L NaCN. El mayor porcentaje de recuperación se obtuvo durante las primeras dos horas, seguido de un incremento de extracción mínimo durante las 22 horas siguientes. Estos resultados indican contenidos bajos de oro y plata que pueden ser extraídos con el sistema de cianuro, lo cual confirma la refractariedad del mineral cuando este tiene altas leyes de oro y plata.

De acuerdo con la Gráfica 5, la muestra 2, los porcentajes de recuperación fueron mayores a los obtenidos en la muestra 1. Para oro, la recuperación total resulto de 93% y para plata de 73%.



Gráfica 4. Curva de extracción de oro y plata- muestra 1.



Gráfica 5. Curva de extracción de oro y plata - muestra 2.

4.2.8 Lixiviación de diagnóstico.

La lixiviación de diagnóstico consiste en una serie de pruebas de lixiviación dirigida a disolver minerales específicos, seguido de una cianuración del residuo sólido de cada etapa. La Tabla 9 resume las condiciones de lixiviación de diagnóstico para el mineral de oro-plata de la muestra 1, el cual se consideró como refractario con base en los resultados de la los resultados del apartado anterior.

	Etapa-tratamiento	Reactivo	Parámetros de lixiviación	Concentración del reactivo	Mineral a disolver
			L/S= 2:1, 24 h, pH		
1	Au-Ag libre	NaCN	10.5	5000 mg/L	Oro y plata
	Au-Ag en carbonatos	HCl	L/S=2:1, 8 h, 60°C	50 % (V/V)	Minerales de Fe, Ca, CO3.
2			L/S=2:1, 4 h, pH		
	Au-Ag liberado por HCl	NaCN	10.5	5000 mg/L	Oro y plata
	Au-Ag en sulfuros débiles	H ₂ SO ₄	L/S= 2:1, 24 h, 80°C	70 kg/t	Sulfuros débiles
3	Au-Ag liberado por		L/S=2:1, 4 h, pH		
	H_2SO_4	NaCN	10.5	5000 mg/L	Oro y plata

Tabla 9. Condiciones de lixiviación de diagnóstico de mineral de oro y plata – Muestra 1.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

		Au-Ag en sulfuros de Zn	FeCl ₃	L/S=2:1, 8 h, 95°C	100 g/L	Sulfosales
	4			L/S= 2:1, 4 h, pH		
		Au-Ag liberado por FeCl ₃	NaCN	10.5	5000 mg/L	Oro y plata
		Au-Ag en sulfuros de Fe	HNO ₃	L/S=2:1, 6 h, 60°C	55%	Sulfuros fuertes
	5	Au-Ag liberado por				
		HNO ₃	NaCN	L/S= 2:1, 4h, pH 10.5	5000 mg/L	Oro y plata
1						

Las descomposiciones de algunas fases minerales en las etapas de lixiviación se representan a continuación:

Etapa 1

$$4Au + 8CN^{-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Au (CN)^{-}_2 + 4OH^{-}$$
(54)

$$4Ag + 8CN^{-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Ag (CN)^{-}_2 + 4OH^{-}$$
(55)

Etapa 2

$$CaMg(CO_3)_2 + 4HCl \rightarrow MgCl_2 + CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2$$
⁽⁵⁶⁾

Etapa 3

$$ZnS + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S$$
⁽⁵⁷⁾

Etapa 4

$$Cu_{12}Sb_4S_{13} + 44Fe^{3+} \rightarrow 12Cu^{2+} + 4Sb^{5+} + 13S + 44Fe^{2+}$$
(58)

Etapa 5

$$2FeS_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2Fe^{3+} 2H^+ + 4SO_4^{2-} + 10NO + 4H_2O$$
(59)

La determinación de Au y Ag en solución de cada una de las lixiviaciones fue por espectroscopia de absorción atómica (AAS). La concentración de cianuro libre CN⁻ fue determinada a partir de la titulación con nitrato de plata, usando dimetilaminobenzarodanina como indicador.



Gráfica 6. Porcentaje de recuperación de especies de Au y Ag en etapas de lixiviación de diagnóstico – Muestra 1.

Del contenido total de oro, el 42.8% está albergado en minerales en pirita y arsenopirita (determinado en la última etapa, pero con indicios de lixiviación parcial en las primeras etapas). Sólo un 8% se encuentra en sílice el cual es muy difícil de extraer; sin embargo, seleccionando el tamaño óptimo de trituración y método de extracción, sería posible lograr porcentajes de extracción mayores de Au. Los porcentajes de extracción de plata oscilan entre 9-24% en cada una de las extracciones, no hay una recuperación relevante que indique en qué tipo de mineral se encuentre alojado el mineral de plata.

A partir de los resultados de la lixiviación de diagnóstico se puede plantear las extracciones fueron desarrolladas eficientemente. Los análisis químicos (de las soluciones resultantes de lixiviación) demuestran cuantitativamente la eficiencia de la eliminación de minerales específicos en cada etapa, como se describe a continuación:

La dolomita fue eliminada en la etapa de lixiviación con HCl resultando en una concentración final de Ca de 0.01 % después de esta etapa, contra una concentración inicial de 0.1 %.

La esfalerita es eliminada durante las lixiviaciones con H_2SO_4 y FeCl₃, la concentración inicial de Zn es de 1.5 %, disminuyendo a 0.04 % después de la lixiviación con H_2SO_4 y a 0.005 % después de la lixiviación con cloruro férrico.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

La eliminación de boulangerita y galena es monitoreada con las concentraciones de Pb, las cuales inicialmente son de 3.8%, finalizando con concentraciones de 0.67 y 0.19% después de las lixiviaciones de FeCl₃ y HNO₃ respectivamente.

Las concentraciones de aluminio no tienen cambio significativo entre lixiviaciones, pero disminuye paulatinamente de 0.47 hasta 0.27%, el mineral muscovita con contenidos de Al fue identificado por DRX en la muestra inicial, y en la muestra tratada con cianuro ya no es detectable por DRX a partir de la muestra lixiviada con HCl.

Los minerales conteniendo Fe, principalmente pirita y arsenopirita, son eliminados principalmente durante la lixiviación con HNO₃, esto con base en la concentración inicial de 11.38 % la cual disminuye drásticamente hasta 0.10 % después de la lixiviación con ácido nítrico.

Como medio de verificación de la lixiviación de diagnóstico, los residuos sólidos de cada etapa de lixiviación fueron analizadas por difracción de rayos-X. Los difractogramas se presentan a continuación en el orden en que fueron realizadas las digestiones.



Figura 25. Difractograma de DRX del residuo de lixiviación con CN – Muestra 1.



Figura 26. Difractograma de DRX del residuo de lixiviación con HCl - Muestra 1.

Los minerales boulangerita y muscovita fueron eliminados durante la lixiviación con ácido clorhídrico, quedando como minerales restantes cuarzo, esfalerita, pirita y arsenopirita.



Figura 27. Difractograma de DRX de residuo de lixiviación con H₂SO₄ - Muestra 1.



Figura 28. Difractograma de DRX de residuo de lixiviación con FeCl - Muestra 1.

La lixiviación con ácido sulfúrico y cloruro férrico eliminaron la esfalerita, de acuerdo con los difractogramas anteriores, y se identificó azufre elemental resultado de la disolución de minerales sulfurados.



Figura 29. Difractograma de DRX para residuo de lixiviación con HNO₃ - Muestra 1.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

El último de los difractogramas, correspondiente a la lixiviación con HNO_3 , muestra como mineral restante cuarzo SiO_2 , el cual no puede ser disuelto con ninguna de las lixiviaciones ácidas anteriores. El oro y la plata en silicatos fue cuantificado por ensaye a fuego para la determinación de contenidos totales en la muestra. Además de la señal de cuarzo, se obtiene otra con mayor intensidad que corresponde a azufre elemental, esto debido a la disolución del resto de los minerales contenidos en sulfuros.

4.2.9 Flotación.

Con el objetivo de relacionar los componentes mineralógicos presentes en la muestra 1 (matriz de sulfuros) con la muestra 2 (matriz de aluminosilicatos), se realizó una flotación de minerales de sulfuros en la muestra 2. El porcentaje de material separado por flotación se asume corresponde a la proporción de sulfuros presentes en la muestra 2, los cuales contienen oro y plata que no pueden lixiviarse en su totalidad debido a la refractariedad encontrada en la muestra 1.

La separación fue una flotación "bulk" usando 500 gramos de mineral de la muestra 2 y 25 % de sólidos. El acondicionamiento se realizó con ácido sulfúrico H_2SO_4 por 5 min para obtener un pH de 6. La activación de sulfuros se realizó con sulfato de cobre CuSO₄ (200 g/t) por un tiempo de 5 min. Los colectores usados fueron Xantato (80 g/t), 3418 (2 gotas), F-160 (2 gotas) y como espumante se utilizó A-70 (20 g/t). La recolección de concentrado de flotación se realizó por 3 min, cuyos resultados se presentan en la Tabla 10.

	(g)	(%)	Au (g/t)	Ag (g/t)	S (%)	Pb (ppm)	Fe (%)	Zn (ppm)	Cu (ppm)
Cabeza	500.00		0.75	84.46	0.82	3570	3.57	2190	119
Concentrado	34.51	6.90	5.23	648.44	6.99	>10,000	9.8	10700	820
Colas	457.32	91.46	0.5	49.75	0.35	2160	3.47	1730	152

Tabla 10. Resumen de resultados de flotación- muestra 2.



Figura 30. Flotación de sulfuros en muestra 2.

Los resultados de esta flotación concluyen que la muestra 2 contiene aproximadamente 7% de sulfuros, esta porción de sulfuros se puede describir con la caracterización mineralógica de la muestra 1 (muestra con sulfuros).

4.3 Elección del modelo cinético

La variable más útil para describir la evolución de una reacción sólido-fluido es la conversión X, que es un término adimensional el cual representa la fracción de la cantidad de sustancia que ha reaccionado, para este trabajo es posible calcular *X* como:

$$X = \frac{A_t}{A_\tau} \tag{60}$$

donde A_t es la cantidad de Au o Ag en la solución a cualquier tiempo t y A_{τ} es la cantidad de Au y Ag al final de la reacción (estado estacionario).

Los datos de tiempo, concentración y conversión para Au y Ag para la prueba de cianuración de la muestra 2, son mostrados en las Tablas 11 y 12. Con estos datos se construyeron las curvas de lixiviación mostradas en la Figura 31 (C vs. t), donde es posible apreciar la diferencia de concentraciones de Au y Ag en solución.

Así mismo se construyeron las curvas X vs. t mostradas en la Figura 31. Para ambos iones es posible observar un período de inducción (I), un período de conversión progresiva (II) y una zona de estabilización (III). Durante el período de inducción (I), las concentraciones de iones Au y Ag fueron a nivel de trazas en la solución. El final del período de inducción se identificó por el aumento progresivo de las concentraciones de Au y Ag (período de conversión progresiva, II) hasta alcanzar el estado estacionario, donde las concentraciones de los iones son prácticamente constantes (zona de estabilización, III), e indica el final del proceso de lixiviación. De la Figura 31, también es posible observar que ambos iones tienen una velocidad de lixiviación similar.



