

36
284



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE
CIANURACION DEL MINERAL
AURO-ARGENTIFERO DE LA MINA
"EL AGUAJE" GUANACEVI DGO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
PRESENTA
VILLAFUERTE SANCHEZ LORENZO



México, D. F.

1985



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

1a. Parte: Revisión Bibliográfica

Capítulo I.	<u>EL PROCESO DE CIANURACION</u>	pag.
	Introducción	1
I.1.	Desarrollo histórico del proceso de cianuración	3
I.2.	Disolución del oro y plata en soluciones de cianuro	8
I.3.	Descomposición de la soluciones de cianuro	10
Capítulo II.	<u>CINETICA DE LA CIANURACION DE LOS MINERALES AURO-ARGENTIFEROS.</u>	
II.1.	Efectos de la concentración de cianuro .	13
II.2.	Efecto de la alcalinidad sobre la disolución del oro y de la plata	18
II.3.	Efecto de la temperatura en la cianuración	20
II.4.	Efecto del oxígeno en la disolución del oro	24
II.5.	Naturaleza electroquímica de la reacción	26
Capítulo III.	<u>EFEECTO DE OTROS ELEMENTOS EN EL PROCESO DE CIANURACION.</u>	
III.1.	Efecto del cobre	32
III.2.	Efecto de minerales de arsénico y antimonio en la cianuración	43
III.3.	Efecto del manganeso	69
	2a. Parte: Experimentación	
Capítulo I.		
I.1.	Materias primas	72
Capítulo II.		
II.1.	Equipo de experimentación	73

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1.	Estudio macroscópico y microscópico ..	74
III.2.	Estudio por difracción de rayos X	76
III.3.	Análisis cualitativo espectrográfico .	84
III.4.	Análisis químico cuantitativo	86
III.5.	Determinación de la solubilidad máxima de la cal utilizada en la determinación de los parámetros de lixiviación con cianuro	87
III.6.	Preparación de la muestra	90
III.7.	Determinación del consumo probable de cal del mineral fresco	92
III.8.	Determinación de la molienda óptima del mineral fresco	97
III.9.	Determinación del álcali protector del mineral fresco	101
III.10.	Lixiviación con SO_2 del mineral fresco	104
III.11.	Determinación del consumo probable de cal del residuo de lixiviación con SO_2	110
III.12.	Determinación del álcali protector del residuo de lixiviación con SO_2	110
III.13.	Determinación de la dilución de la pulpa del residuo de lixiviación con SO_2 ...	112
III.14.	Determinación de la concentración de NaCN del residuo de lixiviación con SO_2	114
III.15.	Determinación del tiempo de lixiviación con NaCN del residuo de lixiviación con SO_2	116

Capítulo IV. REPRESENTACION GRAFICA Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

IV.1.	Resultados del consumo probable de cal del mineral fresco	118
-------	---	-----

IV.2.	Resultados obtenidos en la determinación de la molienda óptima del mineral fresco	119
IV.3.	Resultados obtenidos en la determinación del álcali protector del mineral fresco	125
IV.4.	Resultados obtenidos de la lixiviación con SO ₂ del mineral fresco para la disolución del Mn	133
IV.5.	Resultados obtenidos en la determinación del consumo probable de cal del residuo de lixiviación con SO ₂	137
IV.6.	Resultados obtenidos en la determinación del álcali protector del residuo de lixiviación con SO ₂	138
IV.7.	Resultados obtenidos en la determinación de la dilución de la pulpa para el residuo de lixiviación con SO ₂	149
IV.8.	Resultados obtenidos en la determinación de la concentración del NaCN óptima para lixiviar el residuo tratado con SO ₂	156
IV.9.	Resultados obtenidos en la determinación del tiempo óptimo de lixiviación con NaCN del residuo de lixiviación con SO ₂	165

Conclusiones	171
--------------------	-----

TRABAJOS A FUTURO

1.- La tiourea como agente lixivante para el caso del oro y plata	173
2.- Lixiviación a presión de minerales que contienen metales preciosos	175

Bibliografía.

1a. PARTE: REVISION BIBLIOGRAFICA

INTRODUCCION

A pesar de existir una literatura más o menos abundante sobre el proceso de lixiviación con cianuro de minerales auro-argentíferos, se creyó conveniente el realizar el presente trabajo para enfatizar el efecto perjudicial que presenta el manganeso sobre éste proceso y el de flotación.

En la planta de beneficio unidad Guanaceví Dgo., de Comisión de Fomento Minero, se efectuaron varias pruebas de flotación sobre el mineral auro-argentífero procedente de la mina " El Aguaje " el cual contenía una cantidad apreciable de Ag, además de Au y Mn en pequeñas cantidades (712 g/t, 6 g/t y 2.32% respectivamente). En estas pruebas se variaron los diferentes reactivos de flotación tales como: espumantes colectores depresores etc., con objeto de obtener las mejores recuperaciones posibles de valor económico en el mercado. Sin embargo, los resultados fueron poco satisfactorios con lo que respecta a la extracción de la plata ya que se obtuvieron cerca del 55% de extracción de Ag y una cantidad de aproximadamente 350 g de Ag por tonelada de mineral en las colas de flotación.

Por el motivo antes mencionado, además del interés que se tiene en la unidad antes mencionada de construir una planta de cianuración, se optó por llevar a cabo el presente estudio en el cual se presentan los aspectos teóricos fundamentales del proceso de cianuración de minerales auro-argentíferos como también el estudio experimental para la determinación de los parámetros de cianuración óptimos del mineral antes mencionado.

La presente investigación consta principalmente de tres partes las cuales son las siguientes: La primera parte consta de los aspectos teóricos del proceso de lixiviación

con cianuro de minerales auro-argentíferos tales como: efecto de elementos extraños, efecto del oxígeno, efecto de la alcalinidad etc.

La segunda parte consta de una caracterización general del mineral en estudio la cual incluye análisis espectrográfico por difracción de rayos X, análisis químico cuantitativo etc., además de las diferentes pruebas realizadas para encontrar los parámetros de lixiviación con NaCN tales como: concentración de cianuro óptima, molienda óptima, dilución óptima etc., y comprobando de una manera experimental de que forma afecta la acción del Mn en las extracciones de Ag de los minerales auro_argentíferos. La comprobación se puede observar en los resultados de las pruebas de lixiviación con cianuro con y sin la previa eliminación del Mn.

En la tercera parte se presenta un análisis de los resultados obtenidos en la parte experimental, además de las posibles soluciones para encontrar un proceso de lixiviación más rápido, económico, con una recuperación de los valores de índice valuable y menos contaminante que el proceso tradicional con cianuro.

CAPITULO I

PARTE Ia. REVISION BIBLIOGRAFICA

EL PROCESO DE CIANURACION

I.1.--. DESARROLLO HISTORICO DEL PROCESO DE CIANURACION

El proceso de cianuración se desarrolló hace aproximadamente un siglo en Glasgow, Escocia, Este proceso para la extracción del oro y de la plata a partir de sus minerales, debe su origen a G.S. MacArthur, un químico metalúrgico, y a R.W. Forrest. No obstante que Elsner había publicado los resultados de sus experimentos los cuales incluían la idea básica de la cianuración le había faltado reconocer su importancia y no hizo uso práctico de ello.

El primero de octubre de 1887, registraron su primera patente inglesa No. 14,174. Esta cubría la eficiencia del cianuro de potasio como solvente en soluciones de cianuro diluidas. Su segunda patente, registrada en el año siguiente incluía el uso de álcalis, método de utilización de cianuro negro ($\text{Ca}(\text{CN})_2$), y el empleo de cinc finamente dividido para precipitar el oro y la plata. En 1889 sus invenciones de extracción y de precipitación se patentaron en los Estados Unidos con patente No. 403,204. Los planteamientos originales de MacArthur y Forrest poco se han refutado desde entonces. Sus planteamientos respecto a la alcalinidad de las soluciones, preferentemente débiles y el uso del cinc como agente precipitante fueron básicos. Sin embargo, Los inventores fueron forzados a modificar su proceso, con lo que respecta al uso de cinc finamente dividido cambiándolo por cinc en forma de virutas o rebabas.

La primera planta comercial de cianuración se construyó en la mina " Crown " en Kirangahake, Nueva Zelandia, en 1889 por MacConnel. En México la primera planta comercial de cianuración se instaló en la mina " El Oro " propiedad de la American Mining Co. en el año de 1894.

En nueva Zelandia se trabajaba el proceso de amalgamación con un tratamiento previo del mineral tal como tostación clorurante, ya que el mineral era de carácter complejo y no respondía únicamente al proceso de amalgamación. Con el inicio del proceso de cianuración, el proceso de amalgamación con cloruración previa declinó, ya que éste último era muy costoso. A medida que se implantaba el proceso de cianuración se hicieron nuevas innovaciones tales como: recirculación de soluciones pobres en el contenido de los valores disueltos, recipientes para la lixiviación con filtros en el fondo, introducción de aire comprimido por medio de tubos instalados en el fondo de los recipientes, uso de tanques cónicos etc., además se menciona el uso del tanque Brown o tanque Pachuca, el tanque Parral con asreación inferior el cual es una modificación del tanque Pachuca, el agitador Dorr el cual combina aire con agitación mecánica etc.

En algunos casos se utiliza carbón activado como agente precipitante, además de la precipitación electrolítica sobre cátodos de alambre de plomo como sucedió en Africa.