[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

Figura 31. Curvas de disolución de Au y Ag de los residuos mineros en medio CN⁻; a) como función de la concentración de Au y Ag; b) como función de la fracción X (Ecuación 60). Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061M, pH 10.5, [O₂] 0.00025 M, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μm, Temp.30°C.

Para elegir el modelo cinético y determinar la etapa controlante (lenta) que describe el proceso de disolución, las muestras del mineral fueron tratadas con NaCN a temperatura y pH específico. La solución fue analizada a distintos intervalos de tiempo por EAA para la determinar las concentraciones de Au y Ag.

La etapa controlante en una reacción heterogénea es aquella que presente la mayor resistencia. En el modelo cinético de núcleo decreciente para partículas esféricas, tres etapas pueden ser lentas: la difusión a través de la capa de cenizas (halo), la reacción química en la interfase del núcleo sin reaccionar, el transporte de materia a través de la capa fluida que rodea la partícula. Cuando la difusión a través de la capa de cenizas es lenta, la ecuación cinética que describe el proceso puede expresarse como:

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_{exp}t$$
⁽⁶¹⁾

por el contrario, si la velocidad de la reacción química es la etapa controlante, la ecuación cinética es:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t \tag{62}$$

Mientras que cuando la velocidad de transporte de materia en la capa fluida es la etapa lenta, la ecuación cinética es:

$$1 - (1 - X)^{2/3} = k_{exp}t \tag{63}$$

En las ecuaciones anteriores, X es la fracción de Au y Ag en la solución, k_{exp} es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo. Para comprobar cuál de las tres etapas es la controlante, se realizó un experimento a [CN⁻], pH, [O₂], ω , T y D₀ constantes ([CN⁻] 0.061 mol/L, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol/L, 450 min⁻¹, 33% solidos, T 30 °C, Do 38 µm,) y se determina la conversión a diferentes tiempos. La representación de las ecuaciones 61-63 contra el tiempo debe ser lineal y pasar por el origen, en el ajuste correspondiente la pendiente

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

representa a k_{exp} . En las Tablas 11 y 12, las tres primeras columnas de cada tabla muestran los tiempos de muestreo t, las concentraciones de los metales en la solución y el cálculo de X respectivo. Las tres columnas siguientes corresponden a la evaluación de las ecuaciones de la velocidad del modelo cinético de núcleo decreciente para los tres tipos de control.

La Figura 32 presenta el ajuste de los datos experimentales usando los tres modelos de etapa controlante. Como se observar en ambas gráficas, la ecuación 62 correspondiente a un control químico ajusta mejor los resultados dado que el valor de R² es casi uno, y los datos tienden a pasar por el origen. Aunque el coeficiente de correlación de la regresión lineal (R²) obtenido en las ecuaciones 62 y 63 es similar, diversas investigaciones en medios y condiciones análogas han reportado que el modelo que describe mejor el proceso de lixiviación de Ag y Au es el de núcleo decreciente con reacción química como etapa controlante (Hernández et al., 2014; Salinas-Rodríguez et al., 2016; Juárez-Tapia et al., 2018). Por lo tanto, en este trabajo el modelo de núcleo decreciente con control químico fue considerado para describir el proceso de lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros después del período de inducción.

t (h)	Au (mg L ⁻¹)	XAu	1-(1-X _{Au}) ^{1/3 a}	1-3(1-X _{Au}) ^{2/3} +2(1-X _{Au}) ^b	1-(1-X _{Au}) ^{2/3 c}
0	0.00	0.00	0.000	0.000	0.00
0.25	0.03	0.09	0.031	0.003	0.06
0.5	0.09	0.31	0.116	0.037	0.22
0.75	0.14	0.49	0.201	0.105	0.36
1	0.180	0.62	0.276	0.187	0.48
2	0.230	0.79	0.409	0.364	0.65
3	0.290	1.00	1.000	1.000	1.00
4	0.290	1.00	1.000	1.000	1.00
5	0.290	1.00	1.000	1.000	1.00
6	0.290	1.00	1.000	1.000	1.00
7	0.300	1.03*	1.325*	-	-

Tabla 11. Resultados de concentración de Au y fracción X_{Au} a distintos tiempos de reacción. Se muestra también la evaluación de las distintas ecuaciones de control (Ecuaciones 61-63). Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μm, T 30 °C.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

8	0.300	1.03*	1.325*	-	-
		R ²	0.999	0.971	0.995

Modelo de cinético con la etapa controlante: ^a la reacción química en la superficie de la partícula; ^b transporte de masa en la capa de ceniza; ^c transporte de masa en la capa fluida.

*Valores de X_{Au} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.

Tabla 12. Resultados de concentración de Ag y fracción X_{Ag} a distintos tiempos de reacción. Se muestra también la evaluación de las distintas ecuaciones de control (Ecuaciones 61-63). Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 µm, T 30°C.

t (h)	Ag (mg L ⁻¹)	XAg	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	$1-3(1-X_{Ag})^{2/3}+2(1-X_{Ag})$	$1 - (1 - X_{Ag})^{2/3}$
0	0.00	0.00	0.000	0.000	0.00
0.25	1.10	0.05	0.108	0.001	0.03
0.5	5.94	0.27	0.276	0.028	0.19
0.75	10.34	0.47	0.469	0.095	0.35
1	16	0.63	0.642	0.196	0.49
2	22	0.83	1.000	0.425	0.70
3	28	0.93	0.638	0.640	0.84
4	29.5	0.98	0.678	0.838	0.93
5	30	1.00	0.597	1.000	1.00
6	30	1.00	0.604	1.000	1.00
7	29	0.97	0.540	0.756	0.90
8	29.5	0.98	0.620	0.838	0.93
		R ²	0.999	0.939	0.999



Figura 32. Evaluación de las ecuaciones 61 a 63, correspondientes al control por reacción química, por trasporte de materia en la capa de cenizas y por transporte de materia en la capa fluida. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38µm, T 30°C, a) Au y b) Ag.

La k_{exp} para un control químico queda definida como sigue (Levenspiel, 2013):

$$k_{exp} = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B r_0} \tag{64}$$

donde ρ_B es el volumen molar, k_q es la constante química de velocidad de reacción, C_A es la concentración del reactante, *n* es el orden de reacción y r_0 es el radio inicial de la partícula en μ m.

Sandra Orona

4.4 Cinética de lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros en medio cianuro

Para el estudio cinético se evaluó el efecto sobre la velocidad de reacción de las siguientes variables:

- Concentración de NaCN.
- Concentración de O₂
- pH ([OH⁻]
- Temperatura.
- Tamaño de partícula.
- Velocidad de agitación.
- % de sólidos

Todos los experimentos se realizaron en un volumen de reacción de 0.4 L para las condiciones estándar de: velocidad de agitación de 450 min⁻¹, 33.3% de sólidos en la pulpa, [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, Do 38 μ m y temperatura controlada a 30°C,

4.4.1 Efecto [CN⁻]

Para el estudio de esta variable en la lixiviación de Ag y Au, la [O₂], el pH, la temperatura, el tamaño de partícula, el % de sólidos y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes, variando la concentración de NaCN de acuerdo con las siguientes condiciones experimentales:

- [NaCN] (mol L^{-1}): 0.102, 0.061, 0.02, 0.01 y 0.002
- $[O_2] \pmod{L^{-1}}: 0.00025$
- pH = 10.5
- T (°C): 30
- Tamaño de partícula (µm): 38 (malla No. 400 de serie Tyler)
- Velocidad de agitación (min⁻¹): 450
- %solidos: 33.3

Los resultados obtenidos para este efecto de cada uno de los experimentos se indican en las Tablas 13-17, donde se presentan el tiempo de muestreo, el cálculo de X y el % de recuperación (%R) para la lixiviación de Au y Ag. La Figura 33 muestra la recuperación en función del tiempo, la Figura 34 la fracción peso en función del tiempo y la Figura 35 la evaluación de la ecuación de control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente.

Se nota claramente que los datos experimentales se ajustan correctamente al requerimiento lineal del modelo de núcleo decreciente con control químico (ecuación 62) para el periodo de conversión progresiva. Observando los resultados de las constantes de velocidad de reacción k_{exp} obtenidas, la velocidad de reacción aumenta conforme la concentración de CN⁻ crece. Se observa que el mayor porcentaje de recuperación de oro y plata es durante la primera hora de lixiviación, esto, para todas las pruebas; no obstante, también se observa que a concentraciones bajas de cianuro, las recuperaciones de oro y plata son bajas, debido a la falta de reactivo el cual reacciona primero con otros elementos presentes en la muestra. Asimismo, para las dos concentraciones más altas de CN⁻, no hay una relación directamente proporcional, y esto se debe posiblemente a la formación de otros complejos especialmente con los sulfuros que se depositan en la superficie de la partícula, bloqueando la reacción química y transferencia de masa en el proceso de lixiviación, para los cuales no se profundizó en la detección.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%RAu	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.150	0.030	0.053	0.010	8.80	1.14
0.5	0.550	0.360	0.234	0.138	32.26	13.64
0.75	0.830	0.630	0.446	0.282	44.00	23.87
1	0.96	0.741	0.648	0.362	58.67	37.89
2	0.96	1.000	0.648	1.000	58.67	51.15
3	0.96	0.995	0.648	0.833	58.67	50.91
4	0.91	0.972	0.557	0.697	56.00	49.73
5	1.00	0.991	1.000	0.790	61.33	50.67
6	1.00	1.005*	1.000	1.167*	61.33	51.39
7	1.00	1.111*	1.000	1.481*	61.33	56.83
8	1.00	1.134*	1.000	1.512*	61.33	58.02
9	1.04*	1.111*	1.352*	1.481*	64.00	56.83
10	1.04*	1.130*	1.352*	1.506*	64.00	57.78
		k_{exp}	0.787	0.544		

Tabla 13. Condiciones de reacción: $[CN^{-}]$ 0.102 mol L^{-1} , pH 10.5, $[O_2]$ 0.00025 mol L^{-1} , 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 µm, T 30°C.