En el año de 1900 Leonard Holmes efectuó pruebas preliminares sobre minerales sulfurados de la mina " La Sirena " en México, dando resultados satisfactorios para dichos minerales.

Tratando jales, procedentes del mineral previamente flotado de la mina " La Prieta " en Sonora México, Charles Hamilton obtuvo buenos resultados.

Debido al trabajo realizado por Dorr en cianuración en el occidente de los Estados Unidos durante el periodo de 1899 a 1912 se logró la invención del clasificador Dorr en 1904, el espesador continuo en 1905 así como el desarrollo para la decantación continua en contracorriente. Esto produjo mayores recuperaciones, disminución de los costos y aumento en el tamaño de las unidades. Muchas innovaciones se han desarrollado para el mejoramiento del proceso de cianuración tal es el caso del espesador Tray atribuido a A.L. Bromfeld lo mismo que el clasificador hidráulico (Bowl Classifier) desarrollados en el Golden Cycle en los Estados Unidos.

En el año de 1907 G.W. Merrill desarrolló el sistema continuo de precipitación utilizando polvo de cinc y eliminando el aire del sistema. Más tarde T.B. Crowe aplicó vacío para remover el aire de las soluciones antes de la precipitación.

La trituración del mineral para la lixiviación ha cambiado y avanzado en los últimos tiempos. Anteriormente se utilizaban circuitos de trituración en un sólo paso., en la actualidad en la etapa de trituración y molienda se utilizan en circuito cerrado en un molino de bolas o de barras acoplado a una clasificación mecánica por medio de hidroclones, clasificadores de rastrillos, etc.

En 1925 Denny introdujo la molienda diferencial y agitación selectiva, la cual contaba con un clasificador hidráulico y otros aditamentos.

Con lo que respecta a la etapa de filtración en el proceso de cianuración, se utilizaron filtros de tambor rotatorio los cuales operan con vacío y que aún prevalecen hoy en día, además de los filtros de discos que se utilizan en menor grado. En algunas ocasiones filtros de vacío débiles con un agitador intermedio de repulpa constituyendo un sis-

tema de repulso cíclico o continuo se utilizan.

Un estudio del tratamiento por cianuración indica que el proceso Merrill-Crowe para la precipitación ha sido el más aceptado a nivel mundial. La utilización de viruta de cinc ha desaparecido casi por completo excepto para plantas antiguas. Se ha convertido en práctica estándar, clarificar la solución rica en piletas especiales, desoxidarla en tanques de vacío (proceso Crowe) y agregar polvo de cinc en condiciones que eviten la reabsorción de oxígeno y finalmente, la recolección en filtros de vacío o filtros prensa del precipitado y del exceso de polvo de cinc (1).

En el inicio del proceso se utilizó generalmente el cianuro de potasio pero fue desplazado por el cianuro de sodio que es el más económico. Aunque en algunas ocasiones se puede utilizar el cianuro negro ($\text{Ca}(\text{CN})_2$), tal como sucedió en la mina " Real del Monte " en México en 1917.

Generalmente el empleo del proceso de cianuración en combinación con el proceso de cianuración se utiliza muy a menudo para obtener mayores recuperaciones ya que se pueden cianurar colas y/o concentrados del proceso de flotación.

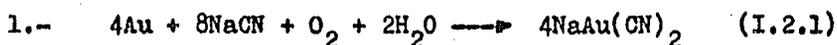
Todo lo anterior trajo como consecuencia el desarrollo moderno en el tratamiento de los minerales auro-argentíferos, como por ejemplo la cianuración por percolación con NaCN , el cual es muy empleado para materiales porosos, arenosos y materiales que tienden a empacarse., es decir en donde el tamaño de partícula se considera importante.

Un proceso reciente que aún está en investigación es el proceso llamado (tubo reactor o tubo digestor) el cual utiliza temperaturas y presiones elevadas para reducir el tiempo de lixiviación y obtener mejores recuperaciones en comparación con el proceso tradicional de cianuración a tem-

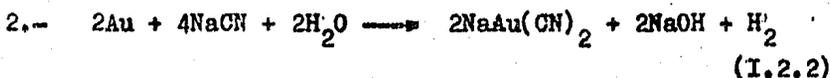
peratura y presión ambiental (2).

1.2.- DISOLUCION DEL ORO Y PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.

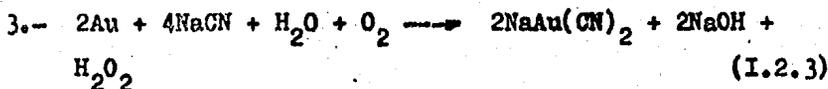
Se han propuesto las siguientes fórmulas para la disolución del oro en soluciones de cianuro diluidas:



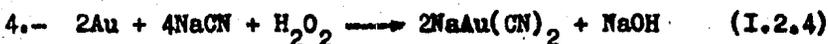
a esta ecuación se le conoce como ecuación de Elsner (3)



ecuación sugerida por Janin (4).



la formación de peróxido de hidrógeno se utiliza en la siguiente ecuación:



Estas dos últimas ecuaciones fueron sugeridas por Bodlaender (5). Sin embargo, la mayoría de las ecuaciones son muy semejantes a las propuestas por Elsner.

Se han proporcionado ecuaciones semejantes para la disolución de la plata en soluciones diluidas de cianuro.

Barsky, Swinson y Hardley (6) determinaron las energías libres de las ecuaciones anteriores. A partir de los datos obtenidos señalaron cuales de las ecuaciones anteriores eran teóricamente factibles bajo condiciones ordinarias de operación en cianuración. Sus resultados mostraron que para

la ecuación de Elsner, esta procederá hasta una completa terminación, es decir hasta que prácticamente todo el cianuro se haya consumido o todo el metal haya pasado a solución.

Para la ecuación de Janin las constantes de equilibrio son favorables y por lo tanto probables.

Bodlaender encontró que sólo se formaba el 70% de peróxido de hidrógeno según su ecuación.

I.3.- DESCOMPOSICION DE LAS SOLUCIONES DE CIANURO.

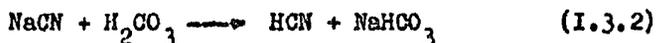
Julian y Smart (7) compararon los efectos disolventes de los cianuros de sodio, amonio, magnesio, potasio, calcio, estroncio y bario en el tratamiento de las disoluciones de oro y plata. Encontraron que el catión no afecta el poder disolvente del cianuro en particular. El contenido de cianógeno era el factor más importante para la disolución. Por ejemplo, un mol de cianuro de calcio puro, el cual pesa 98 g, disolverá la misma cantidad de oro y de plata como lo harán dos moles de cianuro de sodio puro el cual pesa 98 g debido a que su contenido de CN^- es el mismo en ambos casos., ej 52 g.

Una solución acuosa de cianuro alcalino se hidroliza de la siguiente manera:



El desarrollo de esta ecuación, utilizando un cianuro comercial, depende principalmente de la cantidad de álcali presente en el cianuro que se encuentra libre. Si éste álcali es considerable, entonces la descomposición del cianuro se puede considerar despreciable. En ausencia de una cantidad apreciable de álcali libre, la hidrólisis se puede retardar por la adición de cal. En la práctica dicha adición de cal a la pulpa de cianuro es prácticamente universal, no sólo para impedir la pérdida de cianuro por hidrólisis sino también para neutralizar cualquier constituyente ácido del mineral, el cual de otra manera liberaría el ácido cianhídrico. Otro factor que afecta la descomposición de la soluciones es la presencia de dióxido de carbono en el aire. El ácido carbónico, el cual es más fuerte que el ácido cianhídrico, descompone a las soluciones de cianuro alcalinas de

la siguiente manera:



La reacción anterior también se puede impedir por el uso de cal o de otros álcalis. Tales álcalis mantienen la alcalinidad de la solución y reaccionan con el dióxido de carbono para formar compuestos inocuos tales como carbonato de calcio.

Los resultados de algunas pruebas las cuales se observan en la tabla No. I.1 muestran el efecto de la alcalinidad sobre la pérdida de cianuro por hidrólisis y por la acción del dióxido de carbono del aire. Se prepararon dos soluciones cada una conteniendo 0.05% de NaCN, 0.001% como CaO hidratada la cual se agregó a una de las muestras, mientras que a la otra se le dejó en su estado natural, ligeramente alcalina.

Las soluciones a temperatura ambiente (24°C) se agitaron en botellas destapadas durante seis horas, después de las cuales se titularon para la determinación del cianuro libre y cal. Se determinó el pH de cada solución antes y después de la prueba, la solución sin cal varió de pH de 10.2 a 9.7 en seis horas, ésta solución perdió 33% de su cianuro (0.1542 kg). En el caso de la otra solución donde el pH varió de 11.6 a 11.2 la pérdida de cianuro fue nula.

Tabla No. I.1 Efecto de la cal en la pérdida de cianuro.

sin cal		con cal	
Inicio	después de 6 h	Inicio	después de 6 h
%NaCN	0.051	0.034	0.0051
%CaO	0.001	0.0005	0.0150
pH	10.2	9.7	11.6
pérdida de NaCN (kg/t)	0.1542		nulo

C A P I T U L O II.

CINETICA DE LA CIANURACION DE LOS MINERALES AURO-ARGENTIFEROS.

II.1.- EFEECTO DE LA CONCENTRACION DE CIANURO.