Tabla 14. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.180	0.100	0.064	0.035	14.67	11.55
0.50	0.590	0.470	0.257	0.191	35.98	30.16
0.75	0.810	0.660	0.425	0.302	45.42	42.35
1	0.90	0.81	0.531	0.422	69.33	57.31
2	0.97	0.90	0.675	0.541	70.93	60.96
3	1.00	0.93	1.000	0.595	69.60	59.67
4	1.00	0.98	1.000	0.745	69.60	62.87
5	1.00	1.00	1.000	1.000	69.60	63.94
6	1.00	1.00	1.000	1.000	68.83	63.23
7	1.03*	0.97	1.325*	0.678	71.20	61.12
8	1.03*	0.98	1.325*	0.745	71.20	62.17
		k _{exp}	0.722	0.476		

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%RAg
0	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
0.25	0.360	0.29	0.138	0.108	21.120	10.71
0.50	0.650	0.52	0.295	0.217	35.780	19.20
0.75	0.850	0.67	0.469	0.309	49.470	24.74
1	0.96	0.96	1.202	0.667	58.67	36.94
2	0.96	0.97	0.740	0.686	58.67	37.18
3	1.00	0.94	1.000	0.618	61.33	36.23
4	0.96	0.99	0.589	0.817	58.67	38.12
5	0.96	1.00	0.543	1.000	58.67	38.36
6	1.00	0.99	0.567	0.769	61.33	37.89
7	0.96	1.04*	0.472	1.351*	58.67	40.02
8	0.91	1.02*	0.405	1.265*	56.00	39.07
9	0.91	1.01*	0.383	1.231*	56.00	38.83
10	0.91	1.02*	0.362	1.265*	56.00	39.07
		k _{exp}	0.661	0.402		

Tabla 15. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.02 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

Tabla 16. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.01 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.190	0.180	0.068	0.064	9.95	5.66
0.50	0.520	0.390	0.217	0.152	21.57	12.28
0.75	0.750	0.580	0.370	0.251	32.08	18.26
1	0.91	0.86	0.550	0.486	50.67	31.49
2	0.91	0.93	0.550	0.580	48.00	31.97
3	0.91	0.96	0.550	0.667	48.00	33.25
4	0.91	0.99	0.550	0.769	48.00	34.10
5	0.95	1.00	0.643	1.000	50.40	34.53
6	0.95	0.99	0.643	0.769	50.40	34.10
7	1.00	1.05*	1.000	1.367*	52.80	36.23
8	1.00	1.08*	1.000	1.431*	52.80	37.30
9	0.95	1.02*	0.643	1.265*	50.40	35.16
10	0.95	0.99	0.643	0.769	50.40	34.10
		k_{exp}	0.604	0.374		

t (h)	XAu	X _{Ag}	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0	0.00
0.25	0.130	0.050	0.045	0.017	4.56	0.74
0.50	0.410	0.260	0.161	0.095	14.39	1.98
0.75	0.650	0.420	0.295	0.166	22.81	3.20
1	0.73	0.54	0.356	0.230	27.87	4.50
2	0.80	0.82	0.415	0.430	30.40	6.75
3	0.93	0.82	0.595	0.430	35.47	6.75
4	1.00	1.00	1.000	1.000	38.00	8.28
5	1.00	0.91	1.000	0.557	38.00	7.56
6	1.00	0.93	1.000	0.592	38.00	7.72
7	1.00	1.06*	1.000	1.385*	38.00	8.75
8	1.00	0.92	1.000	0.576	38.00	7.65
9	1.07*	1.09*	1.405*	1.443*	40.53	9.00
10	1.00	0.82	1.000	0.430	38.00	6.75
		k _{exp}	0.491	0.284		

Tabla 17. Condiciones de reacción: $[CN^{\text{-}}]$ 0.002 mol L^{-1} , pH 10.5, $[O_2]$ 0.00025 mol L^{-1} , 450 min^{-1}, 33% solidos, Do 38 μm , T 30°C.

Datos marcados con * en Tablas 15-17, corresponde a los valores de X_{Au}, X_{Ag} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1.00 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1.00 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.



Figura 33. Cálculo de la recuperación de: a) Au y b) Ag de los terreros. Efecto de la variación de la concentración de NaCN.



Figura 34. Cálculo de la fracción peso X de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación de la concentración de NaCN.



Figura 35. Evaluación de la ecuación 62 correspondiente al control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente a) Au y b) Ag. Se muestra el cálculo de k_{exp} para cada experimento.

4.4.2 Efecto [O₂]

Para el estudio de esta variable en la lixiviación de Ag y Au, la $[CN^-]$, el pH, la temperatura, el tamaño de partícula, el % de sólidos y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes variando la concentración de O₂ de acuerdo con las siguientes condiciones experimentales:

- [NaCN] (mol L⁻¹): 0.061 (concentración donde obtuvo la máxima recuperación de los metales)
- [O₂] (mol L⁻¹): 0.00025, 0.00031, 0.0005
- pH = 10.5
- T (°C): 30
- Tamaño de partícula (µm): 38 (malla No. 400 de serie Tyler)
- Velocidad de agitación (min⁻¹) 450
- %solidos: 33.3

Los resultados obtenidos para este efecto sobre los experimentos se indican en las Tablas 18-20, donde se muestra el tiempo de muestreo, el cálculo de X y el % de recuperación (%R) para la lixiviación de Au y Ag. Los resultados se muestran gráficamente para ambos iones donde la Figura 36 muestra la recuperación en función del tiempo, la Figura 37 la fracción peso en función del tiempo y la Figura 38 la evaluación de la ecuación de control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente.

Los datos experimentales obtenidos se ajustan correctamente al requerimiento lineal de la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico (ecuación 62) para el periodo de conversión progresiva. Observando los resultados de las constantes de velocidad de reacción k_{exp} obtenidas, la velocidad de reacción aumenta drásticamente conforme la concentración de O₂ crece. Esto indica en que la velocidad de reacción es afectada en gran medida por el aumento de O₂ en el reactor.

La variación de concentración de oxígeno fue limitada a tres concentraciones debido a que la disolución de oxígeno en 400 mililitros de solución, usando un flujo de aire hacia la solución, está limitada a una concentración máxima de 0.0005 mol L^{-1} .

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	0.09	0.05	0.03	0.02	6.26	3.20
0.5	0.31	0.27	0.12	0.10	21.58	17.26
0.75	0.49	0.47	0.20	0.19	34.10	30.05
1	0.62	0.63	0.28	0.28	48.00	37.89
2	0.79	0.83	0.41	0.45	58.27	49.49
3	1.00	0.93	1.00	0.59	69.60	59.67
4	1.00	0.98	1.00	0.74	69.60	62.87
5	1.00	1.00	1.00	1.00	69.60	63.94
6	1.00	1.00	1.00	1.00	68.83	63.23
7	1.03*	0.97	1.33*	0.68	71.20	61.12
8	1.03*	0.98	1.33*	0.74	71.20	62.17
		k_{exp}	0.3281	0.3572		

Tabla 18. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

Tabla 19. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L^{-1} , pH 10.5, [O₂] 0.00031 mol L^{-1} , 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 µm, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.00	0.00	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.33	0.21	0.125	0.076	24.24	12.76
0.5	0.55	0.48	0.234	0.196	40.41	29.15
0.75	0.7	0.67	0.331	0.309	51.43	40.70
1	0.866	0.926	0.488	0.580	70.93	56.24
2	1.000	0.956	1.000	0.646	73.47	58.04
3	0.966	1.000	0.675	1.000	70.93	60.74
4	0.966	1.000	0.675	1.000	70.93	60.74
5	1.000	1.037*	1.000	1.333*	73.47	62.99
6	1.034*	1.037*	1.325*	1.333*	76.00	62.99
7	1.034*	1.119*	1.325*	1.491*	72.00	64.36

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

8	1.138	1.174	1.517	1.558	74.80	63.81
9	1.207	1.222	1.591	1.606	74.67	62.51
10	1.276	1.381	1.651	1.725	74.00	66.24
		k_{exp}	0.411	0.467		

Tabla 20. Condiciones de reacción: $[CN^{-}]$ 0.061 mol L^{-1} , pH 10.5, $[O_2]$ 0.0005 mol L^{-1} , 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 µm, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%RAg
0	0.00	0.00	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.33	0.29	0.125	0.108	26.29	16.29
0.5	0.6	0.62	0.263	0.276	47.79	34.83
0.75	0.83	0.85	0.446	0.469	66.12	47.75
1	0.968	0.954	0.684	0.642	77.94	53.58
2	1.000	1.000	1.000	1.000	79.66	56.17
3	1.000	0.953	0.938	0.638	79.64	53.52
4	1.023*	0.967	1.286*	0.678	81.52	54.29
5	0.997	0.935	0.862	0.597	79.45	52.50
6	1.000	0.938	1.062*	0.604	79.68	52.69
7	0.968	0.902	0.684	0.540	77.14	50.69
8	0.978	0.945	0.718	0.620	77.87	53.09
9	0.990	0.935	0.784	0.598	78.86	52.52
		k _{exp}	0.744	0.718		

Datos marcados con * en Tablas 18-20, corresponde a los valores de X_{Au}, X_{Ag} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1.00 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1.00 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.



Figura 36. Cálculo de la recuperación de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación de la concentración de O₂.



Figura 37. Cálculo de la fracción peso X de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación de la concentración de O₂.


Figura 38. Evaluación de la ecuación 62 correspondiente al control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente para a) Au y b) Ag. Se muestra el cálculo de k_{exp} para cada experimento.

Tal y como se indica en los resultados presentados en las gráficas anteriores la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la concentración de oxígeno, sin embargo, la concentración de oxígeno en los sistemas de lixiviación tiene un límite costo-beneficio. Por otro lado, la inyección de oxígeno en el tanque de lixiviación depende de un diseño eficaz que beneficie la hidrodinámica del proceso, ya que se observó durante la experimentación que un flujo alto de aire en el tanque resulta en una agitación poco estable debido al exceso

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS." de burbujas, lo cual pudo ocasionar varios efectos en los resultados, tales como concentración de Ay u Ag en solución debido a un posible incremento en el efecto de vaporización.

La relación de concentración de oxígeno versus velocidad de reacción para oro y plata es similar, pero con ligeras diferencias para plata el cual resulta con una menor respuesta al incremento de oxígeno.

4.4.3 Efecto pH

Para el estudio de esta variable en la lixiviación de Ag y Au, la $[CN^-]$, la $[O_2]$, la temperatura, el tamaño de partícula, el % de sólidos y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes variando el pH de acuerdo con las siguientes condiciones experimentales:

- [NaCN] (mol L^{-1}): 0.061
- $[O_2] \pmod{L^{-1}}: 0.00025$
- pH = 10.5, 11.5 y 12.5
- T (°C): 30
- Tamaño de partícula (µm): 38 (malla No. 400 de serie la Tyler)
- Velocidad de agitación (min⁻¹) 450
- %solidos: 33.3

Los resultados obtenidos para este efecto sobre los experimentos se indican en las Tablas 21-23, donde se muestra el tiempo de muestreo, el cálculo de X y el % de recuperación (%R) para la lixiviación de Au y Ag. Los resultados se muestran gráficamente para ambos iones; la Figura 39 muestra la recuperación en función del tiempo, la Figura 40 la fracción peso en función del tiempo y la Figura 41 la evaluación de la ecuación de control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente.

Los datos experimentales obtenidos se ajustan adecuadamente al requerimiento lineal de la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico (ecuación 62) para el periodo de conversión progresiva. Observando los resultados de las constantes de velocidad de reacción k_{exp} obtenidas, la velocidad de reacción casi es la misma conforme el pH aumenta, lo que indicaría que la velocidad de reacción es afectada poco por el aumento del pH en el reactor.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%RAg
0	0	0	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.12	0.089	0.042	0.031	8.35	5.69
0.5	0.423	0.398	0.167	0.156	29.44	25.45
0.75	0.651	0.594	0.296	0.260	44.81	37.98
1	0.897	0.807	0.531	0.422	69.33	57.31
2	0.966	0.903	0.675	0.541	70.93	60.96
3	1.000	0.933	1.000	0.595	69.60	59.67
4	1.000	0.983	1.000	0.745	69.60	62.87
5	1.000	1.000	1.000	1.000	69.60	63.94
6	1.000	1.000	1.000	1.000	68.83	63.23
7	1.034*	0.967	1.325*	0.678	71.20	61.12
8	1.034*	0.983	1.325*	0.745	71.20	62.17
		k _{exp}	0.638	0.720		

Tabla 21. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

Tabla 22. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 11.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

t (h)	X _{Au}	X _{Ag}	$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0	0	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.153	0.0918	0.054	0.032	11.27	5.13
0.5	0.525	0.418	0.220	0.165	38.67	23.34
0.75	0.812	0.694	0.427	0.326	59.81	38.75
1	0.929	0.863	0.585	0.485	72.80	49.49
2	0.929	0.963	0.585	0.668	71.89	55.19
3	0.929	0.971	0.585	0.694	70.98	54.95
4	0.976	1.000	0.712	1.000	73.66	55.84
5	0.976	1.016*	0.712	1.254*	72.71	56.01
6	1.000	1.037*	1.000	1.332*	69.58	53.38
7	1.000	1.045*	1.000	1.355*	68.60	53.04
8	1.024*	1.094*	1.288*	1.454*	69.23	54.74

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

9	1.048*	1.106*	1.362*	1.473*	69.81	54.55	
10	1.071*	1.151*	1.415*	1.533*	71.40	56.76	
		k_{exp}	0.7204	0.608			

Tabla 23. Condiciones de reacción: $[CN^{-}]$ 0.061 mol L^{-1} , pH 12.5, $[O_2]$ 0.00025 mol L^{-1} , 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 µm, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0	0	0.000	0.000	0	0.00
0.25	0.213	0.232	0.077	0.084	15.7833	12.48
0.5	0.589	0.64	0.257	0.289	43.6449	34.42
0.75	0.856	0.879	0.476	0.505	63.4296	47.28
1	0.974	0.953	0.703	0.640	73.08	52.61
2	1.000	0.958	1.000	0.651	74.10	52.18
3	1.053*	1.000	1.375*	1.000	77.00	53.79
4	1.053*	1.047*	1.375*	1.360*	76.00	55.56
5	1.053*	1.097*	1.375*	1.460*	75.00	57.50
6	1.079*	1.106*	1.429*	1.473*	75.85	57.17
7	1.105*	1.119*	1.472*	1.491*	76.65	57.04
8	1.105*	1.119*	1.472*	1.491*	75.60	56.26
9	1.132*	1.131*	1.509*	1.508*	76.33	56.11
		k_{exp}	0.8387	0.7538		

Datos marcados con * en Tablas 21-23, corresponde a los valores de X_{Au}, X_{Ag} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1.00 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1.00 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.



Figura 39. Cálculo de la recuperación de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación del pH.



Figura 40. Cálculo de la fracción peso X de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación del pH.



Figura 41. Evaluación de la ecuación 62 correspondiente al control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente. Se muestra el cálculo de k_{exp} para cada experimento. Efecto de la variación del pH, a) Au, b) Ag.

A partir de los resultados anteriores de las constantes de velocidad de reacción k_{exp} obtenidas, la velocidad de reacción no tiene un efecto significativo conforme el pH aumenta. Estos resultados confirman lo reportado por otros estudios. Desde el punto de vista operativo y económico, el efecto en la recuperación es mínimo en comparación con el costo de agregar más reactivo al proceso para incrementar el pH. El efecto de pH es similar entre Au y Ag.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

4.4.4 Efecto T

Para el estudio de esta variable en la lixiviación de Ag y Au, la [CN⁻], la [O₂], el pH, el tamaño de partícula, el % de sólidos y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes variando la temperatura de acuerdo con las siguientes condiciones experimentales:

- [NaCN] (mol L^{-1}): 0.061
- $[O_2] \pmod{L^{-1}}: 0.00025$
- pH = 10.5
- T (°C): 21 (TA), 30, 40, 50 y 60
- Tamaño de partícula (µm): 38 (malla No. 400 de serie la Tyler)
- Velocidad de agitación (min⁻¹) 450
- %solidos: 33.3

Los resultados obtenidos para este efecto en los experimentos se indican en las Tablas 24-28, donde se muestra el tiempo de muestreo, el cálculo de X y el % de recuperación (%R) para la lixiviación de Au y Ag. Los resultados se muestran gráficamente para ambos iones; la Figura 42 muestra la recuperación en función del tiempo; la Figura 43 la fracción peso en función del tiempo y la Figura 44 la evaluación de la ecuación de control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente.

Los datos experimentales obtenidos se ajustan correctamente al requerimiento lineal de la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico representada en la ecuación 62, para el periodo de conversión progresiva. Comparando las magnitudes de los valores de k_{exp} obtenidos para este factor, es posible notar una diferencia significativa indicando una dependencia de la velocidad de lixiviación para ambos iones con la temperatura.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	0.03	0.05	0.01	0.02	1.60	2.56
0.5	0.12	0.13	0.04	0.05	6.38	6.67
0.75	0.23	0.26	0.08	0.10	12.24	13.34
1	0.321	0.402	0.12	0.16	40.00	44.28
2	0.602	0.693	0.26	0.33	42.67	44.99
3	0.790	0.847	0.41	0.47	45.33	47.36
4	0.810	0.925	0.42	0.58	45.33	49.96
5	0.810	0.939	0.42	0.61	44.77	50.04
6	0.857	0.974	0.48	0.70	46.80	51.26
7	0.905	0.974	0.54	0.70	48.77	50.60
8	1.000	1.000	1.00	1.00	53.20	51.29
9	0.952	1.009	0.64	1.21	46.67	47.66
		k_{exp}	0.1445	0.1545		

Tabla 24. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 20°C.

Tabla 25. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.09	0.06	0.031	0.020	6.41	3.67
0.5	0.28	0.23	0.104	0.083	19.94	14.06
0.75	0.45	0.38	0.181	0.147	32.04	23.22
1	0.570	0.533	0.245	0.224	48.00	37.89
2	0.867	0.733	0.489	0.356	58.27	49.49
3	0.967	0.933	0.678	0.595	69.60	59.67
4	0.967	0.983	0.678	0.745	69.60	62.87
5	0.967	1.000	0.678	1.000	69.60	63.94
6	0.967	1.000	0.678	1.000	68.83	63.94

7	1.000	0.967	1.000	0.678	71.20	61.12
8	1.000	0.983	1.000	0.745	71.20	62.17
9	1.000	1.017*	1.000	1.255*	71.20	64.28
		k_{exp}	0.3095	0.2703		

Tabla 26. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 40°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.22	0.1	0.079	0.035	15.51	6.02
0.5	0.45	0.35	0.181	0.134	31.73	21.06
0.75	0.673	0.59	0.311	0.257	47.48	35.50
1	0.858	0.738	0.478	0.360	52.14	46.77
2	0.959	0.867	0.656	0.490	66.22	53.56
3	1.000	1.000	1.000	1.000	70.50	60.16
4	1.000	1.059*	1.000	1.389*	70.56	61.17
5	1.163*	1.125*	1.547*	1.501*	80.94	64.10
6	1.224*	1.151*	1.608*	1.533*	76.80	59.10
7	1.245*	1.210*	1.626*	1.595*	75.64	60.19
8	1.306*	1.232*	1.674*	1.615*	76.80	59.32
9	1.327*	1.277*	1.689*	1.652*	75.40	59.40
10	1.296*	1.306*	1.666*	1.674*	73.66	60.77
		k_{exp}	0.4638	0.4401		

Tabla 27. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 50°C.

t (h)	X _{Au}	X _{Ag}	$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.21	0.18	0.076	0.064	16.24	12.36
0.5	0.51	0.49	0.212	0.201	39.44	33.65

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

0.75	0.77	0.79	0.387	0.406	59.55	54.25
1	0.931	0.945	0.590	0.619	72.00	64.88
2	1.000	1.000	1.000	1.000	77.33	68.67
3	1.000	1.014*	1.000	1.240*	77.33	69.62
4	1.034*	1.052*	1.325*	1.373*	80.00	72.22
5	1.034*	1.097*	1.325*	1.459*	80.00	75.30
6	1.138*	1.172*	1.517*	1.557*	83.60	76.49
7	1.241*	1.200*	1.623*	1.585*	86.40	74.17
8	1.310*	1.272*	1.677*	1.648*	86.13	74.27
9	1.483*	1.403*	1.784*	1.739*	91.73	77.10
10	1.483*	1.448*	1.784*	1.765*	86.00	74.59
		k_{exp}	0.6875	0.7482		

Tabla 28. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 60°C.

t (h)	X _{Au}	X _{Ag}	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
0.25	0.2	0.17	0.072	0.060	19.24	12.85
0.5	0.69	0.7	0.323	0.331	66.38	52.91
0.75	0.92	0.93	0.569	0.588	88.50	70.30
1	0.950	1.000	0.464	0.494	91.39	75.59
2	1.000	1.000	1.000	1.000	96.20	84.55
3	1.077*	1.018*	1.425*	1.263*	98.00	81.43
4	1.256*	1.085*	1.635*	1.441*	101.27	76.89
5	1.333*	1.251*	1.693*	1.631*	98.80	81.49
6	1.538*	1.435*	1.814*	1.758*	102.00	83.63
7	1.615*	1.492*	1.851*	1.790*	98.70	80.13
8	1.769*	1.557*	1.916*	1.823*	98.90	76.49
9	2.026*	1.865*	2.008*	1.953*	97.43	78.85
10	2.359*	2.378*	2.108*	2.113*	95.07	84.24

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

Sandra Orona

k_{exp} 0.9	.9949 1.0553

Datos marcados con * en Tablas 25-28, corresponde a los valores de X_{Au}, X_{Ag} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1.00 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1.00 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.



Figura 42. Cálculo de la recuperación de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación de la temperatura.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."



Figura 43. Cálculo de la fracción peso X de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación de la temperatura.



Figura 44. Evaluación de la ecuación 62 correspondiente al control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente. Se muestra el cálculo de k_{exp} para cada experimento. Efecto de la variación de la temperatura, a) Au, b) Ag.

A partir de los valores de k_{exp} reportados en las figuras anteriores, se confirma que hay una diferencia significativa indicando una dependencia de la velocidad de lixiviación para ambos iones con la temperatura.

Durante la ejecución de las pruebas en el laboratorio fue notable un color amarillento de las soluciones que se asume es oro disuelto, cuyo color se intensificó proporcionalmente con el

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

incremento de temperatura. Los resultados de las concentraciones y de la velocidad de lixiviación confirman lo observado durante los experimentos.