Los cianuros de sodio, potasio, amonio, calcio, estroncio y bario tienen el mismo poder disolvente por radical cianuro para el oro y la plata (8).

La rapidez de disolución del oro se incrementa linealmente con el aumento en la concentración de cianuro hasta que se alcanza un máximo, más allá del cual un incremento en la concentración no proporciona una disolución del oro y de la plata, sino por el contrario tiene un efecto retardante tal y como se muestra en la figura No. II.1. Abajo de éste máximo la rapidez de disolución se puede expresar por la ecuación II.1.1 tal como sigue:

$$\text{Rapidez de disolución} = K_1 (\text{CN}^-)$$

donde K_1 es una constante y (CN^-) es la concentración del cianuro libre. El valor de ésta concentración máxima (a presión atmosférica y temperatura ambiente) se ha reportado por varios investigadores (Tabla No. II.1).

Tabla No. II.1 Concentración máxima de cianuro para la disolución del oro a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Maclaurin (9)	5.00% KCN
Maclaurin (11)	0.25% KCN
White (15)	0.027% KCN
Barsky y otros (10)	0.07% KCN (0.05% de NaCN)
Kameda (12)	0.03% KCN
Kudrik y Kellogg (16)	0.0175% KCN
Kakovakii y Kholmankikh (17)	0.0085% KCN
Beyer (19)	0.10% KCN

Los valores reportados por Maclaurin (11) se deben de descartar, porque en ese tiempo no se encontraba disponible el KCN puro y en su preparación éste contenía KOH.

La rapidez en la disminución de la disolución del oro y de la plata a una concentración alta de cianuro ha sido muy discutida después del inicio del proceso de cianuración.

Maclaurin (9) atribuyó esto a una disminución en la estabilidad del oxígeno a altas concentraciones de cianuro. Según Barsky (10) y otros la solubilidad del oxígeno es prácticamente independiente de la concentración de cianuro abajo de la concentración de 2%, tal y como lo muestra la tabla No. II.2.

Más tarde Maclaurin (11) sugirió que la disminución en la rapidez a una alta concentración de cianuro era debido al incremento en la viscosidad de la solución y por lo tanto resultando un movimiento más lento de los iones. Midió la viscosidad de las soluciones hasta un 50% y encontró que la viscosidad se incrementaba con el incremento en la concentración. Sin embargo, a partir de sus datos apenas y se puede a-

preciar un cambio en la viscosidad de la solución hasta un 10% de KOH. Por lo tanto sus conclusiones no pueden ser válidas a la concentración por él referida. Kameda (12) examinó el efecto de incrementar la viscosidad de una solución a una concentración de 0.03% de KCN adicionando varias cantidades de azucar. Reportó que la viscosidad de la solución tenía una influencia poco considerable sobre la rapidez de disolución del oro y de la plata. Según Harned y Owen (13) las viscosidades de las soluciones acuosas de KCN a concentraciones arriba de 10^{-2} g-mol/l es sólo un 0.1% mayor que la viscosidad del agua pura.

Nadie atribuye la disminución en la rapidez de disolución a altas concentraciones de cianuro por lo antes mencionado. Se sabe que el incremento en el pH trae como consecuencia una disminución en la disolución. El ión cianuro sufre una hidrólisis según la reacción (II.1.2).



En la tabla No. II.3 se muestran los valores de pH de las soluciones a diferentes concentraciones.

Tabla No. II.2 Solubilidad del O_2 en soluciones de CN^- (13)

% NaCN	O_2 mg/l	% NaCN	O_2 mg/l
0.0	8.20	0.10	7.96
0.01	8.25	0.25	8.29
0.02	7.90	0.50	8.33
0.05	8.02	2.00	8.36

Tabla No. II.3. pH de las soluciones de KCN		
%KCN	calculado $\text{pH} = 11.699 + \frac{1}{2} \log (\text{KCN})$	observado (16)
0.01	10.16	10.02
0.02	10.31	10.28
0.05	10.40	10.45
0.10	10.51	10.51
0.15	10.66	10.68
0.20	10.81	10.76

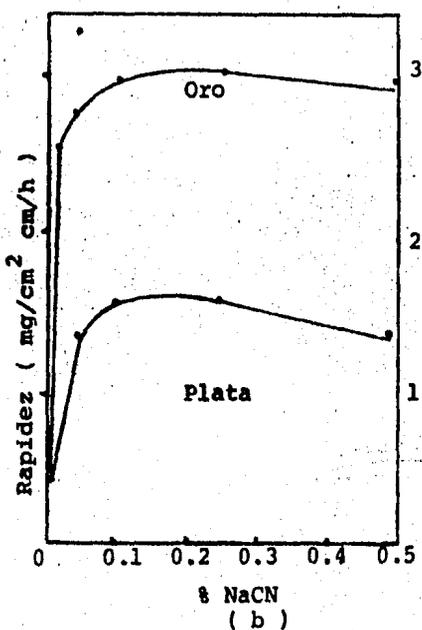
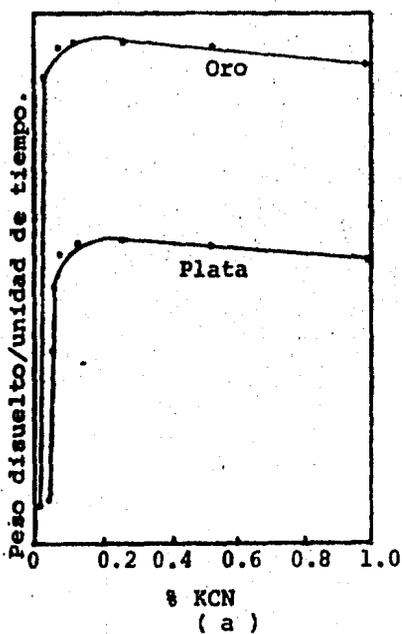


Figura No. II.1. Efecto de la concentración de cianuro sobre la rapidez de disolución del oro y plata.
(a) Maclaurin, (b) Baesky y otros (10).

II.2.- EFECTO DE LA ALCALINIDAD SOBRE LA DISOLUCION DEL ORO Y DE LA PLATA.

El agua saturada con gas HCN y oxígeno ataca al oro formando AuCN, el cual inestable, y el peróxido de hidrógeno (14).



Es esencial que las soluciones se deben mantener alcalinas por las siguientes razones:



a).- Impedir la hidrólisis del ión cianuro como lo muestra la ecuación II.2.2.



b).- Impedir la descomposición del cianuro por el CO₂ atmosférico tal y como lo muestra la ecuación II.2.3.

En ambas reacciones se libera el HCN y no hay acción del solvente sobre el oro y la plata. Sin embargo, una alcalinidad excesiva puede disminuir la rapidez de disolución como se muestra en la figura No. II.2. A una alta alcalinidad, la disminución en la rapidez de disolución es más pronunciada. La alcalinidad de las soluciones de cianuro debe ser por lo tanto cuidadosamente controlada para alcanzar una alta rapidez de disolución del oro y de la plata. En la práctica, el pH de las soluciones generalmente cae en el rango de 11 a 12.

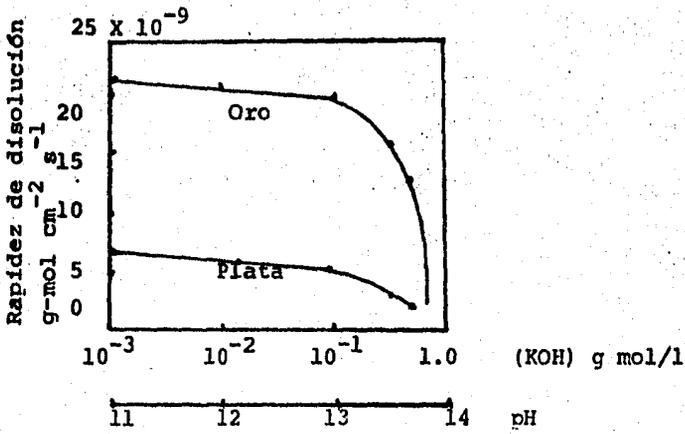


Figura No. II.2. Efecto del pH sobre la rapidez de disolución del oro y plata en KCN, Kakovskii y Kholmanskikh (17).

II.3.- EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CIANURACION.

La aplicación de calor a una solución de cianuro que contenga oro o plata metálica, presenta dos factores opuestos que afectan la rapidez de disolución. El aumento en la temperatura incrementa la actividad de la solución y por lo tanto la rapidez de disolución de los valores metálicos. Al mismo tiempo la cantidad de oxígeno de la solución disminuye debido a que la solubilidad de los gases decrece con el aumento de la temperatura.

Julian y Smart (8) determinaron la solubilidad del oro en la solución de KCN al 0.25% a una temperatura entre 0°C y 100°C. Encontraron que la rapidez de disolución alcanza un máximo a 15°C aunque el contenido de oxígeno de la solución a esta temperatura fue menos de la mitad que el contenido a una temperatura de 25°C, lo cual se muestra en la gráfica No. II.4. Además encontraron que a 100°C, la rapidez de disolución del oro fue sólo ligeramente menor que el máximo anterior aunque la solución no contenía oxígeno. La explicación de ésta parte del hecho de que se considera la ecuación de Elsner para la disolución del oro y de la plata en la cual el oxígeno se considera esencial.