4.4.5 Efecto de tamaño de partícula.

El estudio del efecto del tamaño de partícula se llevó cabo manteniendo constante la [CN], la $[O_2]$, el pH, la velocidad de agitación, y el % de sólidos y variando el tamaño de partícula de acuerdo con las siguientes condiciones:

- [NaCN] (mol L^{-1}): 0.061
- $[O_2] \pmod{L^{-1}}: 0.00025$
- pH = 10.5
- T (°C): 30
- Tamaño de partícula (μm): 38, 44, 74 y 144
- Velocidad de agitación (min⁻¹): 450
- %solidos: 33.3

Si bien la velocidad de reacción aumenta significativamente con la temperatura, se eligió 30 °C dada la disminución de la concentración de oxígeno con el aumento de la ésta, así como los costos económicos que representaría un proceso de extracción a altas temperaturas. Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 29-32 y en las Figuras 45-47. El tipo de control es el mismo que en los estudios de los efectos anteriormente estudiados. (concentración, pH y temperatura). Una vez determinada la conversión de Au y Ag a diferentes tiempos, la representación de $1-(1-X)^{1/3}$ frente a *t* (tiempo en minutos) resultó lineal, donde la pendiente es la k_{exp} .

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.095	0.063	0.033	0.021	2.437	1.368
0.5	0.412	0.358	0.162	0.137	10.547	7.799
0.75	0.730	0.651	0.354	0.296	18.688	14.182
1	0.900	0.800	0.536	0.415	23.040	18.565
2	1.000	0.780	1.000	0.396	25.600	17.731
3	1.000	0.850	1.000	0.469	25.067	18.920
4	1.100*	1.000	1.464*	1.000	26.987	21.785
5	1.100*	1.000	1.464*	1.000	26.400	21.312
6	1.200*	1.100*	1.585*	1.464*	28.160	22.922
7	1.200*	1.200*	1.585*	1.585*	27.520	24.438
8	1.200*	1.200*	1.585*	1.585*	26.880	23.869
9	1.300*	1.300*	1.669*	1.669*	28.427	25.243
10	1.300*	1.500*	1.669*	1.794*	26.000	26.640
		k_{exp}	0.672	0.536		

Tabla 29. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 380 μ m, T 30°C.

Tabla 30. Condiciones de reacción	: [CN ⁻] 0.061 m	ol L ⁻¹ , pH 10.5,	[O ₂] 0.00025 mo	ol L^{-1} , 450 min ⁻¹ ,	33%
solidos, Do 175 µm, Temp.30°C.					

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.054	0.032	0.018	0.011	1.630	0.844
0.5	0.414	0.336	0.163	0.128	12.453	8.750
0.75	0.756	0.673	0.375	0.311	22.740	17.527
1	0.917	0.863	0.563	0.485	28.747	23.438
2	0.917	0.966	0.563	0.675	28.160	25.688
3	1.000	1.000	1.000	1.000	30.080	26.043
4	1.000	1.043*	1.000	1.350*	29.440	26.578
5	1.083*	1.000	1.437*	1.000	31.200	24.935
6	1.083*	1.128*	1.437*	1.504*	30.507	27.507

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

7	1.167*	1.205*	1.550*	1.590*	32.107	28.714
8	1.167*	1.342*	1.550*	1.699*	31.360	31.229
9	1.250*	1.479*	1.630*	1.782*	30.800	31.544
10	1.250*	1.632*	1.630*	1.858*	28.000	31.660
		k_{exp}	0.738	0.642		

Tabla 31. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 95 μ m, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.049	0.024	0.016	0.008	1.935	1.111
0.5	0.448	0.392	0.180	0.153	17.872	18.461
0.75	0.795	0.741	0.410	0.363	31.715	34.897
1	0.924	0.892	0.576	0.524	38.000	42.292
2	0.941	0.951	0.611	0.635	37.973	45.311
3	1.000	1.000	1.000	1.000	39.893	47.094
4	1.000	0.965	1.000	0.672	39.440	44.911
5	1.059*	1.071*	1.389*	1.414*	41.280	49.283
6	1.176*	1.106*	1.561*	1.474*	45.333	50.320
7	1.235*	1.164*	1.617*	1.547*	47.040	52.314
8	1.294*	1.208*	1.665*	1.592*	48.693	53.656
9	1.294*	1.239*	1.665*	1.621*	48.107	54.369
10	1.412*	1.416*	1.744*	1.746*	48.640	57.589
		k _{exp}	0.763	0.703		

Tabla 32. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33%

t (h)	XAu	XAg	$1-(1-X_{Au})^{1/3}$	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.088	0.075	0.030	0.025	6.185	4.827

solidos, Do 35 µm, T 30°C.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

0.5	0.482	0.522	0.197	0.218	34.068	33.819
0.75	0.836	0.792	0.453	0.408	59.088	51.312
1	0.955	0.934	0.644	0.596	62.360	48.709
2	0.995	0.906	0.835	0.546	67.280	59.744
3	1.000	1.000	1.000	1.000	70.680	64.788
4	1.000	1.006	1.000	1.184	69.440	64.049
5	1.032*	1.034*	1.318*	1.325*	70.400	64.664
6	1.065*	1.072*	1.401*	1.416*	71.280	65.790
7	1.097*	1.094*	1.459*	1.454*	72.080	65.889
8	1.097*	1.106*	1.459*	1.474*	70.720	65.385
9	1.129*	1.181*	1.505*	1.566*	71.867	68.923
10	1.129*	1.188*	1.505*	1.572*	67.200	64.788
		k_{exp}	0.834	0.760		

Datos marcados con * en Tablas 29-32, corresponde a los valores de X_{Au}, X_{Ag} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1.00 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1.00 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.

Sandra Orona



Figura 45. Cálculo de la recuperación de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación del tamaño de partícula.

La recuperación de Au y Ag con respecto al tamaño de partícula es notable debido a la liberación de estos iones y aumento de superficie expuesta que se genera al incrementarse la molienda.



Figura 46. Cálculo de la fracción peso X de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación del tamaño de partícula.



Figura 47. Evaluación de la ecuación 62 correspondiente al control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente. Se muestra el cálculo de k_{exp} para cada experimento. Efecto de la variación del tamaño de partícula: a) Au, b) Ag.

Resulta interesante observar que, aunque las velocidades de reacción para oro y plata con respecto al tamaño de partícula son similares, la velocidad de reacción de Au es mayor que la velocidad de reacción de Ag. Estos resultados confirman otros estudios de lixiviación de minerales de oro y plata (Marsden, 2006), que reporta que plata tiene una lixiviación más lenta que oro debido a los complejos adiciones Ag₂O y AgO que se generan en condiciones alcalinas

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

4.4.6 Efecto de la velocidad de agitación

El estudio del efecto de la velocidad de agitación se llevó cabo manteniendo constante la $[CN^-]$, la $[O_2]$, el pH, la temperatura, el tamaño de partícula, el % de sólidos y variando la velocidad de agitación, de acuerdo con las siguientes condiciones experimentales:

- [NaCN] (mol L⁻¹): 0.061
- $[O_2] \pmod{L^{-1}}: 0.00025$
- pH = 10.5
- T (°C): 30
- Tamaño de partícula (µm): 38
- Velocidad de agitación (min⁻¹): 300, 450, 600 y 800
- %solidos: 33.3

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 33-36 y en las Figuras 48-50. El tipo de control es el mismo que en el estudio de los efectos anteriormente estudiados (concentración, temperatura y tamaño de partícula. Una vez determinada la conversión de Ag y Au a diferentes tiempos, la representación de $1-(1-X)^{1/3}$ frente a *t* (tiempo en minutos) resultó lineal, donde la pendiente representa la k_{exp} .

t (h)	XAu	XAg	$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.05	0.080	0.017	0.027	3.467	4.906
0.5	0.21	0.260	0.076	0.095	14.560	15.946
0.75	0.39	0.480	0.152	0.196	27.040	29.439
1	0.585	0.861	0.254	0.482	40.533	52.806
2	0.962	0.931	0.662	0.589	66.667	57.068
3	1.000	0.961	1.000	0.662	69.333	58.963
4	1.000	1.000	1.000	1.000	69.333	61.331
5	1.038*	1.004*	1.338*	1.157*	68.400	58.489
6	1.077*	1.042*	1.425*	1.349*	69.067	59.140
7	1.077*	1.081*	1.425*	1.433*	67.200	59.673
8	1.115*	1.120*	1.487*	1.493*	67.667	60.088
9	1.154*	1.120*	1.536*	1.493*	68.000	58.371
10	1.154*	1.120*	1.536*	1.493*	66.000	56.654
		k_{exp}	0.3148	0.3369		

Tabla 33. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 300 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

Tabla 3-	4. Condiciones	de reacción:	[CN ⁻] 0.061	mol L^{-1} , p	H 10.5,	[O ₂] 0.00025	mol L^{-1} , 450	\min^{-1} ,	33%
solidos,	Do 38 µm, T 3	0°C.							

t (h)	XAu	XAg	$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.090	0.120	0.031	0.042	6.264	7.161
0.5	0.370	0.380	0.143	0.147	25.752	22.676
0.75	0.550	0.570	0.234	0.245	38.280	34.014
1	0.621	0.692	0.276	0.325	48.000	37.888
2	0.793	0.829	0.409	0.445	58.267	49.491
3	1.000	1.000	1.000	1.000	69.600	59.673
4	1.000	1.054*	1.000	1.377*	69.600	62.870

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

		k _{exp}	0.406	0.379		
8	1.034	1.042*	1.325*	1.347*	71.200	62.171
7	1.034	1.024*	1.325*	1.289*	71.200	61.118
6	1.000	1.060*	1.000	1.390*	68.827	63.225
5	1.000	1.071*	1.000	1.415*	69.600	63.936

Tabla 35. Condiciones de reacción: $[CN^{-}]$ 0.061 mol L^{-1} , pH 10.5, $[O_2]$ 0.00025 mol L^{-1} , 600 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 µm, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.350	0.330	0.134	0.125	32.592	23.877
0.5	0.620	0.570	0.276	0.245	57.734	41.242
0.75	0.800	0.780	0.415	0.396	74.496	56.436
1	0.972	0.921	0.697	0.570	90.533	65.238
2	1.000	1.000	1.000	1.000	93.120	72.354
3	1.000	0.984	1.000	0.749	93.120	71.205
4	1.056*	1.016*	1.382*	1.251*	95.760	71.608
5	1.083*	1.048*	1.437*	1.362*	95.680	71.892
6	1.111*	1.048*	1.481*	1.362*	94.133	68.962
7	1.194*	1.111*	1.579*	1.481*	95.460	68.997
8	1.306*	1.270*	1.674*	1.646*	94.940	71.750
9	1.444*	1.270*	1.763*	1.646*	92.907	63.462
10	1.667*	1.524*	1.874*	1.806*	93.200	66.209
		k_{exp}	0.5629	0.595		

Tabla 36. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 800 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%RAu	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

1.022 1.043* 1.130* 1.261*	1.025* 1.075* 1.200*	1.352* 1.507* 1.639*	1.292* 1.422* 1.585*	99.840 99.493 99.373	75.728 73.058 73.029
1.043* 1.130*	1.025* 1.075*	1.352* 1.507*	1.292* 1.422*	99.840 99.493	75.728 73.058
1.022	1.025*	1.352*	1.292*	99.840	75.728
1.022	1.000	1.279	1.000	107.027	/0.01/
1 022*	1 000*	1 279*	1 000*	104 027	78 617
1.000	0.943	1.000	0.614	107.333	78.114
0.935	0.908	0.597	0.548	104.633	78.437
0.870	0.843	0.493	0.460	100.000	70.374
0.770	0.620	0.387	0.276	82.647	48.743
0.540	0.450	0.228	0.181	57.960	35.378
0.210	0.110	0.076	0.038	22.540	8.648
	0.210 0.540 0.770 0.870 0.935 1.000 1.022*	0.2100.1100.5400.4500.7700.6200.8700.8430.9350.9081.0000.9431.022*1.000*	0.2100.1100.0760.5400.4500.2280.7700.6200.3870.8700.8430.4930.9350.9080.5971.0000.9431.0001.022*1.000*1.279*	0.210 0.110 0.076 0.038 0.540 0.450 0.228 0.181 0.770 0.620 0.387 0.276 0.870 0.843 0.493 0.460 0.935 0.908 0.597 0.548 1.000 0.943 1.000 0.614	0.2100.1100.0760.03822.5400.5400.4500.2280.18157.9600.7700.6200.3870.27682.6470.8700.8430.4930.460100.0000.9350.9080.5970.548104.6331.0000.9431.0000.614107.3331.022*1.000*1.279*1.000*104.027

Datos marcados con * en Tablas 33-36, corresponde a los valores de X_{Au} , X_{Ag} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1.00 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1.00 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.