En la práctica el uso de soluciones calientes para la extracción del oro y de la plata a partir de un mineral tiene muchas desventajas tales como el costo del calentamiento del mineral y de la solución, el incremento en el consumo de cianuro debido a la reacción acelerada entre los cianuridos que se encuentran en el mineral tales como sulfuros de cobre, hierro, etc., y el cianuro.

El efecto de incrementar la temperatura sobre la rapidez de disolución del oro y de la plata se ha investigado por muchos científicos quienes además pudieron calcular las ener-

gías de activación del proceso. La tabla No. II.4 da un resumen de los resultados disponibles y en la figura No. II.3 se muestra una gráfica típica de Arrhenius para la plata.

Se ve a partir de la tabla No. II.4 que la energía de activación del oro, plata y cobre cae en un rango de 2 a 5 Kcal/mol lo cual es típico para procesos controlados por difusión. Es muy importante el notar que el valor de 14.1 Kcal/mol encontrado para la disolución del oro bajo condiciones similares pero a una alta velocidad de agitación (1,100 r.p.m.) es típica de reacciones controladas químicamente. Esto es nuevamente una evidencia convincente de que debe haber dos mecanismos para la disolución del oro y de la plata, y son por difusión y a altas velocidades por reacciones químicas.

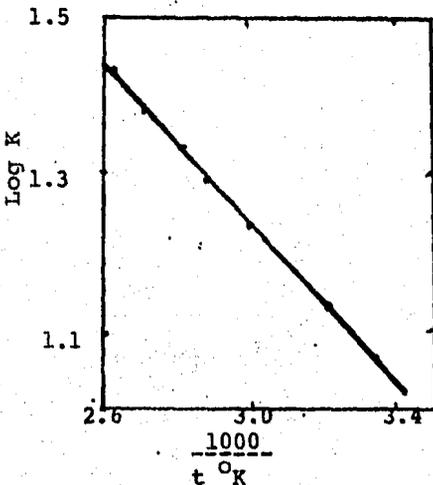


Figura No. II.3. Efecto de la temperatura sobre la rapidez de disolución de la plata en una solución de NaCN con una concentración de 0.037 mol/l, 3.4 atm de presión de oxígeno.

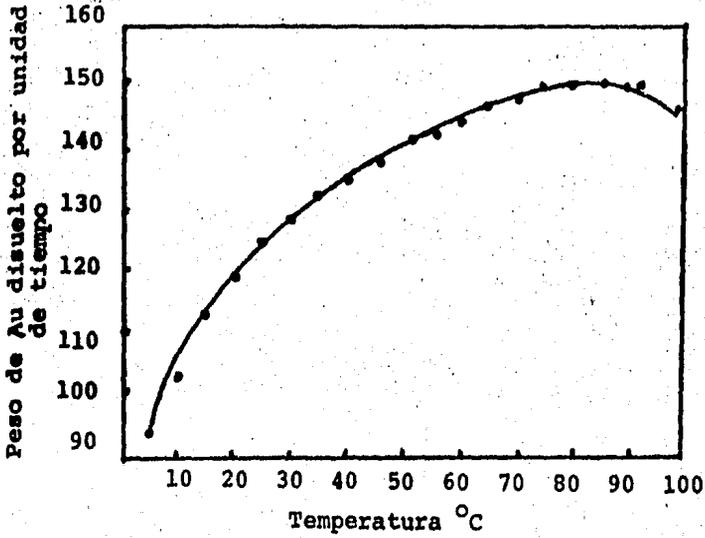


Figura No. II.4. Efecto de la temperatura sobre la rapidez de disolución del oro en una solución con concentración de 0.25% de KCN Julian y Smart (8).

Tabla No. II.4. Energía de activación para la reacción de disolución del oro, plata y cobre en soluciones de cianuro.

	Temp. °C	P O ₂	Concentración % KCN	Conc. NaCN	(KOH) g-mol/l	r.p.m.	Energía de activación Kcal/mol	Investigador
Au	19-40	0.21	0.03	-	-	-	5.245	Kameda
	27-72	0.21	0.01-0.5	-	10 ⁻³	100-500	3.5-4.0	Kudryk y Kellogg
	25-45	1.00	0.0195	-	10 ⁻³	100	3.487	Kakovskii y Kholmanskikh
	19-35	1.00	-	-	-	1100	14.1	"
	30-60	1.00	-	-	-	200-1600	6.2	Cathro
Ag	15-25	0.21	0.043	-	10 ⁻¹	-	3.200	Lund
	24-110	3.40	-	0.18	-	895	2.400	Deitz y Halbern
	15-50	1.00	0.05	-	10 ⁻³	1100	3.477	Kakovskii y Kholmanskikh
Cu	25-45	1.00	0.0355	-	10 ⁻³	1100	3.162	"

II.4.- EFFECTO DEL OXIGENO EN LA DISOLUCION DEL ORO.

El uso del oxígeno o de algún agente oxidante es esencial para la disolución del oro y de la plata bajo condiciones normales de cianuración. Tales agentes oxidantes como el peróxido de sodio, permanganato de potasio, bromo, cloro entre otros se han utilizado con más o menos éxito en épocas anteriores; pero debido al costo elevado que presentan estos reactivos y al manejo de los mismos ya han caído en desuso. Además un mejor entendimiento de las reacciones involucradas en el proceso de cianuración y mejor conocimiento de la función que desempeñan los constituyentes no deseables en el mineral, han mostrado que una adecuada aereación en condiciones correctas da tan buenos resultados como con el uso de los agentes oxidantes.

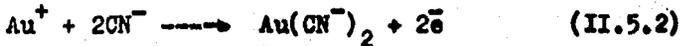
Barky y Swinson y Hadley (18) determinaron la rapidez de disolución del oro en 0.10% de NaCN utilizando nitrógeno, oxígeno y una mezcla de nitrógeno y oxígeno. Sus pruebas realizadas en volúmenes de 100 ml de solución con cianuro a 25°C y con volúmenes iguales de gas para cada determinación. Durante todo el lapso que duró cada prueba, la rapidez de disolución fue uniforme excepto cuando se utilizó únicamente oxígeno. En el último caso el oro se disolvió rápidamente en la primera media hora y después disminuyó considerablemente. Los experimentadores atribuyeron esto a la polarización. Los resultados se muestran en la tabla No. II.5 para la primera media hora de cada una de las pruebas. A partir de estos resultados se puede notar que la rapidez de disolución fue directamente proporcional al contenido del oxígeno de cada gas utilizado. Tomando en cuenta estos resultados los investigadores sugirieron que la rapidez de disolución del oro en soluciones de cianuro es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno.

Los resultados de sus experimentos se muestran en la tabla No. II.6.

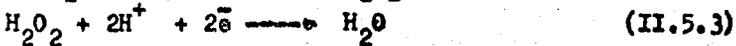
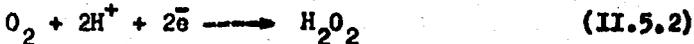
Tabla No. II.6 Efecto del oxígeno en la disolución del oro.	
O_2 %	Rapidez de disolución $mg/cm^2/h$
0.0	0.09
9.6	1.03
20.9	2.36
60.1	7.62
99.5	12.62

II.5.- NATURALEZA ELECTROQUIMICA DE LA REACCION.

El proceso de disolución del oro y de la plata en soluciones de cianuro se puede considerar como un proceso electroquímico, en el cual el oxígeno acepta electrones en una parte de la superficie metálica (zona catódica), mientras que el metal proporciona electrones en otra zona (zona anódica) como se puede apreciar en la figura No. II.5. La etapa de oxidación involucra por lo tanto la formación del ión auro o argenticianuro tal y como se muestra a continuación:



y la etapa de reducción es:



La producción del H_2O_2 en la ecuación No. II.5.2 es un tanto lenta produciendo un aumento en el contenido de éste en la solución (19).

Tomando en cuenta la suposición de Nerst de que existe una capa fija en la interfase solución-sólido a través de la cual se difunden las sustancias reaccionantes (figura No. II.5) se puede aplicar la primera ecuación de Fick de difusión y por lo tanto se obtiene:

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = -\frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} A_1 ((\text{O}_2) - (\text{O}_2)_s) \quad (\text{II.5.4})$$

$$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} A_2 ((\text{CN}^-) - (\text{CN}^-)_s) \quad (\text{II.5.5})$$

donde:

$d(\text{CN}^-)/dt$ y $d(\text{O}_2)/dt$ es la rapidez de difusión del ión CN^- y del O_2 en moles/s respectivamente.

D_{CN^-} y D_{O_2} son los coeficientes de difusión del cianuro y del oxígeno en cm^2/s respectivamente.

(CN^-) y (O_2) es la concentración del CN^- y O_2 en la solución en moles/ml respectivamente.

$(\text{CN}^-)_s$ y $(\text{O}_2)_s$ es la concentración del CN^- y O_2 en la superficie del metal en moles/ml.

A_1 y A_2 es el área en la cual se lleva a cabo la reacción anódica y catódica respectivamente.

δ es el espesor de la capa en cm.

* den Si se consideran que las reacciones químicas que suceden en la interfase metálica son lo suficientemente rápidas comparadas con las velocidades a las cuales el ión cianuro y el O_2 se difunden a través de la capa, entonces ^{ces*} estos se consumen tan pronto como alcanzan la superficie del metal. Por lo tanto se puede establecer lo siguiente:

$$(\text{O}_2)_s = 0 ; (\text{CN}^-)_s = 0 \quad (\text{II.5.6})$$

esto conduce a:

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} A_1 (\text{O}_2) \quad (\text{II.5.7})$$

y a lo siguiente:

$$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} A_2(\text{CN}^-) \quad (\text{II.5.8})$$

Debido a que la rapidez de disolución del metal es el doble de la rapidez del consumo del oxígeno e igual a la mitad de la rapidez del consumo de cianuro lo cual conduce a:

$$\text{Rapidez de disolución} = 2 \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = 2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} A_1(\text{O}_2) \quad (\text{II.5.9})$$

$$\text{Rapidez de disolución} = \frac{1}{2} \frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} A_2(\text{CN}^-)$$

(II.5.10)

considerando estado estacionario queda:

$$2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} A_1 = \frac{1}{2} \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} A_2(\text{CN}^-) \quad (\text{II.5.11})$$

Haciendo que A sea la suma de $A_1 + A_2$ las cuales están en contacto con la solución tenemos:

$$\text{Rapidez de disolución} = \frac{2AD_{\text{CN}^-} - D_{\text{O}_2} ((\text{CN}^-) (\text{O}_2))}{\delta \{ D_{\text{CN}^-} (\text{CN}^-) + 4D_{\text{O}_2} (\text{O}_2) \}}$$

(II.5.12)

A partir de estas ecuaciones se puede deducir que a bajas concentraciones de cianuro, el primer término en el denominador se puede despreciar en comparación con el segundo miembro obteniéndose la siguiente expresión:

$$\text{Rapidez de disolución} = \frac{1}{2} \frac{AD_{\text{CN}^-}}{\delta} (\text{CN}^-) = K_1 (\text{CN}^-) \quad (\text{II.5.13})$$

Esto concuerda con las observaciones experimentales (figura No. II.6) de que a bajas concentraciones de cianuro la rapidez de disolución depende sólo de la concentración de cianuro.

Siguiendo el mismo procedimiento anterior, pero ahora considerando concentraciones altas de cianuro, en la ecuación No. II.5.12 el segundo término del denominador se puede despreciar en comparación con el primero lo cual simplifica la ecuación No. II.5.12 obteniéndose:

$$\text{Rapidez de disolución} = 2 \frac{AD_{\text{O}_2}}{\delta} (\text{O}_2) = K_2 (\text{O}_2) \quad (\text{II.5.14})$$

El resultado anterior está de acuerdo con las observaciones experimentales (figura No. II.6) de que a altas concentraciones de cianuro, la rapidez de disolución depende sólo de la concentración de oxígeno.

A partir de la ecuación No. II.5.12 se puede deducir que cuando $D_{\text{CN}^-}(\text{CN}^-) = 4D_{\text{O}_2}$ (ecuación No. II.5.14a) se tiene:

$$\text{Rapidez de disolución} = \frac{D_{\text{O}_2}}{2\delta} (\text{O}_2)^{1/2} (\text{CN}^-)^{1/2} \quad (\text{II.5.15})$$

Esto quiere decir que a altas concentraciones de cianuro y de oxígeno, la rapidez de disolución depende principalmente de ambas concentraciones, después se hace independiente y sólo depende de una de ellas como se puede apreciar

en la figura No. II.5.

La ecuación No. II.5.14a se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{(CN^-)}{(O_2)} = 4 \frac{D_{O_2}}{D_{CN^-}} \quad (II.5.16)$$

Como se muestra en la tabla No. II.7 la rapidez promedio es:

$$\frac{D_{O_2}}{D_{CN^-}} = 1.5 \quad (II.5.17)$$

lo que implica que:

$$\frac{(CN^-)}{(O_2)} = 6 \quad (II.5.18)$$

Los valores experimentales caen en el rango de 4.5 a 7.5 lo cual es aceptable.

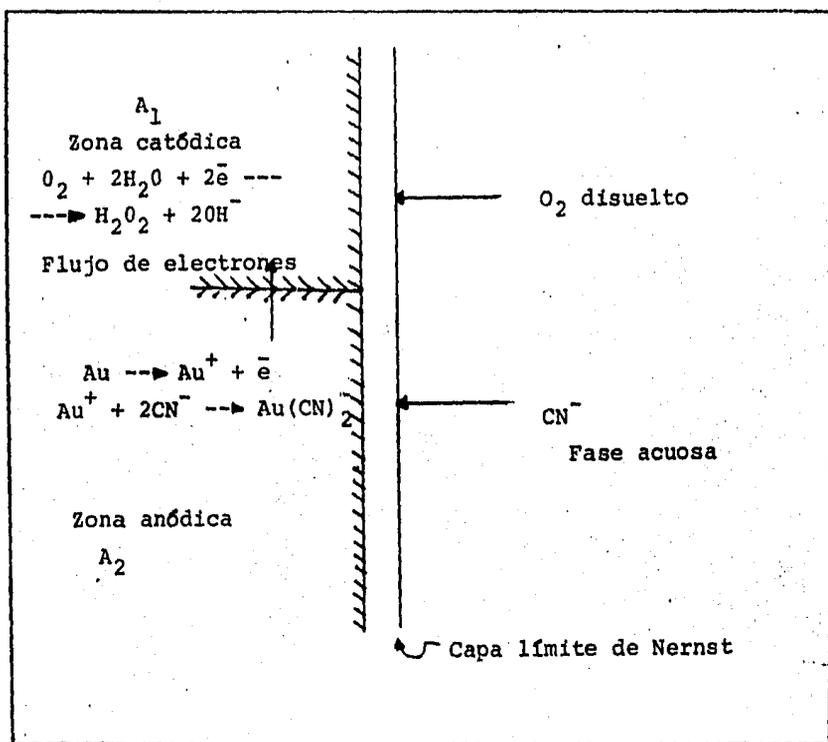


Figura No. II.5. Representación esquemática de la disolución del oro en soluciones de cianuro.

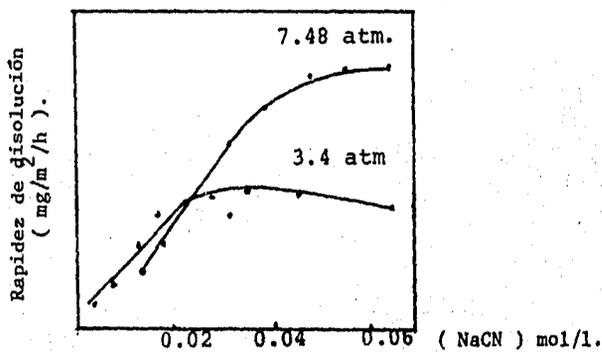


Figura No. II.6 Rapidez de disolución de la plata a diferentes presiones de O₂ y concentraciones de NaCN a 24°C (19).

CAPITULO III

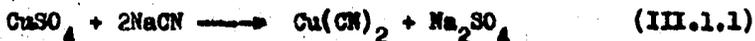
EFEECTO DE OTROS ELEMENTOS EN EL PROCESO DE CIANURACION

III.3.- EFEECTO DEL COBRE EN EL PROCESO DE CIANURACION.

Hay muchos metales de minerales preciosos que contienen minerales de cobre en cantidades variables. Estos minerales de cobre se disuelven en soluciones de cianuro en un grado mayor o menor dependiendo del mineral o minerales de cobre presentes, su finura y del efecto disolvente de las soluciones de cianuro. En el proceso de disolución el cobre se combina con el cianuro, y si la cantidad consumida es apreciable esto puede conducir a un total desecho del proceso de cianuración. El contenido máximo de cobre es del orden de 0.05%.

COMPLEJOS CIANOGENOS DE COBRE.

El cobre se combina con el cianuro para formar una gran variedad de complejos, las variedades de los mismos así como sus propiedades se dan brevemente a continuación: CIANURO CUPRICO. $\text{Cu}(\text{CN})_2$; Se prepara adicionando un cianuro alcalino a una solución acuosa de sal cúprica en cantidades estequiométricas.



El cianuro cúprico, cuando se precipita es de un color grisáceo. Dejándolo reposar un tiempo corto o calentándolo, el complejo cambia a un cianuro cuproso floculado. Esto es debido a la descomposición del cianuro cúprico inestable a cianuro cuproso y cianógeno.

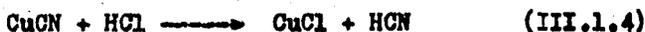


Debido a esta inestabilidad de los compuestos de cobre no es posible que los compuestos cianógenos existan durante un lapso apreciable en las soluciones de cianuro utilizadas en el proceso.

CIANURO CUPROSO; CuCN . Se prepara adicionando una cantidad requerida de un cianuro a una solución acuosa de sal cuprosa



Este complejo es blanco, insoluble en agua, insoluble en ácidos diluidos y sólo ligeramente soluble en álcalis cáusticos. En lo que respecta al último de estos reactivos varían desde el $\text{Zn}(\text{CN})_2$ el cual se disuelve en álcalis cáusticos hasta formar el cincato y el cianuro doble. Este complejo se disuelve en ácidos fuertes como:



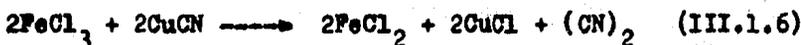
Una suspensión de cianuro cuproso en agua, reacciona con el ácido sulfhídrico para formar el sulfuro cuproso y el ácido cianhídrico como lo muestra la ecuación No. III.1.5:



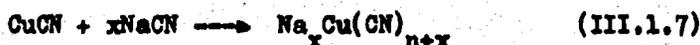
Esta es probablemente una reacción de superficie, tan pronto como las partículas de cianuro cuproso se cubren con sulfuro cuproso la reacción termina.