Sandra Orona



Figura 48. Cálculo de la recuperación de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación de la velocidad de agitación.

12



Figura 49. Cálculo de la fracción peso X de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación de la velocidad de agitación.



Figura 50. Evaluación de la ecuación 62 correspondiente al control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente. Se muestra el cálculo de k_{exp} para cada experimento. Efecto de la variación de la velocidad de agitación: a) Au, b) Ag.

El efecto de velocidad de agitación que se reporta en la Figura 50, presenta un incremento significativo en la velocidad de reacción con respecto al aumento de velocidad de agitación, sin embargo, en la práctica, debido al factor costo-beneficio, las velocidades en los tanques de agitación, están en el rango de 100-200 rpm, por lo que los efectos a velocidades altas (>450min⁻¹) no se consideran en este estudio.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

4.4.7 Efecto % solidos

El estudio del efecto se llevó cabo manteniendo constante la $[CN^-]$, la $[O_2]$, el pH, la velocidad de agitación, y el tamaño de partícula; variando el % de sólidos en cada experimento de acuerdo con las siguientes condiciones:

- [NaCN] (mol L⁻¹): 0.061
- $[O_2] \pmod{L^{-1}}: 0.00025$
- pH = 10.5
- T (°C): 30
- Tamaño de partícula (µm): 38
- Velocidad de agitación (min⁻¹): 450
- % solidos: 20, 33 and 50%

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 37-39 y en las Figuras 51-53. El tipo de control es el mismo que en el estudio de los efectos anteriormente estudiados. La fracción y la recuperación de Au y Ag así como el cálculo de la constante experimental son mostrados en cada una de las Tablas.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%RAg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.125	0.075	0.044	0.025	7.600	5.128
0.5	0.382	0.350	0.148	0.134	23.226	24.059
0.75	0.552	0.548	0.235	0.233	33.562	37.723
1	0.717	0.682	0.343	0.317	57.20	53.56
2	1.000	1.000	1.000	1.000	60.80	68.84
3	1.000	1.000	1.000	1.000	59.20	67.03
4	1.000	1.020*	1.000	1.270*	57.60	66.49
5	1.000	1.052*	1.000	1.374*	56.00	66.72
6	1.000	1.065*	1.000	1.403*	54.40	65.62
7	1.083*	1.078*	1.437*	1.428*	57.20	64.47
8	1.083*	1.078*	1.437*	1.428*	55.47	62.51
9	1.083*	1.131*	1.437*	1.508*	55.47	65.55
		k _{exp}	0.394	0.389		

Tabla 37. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 20% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

Tabla 38. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 33% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$	%R _{Au}	%R _{Ag}
0	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.026	0.012	0.009	0.004	1.830	0.716
0.5	0.285	0.196	0.106	0.070	19.836	11.672
0.75	0.442	0.396	0.177	0.155	30.763	23.607
1	0.621	0.571	0.276	0.246	43.200	37.89
2	0.931	0.786	0.409	0.402	64.800	49.49
3	1.000	1.000	1.000	1.000	69.60	59.67
4	1.000	1.054*	1.000	1.377*	69.60	62.87
5	1.000	1.071*	1.000	1.415*	69.60	63.94
6	1.000	1.071*	1.000	1.415*	68.83	63.23
7	1.034*	1.036*	1.325*	1.329*	71.20	61.12

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-

San Antonio, La Paz, BCS."

8	1.034*	1.054*	1.325*	1.377*	71.20	62.17
		k_{exp}	0.350	0.324		

Tabla 39. Condiciones de reacción: [CN⁻] 0.061 mol L⁻¹, pH 10.5, [O₂] 0.00025 mol L⁻¹, 450 min⁻¹, 50% solidos, Do 38 μ m, T 30°C.

t (h)	XAu	XAg	1-(1-X _{Au}) ^{1/3}	1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	%R _{Au}	%RAg
0	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.247	0.145	0.090	0.051	12.422	7.676
0.5	0.458	0.376	0.185	0.145	23.034	19.905
0.75	0.614	0.568	0.272	0.244	30.880	30.069
1	0.878	0.698	0.364	0.329	46.72	41.60
2	0.976	0.947	0.623	0.623	50.49	51.56
3	1.000	1.000	1.000	1.000	50.29	52.94
4	1.000	1.014*	1.243*	1.243*	48.84	52.14
5	1.049*	1.037*	1.333*	1.333*	49.69	51.72
6	1.073*	1.039*	1.339*	1.339*	49.28	50.22
7	1.098*	1.064*	1.400*	1.400*	48.80	49.79
8	1.122*	1.158*	1.541*	1.541*	48.25	52.44
9	1.171*	1.206*	1.590*	1.590*	50.35	54.58
		k_{exp}	0.363	0.373		

Datos marcados con * en Tablas 37-39, corresponde a los valores de X_{Au}, X_{Ag} y resultado de ecuaciones 61-63 mayores de 1.00 no son consideradas en el análisis del modelo cinético. Valores mayores a 1.00 se reportan para observar los incrementos de la concentración de solución debido a la perdida de volumen o límite de detección del instrumento.



Figura 51. Cálculo de la recuperación de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación del % de sólidos.



Figura 52. Cálculo de la fracción peso X de: a) Au y b) Ag de los residuos mineros. Efecto de la variación del % de sólidos.



Figura 53. Evaluación de la ecuación 62 correspondiente al control por reacción química en el modelo de núcleo decreciente. Se muestra el cálculo de k_{exp} para cada experimento. Efecto de la variación de la velocidad de agitación: a) Au, b) Ag.

Los resultados son insuficientes para concluir si para este residuo la velocidad de reacción aumenta con el incremento de porcentaje de sólidos en solución. Se puede concluir con un bajo nivel de confianza, que, a mayor porcentaje de sólidos en solución, se incrementa la velocidad de reacción, sin embargo, es importante considerar que incrementar el porciento de sólidos afectará directamente el tiempo de retención de sólidos en el tanque de lixiviación para lograr el nivel de recuperación requerido.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

4.5 Análisis Cinético

4.5.1 Dependencia de la concentración de reactivos: Orden de reacción

Para saber el orden de reacción, se realizaron experimentos a T, D₀, ω y %sol constantes; y se determinaron los datos conversión/tiempo para distintas concentraciones de CN⁻, O₂ y OH⁻. Tomando logaritmos de la Ecuación (64) obtenemos:

$$\log k_{exp} = \log \frac{bk_q}{\rho_B r_0} + n \log C_A \tag{65}$$

Por lo tanto, una representación de los valores del logaritmo de k_{exp} frente al logaritmo de la concentración de C_A ([CN⁻], [O₂] o [OH⁻] según el caso) debe obtenerse una línea recta cuya pendiente es el pseudo orden de reacción. En la Figura 34 se presentan las curvas de descomposición obtenidas con los datos de conversión/tiempo para los experimentos realizados para el estudio del efecto concentración de CN⁻. En la Figura 37 se presenta el análisis para el efecto de concentración de O₂ y en la Figura 40 para el pH/OH⁻. En las Figuras 35, 38 y 41 también son mostradas las líneas obtenidas después de aplicar la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico.

4.5.2 Efecto de la concentración de CN^- : pseudo orden de reacción α

Con los datos obtenidos en los experimentos del efecto concentración de CN^- (k_{exp}) se construyen las Tablas 40 y 41 para Au y Ag respectivamente, y con estos datos se trazó la gráfica de la Figura 54 para el periodo de conversión progresiva. En este caso se observan dos pendientes correspondientes al pseudo orden de reacción de la lixiviación de Au y Ag respectivamente. Los valores calculados de α son similares para ambos metales, siendo 0.12 para Au y 0.17 para Ag. Estos valores de α indican una dependencia baja de la velocidad de disolución con la concentración de CN^- .
[CN ⁻]	k_{exp}	log [CN ⁻]	$\log k_{exp}$	
0.102	0.787	-0.991	-0.104	
0.061	0.722	-1.215	-0.141	
0.02	0.661	-1.699	-0.180	
0.01	0.604	-2.000	-0.219	
0.002	0.491	-2.699	-0.309	
		α	0.12	

Tabla 40. Constantes de velocidad calculadas en el efecto concentración de CN^- para el cálculo de α con la ecuación 65. Datos correspondientes a la lixiviación de Au.

Tabla 41. Constantes de velocidad calculadas en el efecto concentración de CN^- para el cálculo de α con la ecuación 65. Datos correspondientes a la lixiviación de Ag.

[CN ⁻]	k_{exp}	log [CN ⁻]	$\log k_{exp}$	
0.102	0.544	-0.991	-0.264	
0.061	0.476	-1.215	-0.322	
0.02	0.402	-1.699	-0.396	
0.01	0.374	-2.000	-0.427	
0.002	0.284	-2.699	-0.547	
		α	0.16	



Figura 54. Dependencia de k_{exp} con la concentración de CN⁻ en la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros. Evaluación de la ecuación 65 para la obtención del pseudo orden de reacción α .

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

4.5.3 Efecto de la concentración de O_2 : pseudo orden de reacción β

Para el cálculo de β , un procedimiento similar al anterior se utilizó para obtener la dependencia con la concentración de O₂. Con los datos obtenidos de conversión-tiempo en los experimentos del efecto concentración de O₂ para ambas especies se obtuvieron las Tablas 42 y 43; y con estos datos se construye la Figura 55. A diferencia de la evaluación del efecto anterior, en este caso se observaron dos pendientes con un valor similar para ambas especies ($\beta \approx 1.0 > \alpha \approx 0.15$), indicando una dependencia mayor de la velocidad de lixiviación con la concentración de O₂, con respecto a la dependencia observada para con la [CN⁻]. Este es un dato importante, ya que el valor de β es un parámetro a controlar en el proceso de lixiviación mediante un flujo constante de aire hacia la solución, que indica que conforme la concentración de O₂ aumente en el reactor, más rápido se avanzará la reacción para ambas especies.