El cianuro cuproso es soluble en amoniaco formando con

plejos cianógenos cuproamónicos de composición variable. El cianuro cuproso reacciona con sales férricas en frío para formar sales ferrosas, sales cuprosas y cianógenos:



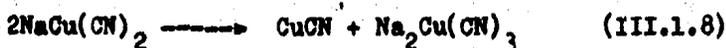
El cianuro cuproso se disuelve en soluciones de cianuro alcalinas para formar una serie de cianuros dobles, en los cuales la composición depende de la cantidad de cianuro alcalino presente. Las reacciones pueden representarse como sigue:



donde $x = 1, 2 \text{ ó } 3$.

CIANUROS DOBLES DE COBRE; $\text{NaCu}(\text{CN})_2$, $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$. Estos complejos se forman por la acción del NaCN ó CuCN en la proporción indicada por la fórmula del complejo.

El complejo $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ es ligeramente soluble en agua tendiendo a descomponerse en CuCN además de un complejo cianógeno:



Los otros complejos son muy solubles en agua.

Todos los complejos se descomponen en ácidos diluidos; precipitando el CuCN y desprendiendo gases de HCN:

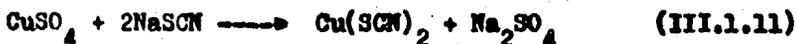


y en ácidos fuertes todo el cianógeno se convierte en HCN:



Una solución de dióxido de azufre reacciona con cuprocianuros de sodio en la forma en que reacciona con ácidos diluidos generando HCN y precipitando el CuCN.

EL TIOCIANATO CUPRICO; $\text{Cu}(\text{SCN})_2$. Se forma como un precipitado negro cuando un tiocianato soluble se agrega a una solución acuosa de una sal cúprica:

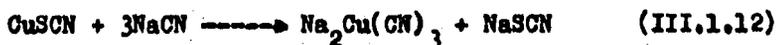


El cianuro cúprico es negro insoluble en agua pero soluble en amoníaco. Al dejarlo en reposo se descompone en tiocianato cuproso.

TIOCIANATO CUPROSO; CuSCN . Se prepara adicionando tiocianato de sodio a una sal cúprica en presencia de un agente reductor tal como el ácido sulfuroso. El tiocianato cuproso es una sal blanca insoluble en agua, pero soluble en amoníaco y en soluciones alcalinas de cianuro. Este se descompone por flúor lis cáusticos formando el hidróxido cuproso de un color amarillo.

Las soluciones concentradas de tiocianato de sodio o potasio disuelven al tiocianato cuproso pero, es precipitado nuevamente al diluirse en agua.

Cuando el tiocianato cuproso se disuelve en soluciones de cianuro, Sulman (20) considera que éste existe en las soluciones como un complejo del tipo $\text{CuSCN} \cdot 3\text{NaCN}$. Sin embargo, el tiocianato cuproso reacciona con el NaCN para formar un cuprocianuro de sodio y un tiocianato de sodio.



COMPLEJOS CIANOGENOS DE COBRE Y AMONIACO. Se sabe bien que el amoniaco reacciona con sales cuprosas y cúpricas para formar un gran número de compuestos. Su fórmula empírica muestra que la combinación tiene lugar entre la sal de cobre y un número variable de moléculas de amoniaco. Estos compuestos generalmente se describen como compuestos aditivos. Los compuestos cuproamoniacales son incoloros cuando están puros, pero se oxidan rápidamente para formar la correspondiente sal cúprica amoniacal que presenta un color azul intenso.

Cuando el amoniaco acuoso se agrega a una solución de sulfato de cobre, el complejo azul formado tiene la fórmula $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Este generalmente se considera como un hidróxido amoniacal cúprico, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, donde el cobre y el amoniaco se combinan formando un catión divalente complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ bajo algunas condiciones éste catión se puede formar en soluciones de cianuro que contienen cobre.

El cianuro cuproso se disuelve en cianuro amoniacal para formar un cuprocianuro de amonio, $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CN})_2$.

Sin contacto con el aire, estos compuestos cristalizan en forma de cristales incoloros los cuales son solubles en agua. Esto da como resultado cianuro de amonio cuando se calienta, además del cianuro cuproso. Cuando el cuprocianuro de amonio está expuesto al aire, el oxígeno es absorbido y la solución incolora se torna azul. Cuando se evapora en la presencia de un exceso de amoniaco, los cristales verdes de cianuro cuproso-cúprico amoniacal, $2\text{CuCN} \cdot (\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2)$, se forman indicando la presencia del ión complejo cuproamónico. Este complejo es insoluble en amoniaco, pero soluble en agua.

Cuando el gas amoniaco se pasa a la solución de cianuro

cuproso con amoníaco, durante la cristalización, el cianuro cuproso-cúprico amoniacal pasa a contener seis o más moléculas de NH_3 . Los cristales son de un color azul intenso y en contacto con el aire pierden amoníaco pasando a un complejo insoluble de color verde el cual contiene 4 moléculas de NH_3 .

Puede haber muchos cianicidas cuproamónicos que contengan CuCN , $\text{Cu}(\text{CN})_2$ y NH_3 en varias proporciones moleculares. Muchos de estos complejos se dice que son buenos disolventes del oro en ausencia de oxígeno.

SOLUBILIDAD DE MINERALES DE COBRE EN SOLUCIONES DE CIANURO.

Leaver y Woolf (21) determinaron las solubilidades de varios minerales de cobre y cobre metálico en soluciones de cianuro. Prepararon minerales sintéticos a partir de especímenes cupríferos y arena de mar.

Cada mineral incluyendo la arena de mar, se molió a - 100 mallas. En el caso del cobre metálico, se utilizó cobre con un espesor de 0.0508 mm. Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones favorables para el proceso de cianuración, las cuales incluían agitación continua en soluciones de cianuro alcalinas en presencia de un exceso de aire. El tiempo de prueba fue de 24 h y la relación agua a mineral fue de 1 a 10. La concentración del cianuro fue de 0.10% de NaCN .

Las pruebas se corrieron a 23°C y a 100°C para cada mineral. En estas pruebas el contenido de cobre en los minerales sintéticos se varió desde 0.183% hasta 0.267% de Cu . Los resultados de estas pruebas muestran las solubilidades relativas de los minerales de cobre en soluciones de cianuro, las cuales se muestran en la tabla No. III.1.

Tabla No. III.1. Solubilidades de minerales de cobre en soluciones de cianuro de sodio al 0.099%.

Mineral		(% total disuelto de Cu)	
		23°C	45°C
Azurita	$2 \text{ CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	94.5	100.0
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	90.2	100.0
Cuprita	Cu_2O	85.5	100.0
Crisocola	CuSiO_3	11.8	15.7
Calcosita	Cu_2S	90.2	100.0
Calcopirita	CuFeS_2	05.6	8.2
Bornita	$\text{FeS} \cdot \text{CuS} \cdot \text{CuS}$	70.0	100.0
Enargirita	$3 \text{ CuSAs}_2\text{O}_5$	65.8	75.1
Tetrahedrita	$4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$	21.9	93.3
Cu metálico	Cu	90.0	100.0

A partir de estos resultados es aparente que la azurita, calcosita, malaquita y el Cu metálico finamente dividido son prácticamente solubles bajo las mismas condiciones de cianuración. La bornita es muy soluble bajo las mismas condiciones de cianuración mientras que la enargirita y la tetrahedrita son lo suficientemente solubles para causar una excesiva pérdida de cianuro, además de causar una contaminación de la solución con arsénico y antimonio. La crisocola y la calcopirita son los minerales menos solubles de todos los minerales de cobre. La rapidez de disolución de todos los minerales de cobre decrece con una disminución en la temperatura de la solución de cianuro.

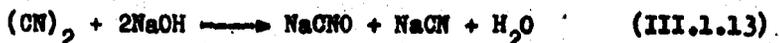
PRODUCTOS DE REACCION A PARTIR DE MINERALES DE COBRE Y CIANURO.

Cuando un exceso de minerales de cobre actúan en una solución de cianuro, la disolución de cobre continúa en una

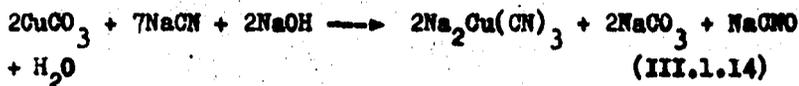
relación decreciente hasta que se establece un equilibrio y el cobre ya no pasa a solución. La rapidez variará dependiendo del mineral en cuestión como lo muestra la tabla No. III.1

Otros productos de reacción se forman cuando minerales de cobre son disueltos en cianuro dependiendo del mineral en cuestión, con minerales oxidados que contengan cobre se forman algunos cianatos. Sulman (20) considera que en soluciones que contengan cobre y tiocianato, el cobre existe en forma de tiocianato de cobre $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ disuelto en el cianuro.

La malaquita y la azurita en los cuales existe una gran proporción de cobre, el cobre está en forma de carbonato cúprico que reacciona con las soluciones de cianuro casi de igual manera en que lo hace una sal cúprica. Esto es, los complejos cianógenos cúpricos se forman primero, los cuales se descomponen primero en forma de cianógenos complejos cuprosos desprendiendo cianógeno. Este cianógeno reacciona con el álcali para formar cianuro y cianato:

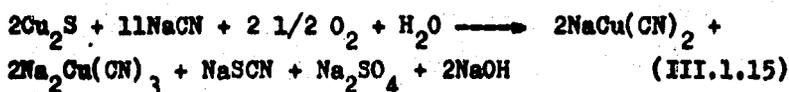


por lo tanto la reacción total será:



Hadley y Kentro (22) trataron una muestra de calcoosita con una solución de cianuro conteniendo 0.472% de NaCN y 0.009% de NaOH. Después de 24 h de agitación en un frasco de

boca ancha sobre rodillos, el exceso de calcosita se filtró y el residuo se desechó. Un análisis del filtrado mostró con tener 0.02% de Cu, 0.4324% de NaCN total, 0.015% de NaOH y 0.070% de NaSCN. La relación molecular de NaCN total a Cu fue de 2.71 a 8. Sólo cerca del 9% del NaCN se convirtió en tiocianato. Por lo tanto, aún cuando todo el tiocianato estuviera en forma de tiocianato de cobre, la cantidad sería un porcentaje pequeño del cobre total en la solución. La mayor parte del cobre; por lo tanto se encontraba probablemente como cuprocianuros de sodio en la solución. La reacción puede representarse como sigue;



La solución se tituló con nitrato de plata, la primera aparición de la turbidez se tomó como el punto final. La cantidad de NaCN indicada por esta titulación fue de 0.129%. Cuando esta cantidad de NaCN se sustrae del NaCN total determinado por la destilación, 0.432%, la relación entre el resto, 0.303%, y el cobre en la solución, 0.202% correspondió casi al complejo $\text{NaCu}(\text{CN})_2$; la titulación por lo tanto midió todo el cianuro en exceso de éste complejo.

Cuando la misma solución se tituló con nitrato de plata utilizando 0.5 g de yoduro de potasio como indicador, la titulación representó sólo el 0.004% de NaCN.

DISOLUCION DE METALES PRECIOSOS EN COMPLEJOS CIANOGENOS DE COBRE.

Se han realizado muchos trabajos sobre el efecto del cobre en soluciones de cianuro y de la disolución del oro y de la plata en éstas soluciones, Se acepta generalmente

que el cobre en soluciones de cianuro puede formar complejos tales como $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ aunque el $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ se considera el más probable de éstos. Según Clennel (23) el complejo con fórmula $\text{KCu}(\text{CN})_2$, no es un solvente para el oro y la plata. Virgoe (24) establece que la solución que contiene cobre falla en eficiencia. Esto ocurre cuando las soluciones que contienen más de 0.3% de Cu. Según Leaver y Woolf (21) la actividad disolvente de una solución empieza a disminuir cuando su contenido de cobre está entre 0.5% y 1.0%. Los mismos autores establecen que el cobre en cantidades que se consideran económicas para ser tratados por otro proceso, tendrían poco efecto sobre la extracción del oro o de la plata a menos que la solución contenga suficiente cianuro libre. En su trabajo determinaron el cianuro libre en soluciones que contenían cobre por el método tradicional de titulación.

CIANURACION DE UN MINERAL QUE CONTIENE ORO Y PLATA.

Hadley y Kentro (22) investigaron el efecto del cobre en soluciones de cianuro sobre la extracción del oro a partir de un mineral cuyo ensayo fue de 62.8 g de Au por tonelada de mineral y 0.82% de Cu, no contenía sulfuros de cobre, 1.08% de Pb y 2.62% de Zn. Los principales minerales de esta mena fueron calcopirita, pirita, esfalerita, galena, calcosita, covelina, oro, bornita, hematita, cuarzo, talco, clorita, sericita y carbonatos. La calcopirita es el mineral más abundante del cobre, se encuentra generalmente cubierta por una película de calcosita y/o covelina. El oro se presentó con un tamaño de 50 μm .

Los resultados de sus pruebas y conclusiones se resumen a continuación.

La máxima rapidez de disolución se obtuvo cuando la relación molar de cianuro de sodio total a cobre fue de 4 a 1.

para la extracción del oro a partir de un mineral, la relación molar que dió mejores resultados fue la de 5 a 1 ó mayor. Esto probablemente indica el procedimiento seguido por ellos para la disolución del oro con aereación intensa, ésta fue más eficiente que la técnica que se utilizó usando frascos de vidrio sobre rodillos en las pruebas. Por otra parte, durante la cianuración de un mineral, se pueden formar complejos cianógenos de cobre dependiendo del porcentaje de cobre que contenga el mineral.

III.2.- EFEECTO DE MINERALES DE ARSENICO Y ANTIMONIO EN LA CIANURACION.

El éxito de la cianuración de minerales de oro y plata los cuales contienen cantidades apreciables de minerales sulfurados de arsénico y antimonio tales como oropimente, rejalgar o estibinita generalmente dificultan o aún imposibilitan la extracción del oro y de la plata. El oro en tales minerales se puede presentar liberado o se podría esperar que no existiera ningún problema en la cianuración lo cual no es así. Sin embargo, algunos minerales sulfurados de arsénico y antimonio se descomponen en alguna proporción en soluciones alcalinas de cianuro para formar complejos reductores, los cuales retardan o impiden la disolución del oro o de la plata.

Julian y Smart (8) establecen que el rejalgar, oropimente o estibinita son atacados por álcalis formando arsenitos, tioarsenitos, antimonitos y tioantimonitos. Estos compuestos actúan como reductores y consumen oxígeno, el cual está disuelto en las soluciones de cianuro, de esta manera retardan la disolución del oro y de la plata.

Clennel (32) se refiere al método descrito por la Long Bottom para tratar minerales de oro o plata que contienen estibinita. Esto se lleva a cabo por el método de cianuración en una solución neutra o ligeramente alcalina la cual se purifica por un agente oxidante muy poderoso. El nitrato de plomo se utiliza algunas veces para deprimir el sulfuro.

Rose y Newman (32) se refieren a varios métodos para el tratamiento de minerales arseniosos y antimoniosos, estos incluyen lixiviación con sosa cáustica, tostación, molienda fina seguida por el proceso de cianuración.

Los objetivos del trabajo realizado por ellos son los

siguientes:

- 1.- Determinar las velocidades relativas de descomposición de los minerales arsenopirita, oropimente, rejalgar y estibinita en soluciones de cianuro de varias alcalinidades.
- 2.- Determinar la naturaleza de los productos de descomposición.
- 3.- Determinar los efectos de estos minerales sobre la rapidez de disolución del oro.
- 4.- Investigar los medios para corregir los efectos detrimentales de estos minerales en la cianuración.

Resumen de los trabajos:

- 1.- La descomposición de los minerales sulfurados de arsénico y antimonio a pH de 12 fue considerablemente mayor que a un pH de 10. El oropimente fue el que se descompuso más rápido seguido por la estibinita, rejalgar y arsenopirita respectivamente. La cantidad de arsenopirita que se descompuso en 6 h a un pH de 12 fue pequeña.
- 2.- Los productos resultantes de la acción de las soluciones de cianuro alcalinas sobre el oropimente incluían S^{2-} , AsS_3^{3-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} . La descomposición de la estibinita siguió un patrón similar.

En el caso del rejalgar la primera reacción es probablemente la oxidación a oropimente.

Con la excepción de aquellas soluciones de cianuro las cuales habían estado en contacto con la arsenopirita todas las soluciones contenían azufre y sulfuro. Las cantidades variaron desde trazas hasta 0.033% dependiendo del mineral en cuestión y de la alcalinidad de la solución.

- 3.- Se investigaron los efectos de los minerales sulfurados de antimonio y arsénico en la extracción del oro a partir de

de un mineral sintético el cual consistía de oro libre y arena sílica principalmente. La cantidad de mineral que se agregó en cada prueba fue tal que el mineral sintético diera como resultado 0.25% de Au y 0.25% de Sb.

La arsenopirita no tuvo efecto en la disolución del oro a un pH de 10 ó un pH de 12. El rejalgar no tuvo efecto contrario sobre la disolución del oro a un pH de 10 ó a un pH de 11; pero a un pH de 12 el efecto retardable fue considerable. El croupimente fue depresivo para la disolución del oro, el retardo llegó a ser más pronunciado conforme se incrementaba la alcalinidad. Las extracciones en 48 h a un pH de 10, 11 y 12 fueron 66.67%, 37.11% y 16% respectivamente.

En los casos en los que se observó el retardo en la disolución del oro, las soluciones contenían sulfuros solubles.

Se compararon la rapidez de oxidación del tioarsenito tioantimonita y sulfuros de sodio en soluciones de cianuro de pH 12 en la presencia de una pequeña cantidad de nitrato de plomo. La solución de tioarsenito fue mucho más estable que la solución de sulfuro de sodio, mientras que la solución de tioantimonita fue la más estable de todas.

Se investigaron los efectos del nitrato de plomo sobre la cianuración del mineral sintético de oro que contenía croupimente a un pH de 10, teniéndose un consumo de 0.13 kg de nitrato de plomo por tonelada de mineral; encontrándose que todavía las soluciones contenían sulfuros solubles.