Tabla 42. Constantes de velocidad calculadas en el efecto concentración de CN^- para el cálculo de β con la ecuación 65. Datos correspondientes a la lixiviación de Au.

[O ₂]	k _{exp}	log [O2]	$\log k_{exp}$
0.00025	0.328	-3.602	-0.484
0.00031	0.411	-3.509	-0.386
0.0005	0.744	-3.301	-0.128
		β	1.19

Tabla 43. Constantes de velocidad calculadas en el efecto concentración de CN^- para el cálculo de β con la ecuación 65. Datos correspondientes a la lixiviación de Ag.

[O ₂]	k _{exp}	log [O ₂]	$\log k_{exp}$
0.00025	0.357	-3.602	-0.447
0.00031	0.467	-3.509	-0.331
0.0005	0.718	-3.301	-0.144
		β	0.988

San Antonio, La Paz, BCS."



Figura 55. Dependencia de k_{exp} con la concentración de O₂ en la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros. Evaluación de la ecuación 65 para la obtención del pseudo orden de reacción β .

4.5.4 Efecto del pH: pseudo orden de reacción γ

Con los datos obtenidos en los experimentos del efecto pH (Tablas 21-23) se construyeron las Tablas 44 y 45 para ambas especies y con estos datos se trazó la gráfica presente de la Figura 56 para el periodo de conversión progresiva de acuerdo con la ecuación 65. La concentración de OH⁻ fue determinada mediante el pH y la constante de disociación del agua (k_w) a la temperatura de trabajo (Vogel, 1953). El pseudo orden de reacción γ calculado resulto ser 0.06 para la lixiviación de Au y 0.08 para Ag. Este valor de γ indica que la reacción de lixiviación para ambas especies es independiente del pH o la concentración de iones OH⁻, pero debe tomarse en cuenta que para un valor menor a 9.21 existiría, en condiciones normales, la formación de HCN. Este efecto inclusive es más bajo que el encontrado para el CN⁻.

Tabla 44. Constantes de velocidad calculadas en el efecto del pH para el cálculo de γ con la ecuación 65. Datos correspondientes a la lixiviación de Au. Fue utilizado el valor k_w = 13.836 a 30 °C para el cálculo de [OH⁻].

рН	рОН	[OH ⁻]	k _{exp}	log [OH-]	$\log k_{exp}$
10.5	3.336	0.0005	0.638	-3.336	-0.195
11.5	2.336	0.0046	0.720	-2.336	-0.142

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

12.5	1.336	0.0461	0.839	-1.336	-0.076
				γ	0.06

Tabla 45. Constantes de velocidad calculadas en el efecto del pH para el cálculo de γ con la ecuación 65. Datos correspondientes a la lixiviación de Ag. Fue utilizado el valor k_w = 13.836 a 30 °C para el cálculo de [OH⁻].

		_	-		
рН	рОН	[OH ⁻]	k_{exp}	log [OH ⁻]	$\log k_{exp}$
10.5	3.336	0.0005	0.509	-3.336	-0.293
11.5	2.336	0.0046	0.608	-2.336	-0.216
12.5	1.336	0.0461	0.754	-1.336	-0.123
				γ	0.08



Figura 56. Dependencia de k_{exp} con el pH/[OH⁻] en la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros. Evaluación de la ecuación 65 para la obtención del pseudo orden de reacción γ .

4.5.5 Dependencia de la temperatura: Energía de activación

La dependencia de la temperatura con la constante experimental (k_{exp}) está dada mediante la ecuación de Arrhenius (Ecuación 66).

$$k_a = k_0 e^{-E_A/_{RT}} \tag{66}$$

Tomando logaritmo natural de la ecuación anterior y combinando con la ecuación 64 se obtiene la siguiente:

$$\ln k_{exp} = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$
⁽⁶⁷⁾

Por lo tanto, para determinar la energía de activación se tomaron en cuenta los datos de conversión/tiempo a diferentes temperaturas para los experimentos a [CN⁻], [O₂], pH, D₀ y velocidad de agitación constantes. La representación de ln k_{exp} vs 1/T, será una línea recta de pendiente $-E_A/R$, lo que permite determinar la energía de activación de acuerdo con la ecuación 67, y la ordenada al origen representa el valor de ln k_0 .

En la Figura 43 se presentan todas las curvas de descomposición obtenidas con los datos de conversión/tiempo para todos los experimentos realizados (Tablas 24-28). En la Figura 57 son mostradas las líneas obtenidas después de aplicar la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico para la evaluación del efecto de la temperatura en la velocidad de lixiviación de Au y Ag.

Los valores de k_{exp} obtenidos en cada uno de los experimentos del efecto temperatura están resumidos en la tabla 46 y 47, así como los cálculos hechos para obtener el valor de la energía de activación. Con estos valores se construyó la gráfica de Arrhenius (Figura 57) de acuerdo con la ecuación 67. El valor de la pendiente obtenida, que corresponde a $-E_a/R$ es -4.84para la lixiviación de Au y -4.85 para Ag. Considerando una R = 8.3144 kJ mol⁻¹ se calculó un valor de energía de activación para Au de 40.24 kJ mol⁻¹ y para la plata de 40.33 kJ mol⁻¹. Este valor confirma que la reacción de lixiviación tanto para Au y Ag de los residuos mineros es controlada por la reacción química.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

T (°C)	T (K)	k _{exp}	1/T	ln k _{exp}
21	294.15	0.145	3.400	-1.934
30	303.15	0.260	3.299	-1.349
40	313.15	0.464	3.193	-0.768
50	323.15	0.688	3.095	-0.375
60	333.15	0.995	3.002	-0.005
			E_a	40.24 kJ mol ⁻¹

Tabla 46. Dependencia de k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación en la lixiviación de Au de los residuos mineros.

Tabla 47. Dependencia de k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación en la lixiviación de Ag de los residuos mineros.

Τ (° C)	T (K)	k_{exp}	1/T	ln k _{exp}
21	294.15	0.155	3.400	-1.868
30	303.15	0.270	3.299	-1.308
40	313.15	0.440	3.193	-0.821
50	323.15	0.748	3.095	-0.290
60	333.15	1.048	3.002	0.047
			E_a	40.33 kJ mol ⁻¹



Figura 57. Dependencia de la k_{exp} con la temperatura, $E_A = 40.24$ kJ mol⁻¹ para la lixiviación de Au; Ea = 40.33 kJ mol⁻¹ para el caso de la lixiviación de Ag de los residuos mineros.

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

4.5.6 Dependencia del tamaño de partícula

En la Figura 46 se presentan las curvas de descomposición obtenidas con los datos de conversión/tiempo para los experimentos realizados para el estudio del efecto tamaño de partícula. En la Figura 47 se muestran las líneas obtenidas después de aplicar la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico. En las Tablas 48 y 49 se presentan los valores de k_{exp} obtenidos a cada tamaño de partícula usado. En la Figura 58 se presenta la dependencia de k_{exp} con respecto al diámetro inicial de la partícula D₀. De esta gráfica se desprende que la constante experimental aumenta conforme el diámetro de la partícula más pequeños, esto debido al aumento del área de contacto entre las partículas y el medio de reacción, pero este efecto no es tan significativo como en el obtenido en el efecto de la temperatura o el efecto [O₂].

Tabla 48. Evaluación de la dependencia del tamaño de partícula en la lixiviación de Au de los residuos mineros.

$\mathbf{D}_{0}\left(\mathbf{\mu m} ight)$	<i>k_{exp}</i>
144	0.672
74	0.738
44	0.763
38	0.834

	1 1 1 2 ~ 1		1 1 1 1
Lahla /IU Hwalijacion da la da	nondoneia dol tamano do	narticula on la liviviación do A	a do los rosidilos minoros
I abia 47. Evaluación de la de			e uc los residuos mineros.

D ₀ (μm)	k _{exp}
144	0.536
74	0.642
44	0.703
38	0.760



Figura 58. Variación de k_{exp} con el tamaño de partícula en la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros.

4.5.7 Dependencia de la velocidad de agitación

Para descartar un efecto de las variables hidrodinámicas del sistema (efecto difusivo) se realizaron experimentos a [CN⁻], [O₂], pH, temperatura, D₀ y % de sólidos constantes, y se determinaron los datos de conversión/tiempo a diferentes velocidades de agitación. Una representación de k_{exp} frente a la velocidad de agitación debe ser lineal con pendiente ≈ 0 cuando no existe un efecto difusivo considerable de materia. La Figura 59 muestra que a velocidades de agitación inferiores a 600 min⁻¹ existe un ligero efecto difusivo, pero a velocidades igual o superiores esta restricción desaparece (se logra romper la película de fluido adyacente a la superficie del sólido), ya que las k_{exp} después de esta velocidad son casi constantes, lo que indica que después de 600 min⁻¹ la velocidad de agitación carece de efecto alguno sobre la velocidad de lixiviación de Au y Ag. La dependencia de k_{exp} con respecto a la velocidad de agitación está dada en la Tabla 50 y 51 respectivamente, para la lixiviación de Au y Ag.

rpm (min ⁻¹)	k _{exp}
300	0.3148
450	0.406
600	0.5629
800	0.5575

Tabla 50. Dependencia de la k_{exp} con la velocidad de agitación en la lixiviación de Au.

Tabla 51. Dependencia de la k_{exp} con la velocidad de agitación en la lixiviación de Ag.

rpm (min ⁻¹)	k _{exp}
300	0.3369
450	0.379
600	0.595
800	0.5442



Figura 59. Evaluación de la dependencia de la k_{exp} con la velocidad de agitación en la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros.

Los resultados anteriores (Figura 59) demuestran que hay un incremento de k_{exp} considerable de 450 a 600 min⁻¹, pero el presente estudio se realizó a un máximo de agitación de 450m⁻¹ en base a los siguientes factores:

- Los resultados de pruebas del efecto de agitación son difícilmente escalables debido a las múltiples variables que afectan la hidrodinámica.
- Tanques de agitación en plantas de cianuración operan en un rango de 200 a 300 rpm.
- Para el reactor y propela utilizada en esta prueba, se determinó visualmente que se requería por lo menos 400 rpm para mantener los sólidos en suspensión, por lo cual se estableció como 450 rpm la velocidad máxima para la mayor recuperación por transferencia de masa.

4.5.8 Dependencia del % de Sólidos

En las Figura 52 se presentaron todas las curvas de descomposición obtenidas con los datos de conversión/tiempo para los experimentos realizados para el estudio del efecto de la variación del % de sólidos. En la Figura 53 también fueron mostradas las líneas obtenidas después de aplicar la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico para la obtención de k_{exp} . En las Tablas 52 y 53 se presentan los valores de k_{exp} obtenidos en los experimentos correspondientes a cada relación de sólidos en el reactor usado y en la Figura 60 se presenta la dependencia de k_{exp} con respecto al % de sólidos. De esta gráfica se desprende que la constante experimental permanece casi constante conforme la relación de sólidos aumenta en el reactor. Por lo tanto, la variación del % de solidos no afecta la velocidad de lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros.

Tabla 52. Dependencia de la k_{exp} con la variación de la relación de sólidos en el reactor en la lixiviación de Au.

% Sólidos	k _{exp}
20	0.394
33.33	0.350
50	0.363

Tabla 53. Dependencia de la k_{exp} con la variación de la relación de sólidos en el reactor en la lixiviación de Ag.

% Sólidos	<i>k_{exp}</i>
20	0.389
33.33	0.324
50	0.373



Figura 60. Evaluación de la dependencia de la k_{exp} con la variación de la relación de solidos inicial en el reactor en la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros.

4.6 Ecuación cinética

Los resultados obtenidos en este estudio confirman que en efecto, el modelo de núcleo decreciente con control químico es el que describe adecuadamente el proceso de lixiviación de Au y Ag por cianuración de los residuos mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, de la Paz Baja California, México. Por lo tanto, combinando y reordenando las ecuaciones 62, 64 y 66, para el caso de la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros se obtiene la ecuación cinética global del proceso de lixiviación:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bk_0}{\rho_B r_0} \cdot e^{-E_A/RT} \cdot [CN^-]^{\alpha} \cdot [O_2]^{\beta} \cdot [OH^-]^{\gamma} \cdot t$$
⁽⁶⁸⁾

Con el orden de reacción global:

$$\alpha + \beta + \gamma = n \tag{69}$$

Así, con la ecuación 68 y todos los parámetros cinéticos obtenidos para la lixiviación de Au y Ag (resumidos en la Tabla 54) es posible establecer las expresiones cinéticas de lixiviación para cada una de las especies.

Tabla 54. Resumen de los parámetros cinéticos calculados en la en la lixiviación de Au y Ag de los residuos mineros en medio CN-.

Parámetro cinético	Especie		
	Au	Ag	
E _a / kJ mol ⁻¹	40.24	40.33	
α*	0.12	0.16	
β**	1.19	0.98	
γ***	0.06	0.08	
$bk_0 \rho_B^{-1} r_0^{-1}$	2.33×10^{6}	2.17×10^{6}	

* Pseudo orden de reacción con respecto al CN-

** Pseudo orden de reacción con respecto al O2

*** Pseudo orden de reacción con respecto al OH-/pH

Sustituyendo los parámetros de la tabla 54 en la ecuación 68 se obtiene la ecuación general de velocidad para cada especie:

• Ecuación de velocidad para la lixiviación de oro (r_{Au}):

$$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$$

$$= 2.17 \times 10^6 \cdot e^{-40240/_{RT}} \cdot [CN^-]^{0.12} \cdot [O_2]^{1.19} \cdot [OH^-]^{0.06} \cdot t$$
(70)

• Ecuación de velocidad para la lixiviación de plata (r_{Ag}):

$$1 - \left(1 - X_{Ag}\right)^{1/3} = 2.33 \times 10^6 \cdot e^{-40330/_{RT}} \cdot [CN^-]^{0.16} \cdot [O_2]^{0.98} \cdot [OH^-]^{0.08} \cdot t$$
⁽⁷¹⁾

"Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

CONCLUSIONES.

La caracterización de la muestra 2, la cual resultó de un muestreo representativo de los residuos mineros y que es la muestra utilizada para el análisis cinético, mostró que ésta tiene una concentración de 0.75g/t de Au y 85g/t de Ag. Los resultados de análisis químicos y DRX demuestran que la matriz de la muestra es principalmente óxidos y aluminosilicatos. Por medio de MEB se encontraron especies minerales de cuarzo, aluminosilicatos, pirita, arsenopirita, escorodita, galena y electrum. El análisis granulométrico indica que el oro y la plata se encuentran principalmente en la fracción de partículas de <38um, por lo que Au y Ag son microscópicos. Con base en todo lo anterior, es viable tratar este residuo por cianuración para la extracción de oro y plata.

Por otro lado, la muestra 1, la cual es una muestra puntual que es usada para identificar los minerales principales de la beta que representaba la composición mineralógica inicial del mineral de estudio, fue sometida a las mismas pruebas de caracterización. Los resultados del estudio de MEB permitieron identificar especies de cuarzo, pirita, arsenopirita, esfalerita, entre otros, cuyas especies se encontraron en estado de oxidación, lo cual se explica debido a que los residuos están expuestos a la intemperie. La caracterización de la muestra 1 es utilizada para identificar las especies mineralógicas de sulfuros que no pudieron observarse o identificario, ya que una porción de oro y plata no es cianurable y esta caracterización permitió encontrar que electrum alojado en pirita y arsenopirita no es cianurable. Por medio de una flotación de sulfuros en la muestra 2, se cuantifico que aproximadamente un 7% corresponde a sulfuros que contiene oro y plata que no podrá se lixiviable debido a las características de oro refractario encontrado a partir de esta caracterización.

Por otro lado, las pruebas experimentales de lixiviación de oro y plata en los residuos minerales permitieron establecer que ambas especies tienen una velocidad de reacción similar, y que esta se incrementa sustancialmente con el aumento de la concentración de $[O_2]$ y la temperatura. La $[CN^-]$ y el pH no tuvieron un efecto significativo en el proceso de disolución, esto se confirma con los valores de pseudo-orden de reacción obtenidos (< 0.1). Estos valores de pseudo-orden de reacción es casi independiente de estos parámetros. Por lo tanto, altas concentraciones de O₂ en solución y

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

temperaturas relativamente altas, promoverán una rápida lixiviación de oro y plata de los residuos metalúrgicos.

En todos los experimentos realizados, la etapa de reacción química ocurre de manera más lenta que los procesos relacionados con el transporte de materia, por lo que se considera que la etapa controlante es la reacción química sobre la superficie del mineral, siendo probablemente la reacción de oxidación del oro y la plata la reacción más lenta. Esto es considerando la dependencia de la velocidad de lixiviación encontrada hacia la $[O_2]$ ($\beta \approx 1$ para ambas especies) y una dependencia casi nula para los otros dos reactivos, $CN^- y OH^-$ (γ , $\alpha \approx 0$). Considerando los valores de energía de activación obtenidos, siendo Ea > 40 kJ mol⁻¹ en ambos casos, el proceso de lixiviación es controlado por la reacción química, que a si mismo se encuentra un efecto de la velocidad de agitación en la velocidad de reacción de lixiviación, asumiendo que se pudiera tener un modelo mixto (control químico y de trasporte de masa), más sin embargo, el efecto de transferencia de masa evaluado a partir de la velocidad de agitación necesitaría el control de más variables del tanque de agitación para que sus resultados puedan ser reproducibles a escalas mayores.

El estudio cinético permitió obtener los parámetros cinéticos que rigen el proceso de lixiviación de oro y plata de los residuos metalúrgicos: constantes de velocidad de reacción (k_{exp}) , pseudo-órdenes de reacción con respecto a los distintos reactivos utilizados (α , β , y γ) y la energía de activación. Entonces, considerando el modelo de núcleo decreciente con reacción química como etapa controlante y los parámetros cinéticos obtenidos, fue posible establecer las ecuaciones de velocidad de lixiviación. Con estas ecuaciones de velocidad sería posible predecir el comportamiento de disolución de oro y la plata contenidos en los residuos minerales del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz Baja California, México, y así maximizar la recuperación de estos metales en un proceso de lixiviación por cianuración.

REFERENCIAS.

- Aghamirian, M. (2005). A Study of Gold Anodic Behavior in the Presence of Various Ions and Sulfide Minerals in cyanide Solution. . *Minerals Engineering*, *18*, 89-102.
- Ballester , A., Verdeja, L., & Sancho , J. (1984). *Metalurgia Extractiva* . Espana : Sintesis S.A.
- Crundwell, F. &. Gordon (1997). A Matematical Model of Leaching of Gold in Cyanide Solutions. *Hydrometallurgy*, 44, 147-162.
- De Andrade Lima, L. & Hodouin (2005). A Lumped Kinetic Model for Gold Ore Cyanidation. *Hydrometallurgy*, 79, 121-137.
- Deschenes, G., & Fulton, M. (2003). Improvement of Cyanidation Practice at Goldcorp Red Lake Mine. . *Minerals Engineering*, *16*, 503-509.
- Ellis S. & Sennanayake, G. (2004). The Effects of Dissolved Oxygen and Cyanide Dosage on Gold Extraction from a Pyrrhotite-Rich Ore. . *Hydrometallurgy* , 72, 39-50.
- García-Ochoa y Gómez, E. (2004). Theoretical Prediction of Gas-Liquid Mass Transfer Coefficient, Specific Area and Hold-Up in Sparged Stirred Tanks. *Chemical Engineering Science*, 59, 2489-2501.
- Harris , D. (1990). The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. . *Mineralium Deposita* , 25, 3-7.
- Jimenez, J. S. (1985). *Calculo de tonelaje de terreros en las reservas mineras El Triunfo y San Antonio, BCS.* . Gerencia de Exploracion Geologica . La Paz Baja California Sur: Consejo de Recursos Minerales .
- Kondos, P. D. (1995). Process Optimization Studies in Gold Cyanidation. . *Hydrometallurgy*, 39, 235-250.
- Levenspiel, O. (2013). Ingenieria de las reacciones quimicas (3a ed.). Mexico: Limusa Wiley.
- Ling, P. (1996). An improved Rate Ecuation for Cyanidation of a Gold Ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 35, 225-234.
- Lorenzen, L. (1995). Some Guidelines to the Design of a Diagnostic Leaching Experiment. *Minerals Engineering*, *8*, 247-256.

[&]quot;Estudio Cinético de Lixiviación de Oro y Plata por Cianuración en Residuos Mineros del Distrito Minero El Triunfo-San Antonio, La Paz, BCS."

- Marsden, J. a. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction* (2nd Edition ed.). New York: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- Modesto, O. M. (1988). *Evaluacion de terreros- distrito minero El Triunfo-San Antonio.* . Subgerencia Regional Zona NW . La Paz Baja California Sur: Consejo de Recursos Minerales .
- Pangarkar, V. (2002). Particle-Liquid Mass Transfer Coefficient in Two/Three-Phase Stirred Tank Reactor . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4141-4167.
- Parga , J., Valenzuela , J., & Francisco , C. (2007). Pressure Cyanide Leaching for Precious Metals Recovery . *Aqueous Processing* .
- Rojas, H. (2011). El distrito minero de el Triunfo-San Antorio, B.C.S, Mexico. Caracteristicas y problematicas. Universidad Autonoma de Baja California Sur. La Paz, B.C.S., Mexico. B.C.S.: IX Congreso Cubano de Geologia.
- Servicio Geológico Mexicano (2017). *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2016.* Secretaria de Minería, Publicación No.46. 322-337.
- Srithammavut, W. (2008). *Modeling of Gold Cyanidation*. Lappeenranta : Lappeenranta University of Technology .
- Wadsworth, M. e. (2000). Gold Dissolution and Activation in Cyanide Solution. *Hydrometallurgy*, 57, 1-11.