La cantidad de nitrato de plomo necesario para vencer los efectos detrimentes de la estibinita se encontró que fue de 0.13 kg por tonelada de mineral. Además se encontró que al aumentar la cantidad de nitrato de plomo a 0.69 kg por tonelada de mineral los efectos inhibidores del croupimente fueron superados completamente y no se encontraron sulfuros so-

lubles.

6.- El efecto inhibitor de los productos de descomposición de los minerales sulfurados de arsénico y antimonio sobre la di solución del oro no es ocasionado por la desaparición del oxígeno de las soluciones de cianuro, ni es debido a la precipitación del oro por estos compuestos; sino que se establece que los productos de descomposición del sulfuro se unen a la superficie libre del oro, y por lo tanto, se impide la in teracción de los iones CN^- y el oxígeno sobre el oro.

III.3.- EFEECTO DEL HIERRO EN EL PROCESO DE CIANURACION.

Particularmente todos los minerales tratados por el proceso de cianuración contienen minerales de hierro. Además el equipo en las plantas de cianuración en las cuales las soluciones de cianuro están en contacto son en su mayoría de hierro o acero. Afortunadamente las soluciones de cianuro tienen poco efecto sobre el hierro metálico y sobre los minerales del mismo, de otra manera el proceso de cianuración sería impráctico para el tratamiento de minerales que contengan metales preciosos. Sin embargo, el cianuro reacciona con sales de hierro solubles formando numerosos complejos algunos de los cuales se pueden formar en las soluciones que se encuentran en el molino y muy raramente en los residuos de cianuración. Su efecto sobre la extracción de los metales preciosos y el consumo de cianuro puede ser muy considerable.

COMPLEJOS CIANOGENOS DE HIERRO. La química de los complejos cianógenos involucrados en el proceso de cianuración pueden ser difíciles de preparar o aún imposibles; debido a la rápida oxidación de los complejos cianógenos y a la acción natural de las sales de hierro solubles a partir de las cuales se pueden preparar éstos.

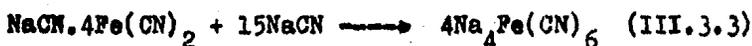
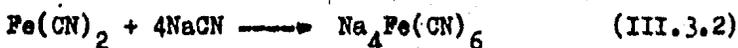
CIANURO FERROSO; $\text{Fe}(\text{CN})_2$. Estos complejos se pueden considerar como ferrocianuros ferrosos $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, un polímero de $\text{Fe}(\text{CN})_2$. En esta forma se denota el ión ferrocianhídrico de fórmula $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$. Por el reemplazo de dos átomos de hierro en el ferrocianuro ferroso por los átomos de calcio, potasio, sodio, magnesio, cobalto, cobre, níquel, cinc ó átomos de plata se forma el correspondiente ferrocianuro.

Según Williams (25), cuando las soluciones de cianuro de potasio se agregan a una solución de sulfato ferroso, con éste último en exceso, se obtiene un precipitado fino de co-

lor naranja. Sin embargo, éste complejo ferroso no está puro sino que es una combinación de cianuro de potasio y cianuro ferroso $\text{KCN} \cdot 2\text{Fe}(\text{CN})_2$. Cuando la solución de cianuro de sodio se utiliza en lugar de cianuro de potasio, se forma el complejo $\text{NaCN} \cdot 4\text{Fe}(\text{CN})_2$. Si el cloruro ferroso se trata con una solución de cianuro de calcio se obtiene un precipitado de cianuro ferroso puro de color anaranjado.



Todos los complejos se disuelven en un exceso de cianuro alcalino para formar ferrocianuros alcalinos:



El hidróxido ferroso reacciona con la solución de cianuro para formar primeramente cianuro ferroso insoluble, y con un exceso de cianuro se producirá un cianuro soluble.

CIANURO FÉRRICO; $\text{Fe}(\text{CN})_3$. El cianuro férrico simple probablemente no exista o sólo momentaneamente, descomponiéndose en hidróxido férrico y ácido cianhídrico.

Hipotéticamente se puede considerar el $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ como un polímero del $\text{Fe}(\text{CN})_3$. Esto se indica por el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\frac{3-}{2}}$. Por reemplazo del ión férrico en el exociano ferrato (III) con una cantidad equivalente de sodio, manganeso, níquel cobalto u otros metales se forma el correspondiente ferrocianuro.

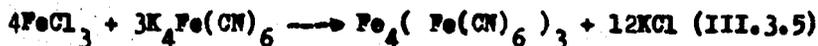
Los cianuros solubles reaccionan con las sales férricas solubles de la siguiente manera:



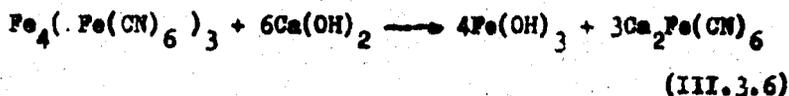
El hidróxido férrico, opuestamente al hidróxido ferroso no reacciona con soluciones de cianuro alcalinas. Por esta razón si un mineral que contiene metales preciosos o compuestos férricos solubles en agua que contengan calcio, tales como sulfato férrico, no consumen oxígeno debido a su presencia, a menos que el hierro se precipite como hidróxido férrico por la adición de un álcali antes de que se adicione el cianuro. Sin embargo, si la adición de cianuro se realiza primero antes de precipitar las soluciones férricas solubles en agua, hay peligro de pérdida de cianuro como ácido cianhídrico de acuerdo a la reacción No. III.3.4,

COMBINACIONES DE $\text{Fe}(\text{CN})_2$ y $\text{Fe}(\text{CN})_3$. Por la interacción de las sales férricas con los ferrocianuros se pueden formar muchas combinaciones de complejos de cianuro ferroso o férricos.

Cuando una sal férrica se agrega al ferrocianuro de potasio en una solución ligeramente ácida se forma un precipitado de un color azul oscuro de ferrocianuro férrico,



El precipitado fino o aún coloidal se puede precipitar completamente por calentamiento ligero. Este precipitado es soluble en álcalis formando ferrocianuro o hidróxido férrico:



Cuando una sal ferrosa se agrega al ferrocianuro de potasio, se forma un precipitado blanco tornándose a azul ligero de ferrocianuro-ferroso de potasio $\text{Fe}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ó $2\text{KCN} \cdot 2\text{Fe}(\text{CN})_2$.



Cuando una sal ferrosa se agrega al ferrocianuro de potasio no existe la formación de precipitado, pero la solución se torna de un color café obscuro.

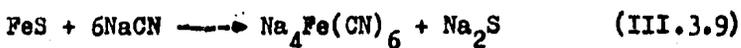
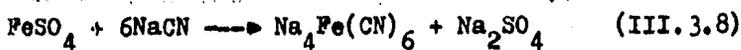
FERROCIANUROS. Los ferrocianuros presentan la fórmula general $\text{M}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ donde M_4 representa cuatro átomos o grupos monovalentes los cuales se pueden reemplazar ya sea parcial o totalmente por un número equivalente de átomos de otras valencias.

El metal alcalino y alcalinoterreo que forma más típicamente complejos es el potasio, calcio y amonio $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ respectivamente.

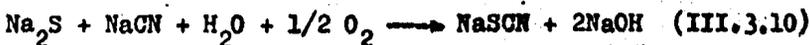
Otros complejos en los cuales está presente más de un metal alcalino o alcalinoterreo son el ferrocianuro de calcio y amonio $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y el ferrocianuro de potasio-calcio $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ el cual es ligeramente soluble en agua.

Los ferrocianuros de los metales pesados son insolubles en agua. Como en el caso de los ferrocianuros solubles, los ferrocianuros de los metales pesados pueden más de un radical en el radical positivo M_4 . Los ferrocianuros típicos de metales pesados son el ferrocianuro cúprico $\text{CuFe}(\text{CN})_6$, ferrocianuro de níquel $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, ferrocianuro cupro-potásico $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y ferrocianuro de potasio-cinc $\text{ZnK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

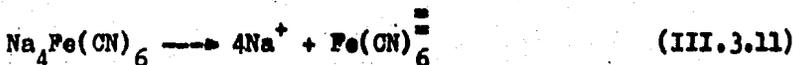
FERROCIANURO DE SODIO; $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Se forma por la acción del cianuro de sodio sobre compuestos ferrosos:



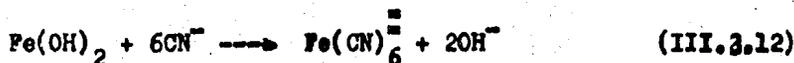
En presencia del oxígeno el sulfuro de sodio se oxida a tiocianato:



El ferrocianuro de sodio se ioniza y por lo tanto:

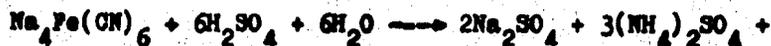


Sin embargo, el ión hexaciano de fierro es extremadamente estable, el grado de ionización es prácticamente cero. La ecuación iónica No. III.3.12 demuestra éste punto:

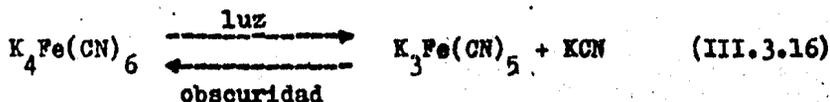


De esta manera si cualquier disociación ocurriera, la reacción se desplazará hacia la izquierda y los iones hidroxilo precipitarán en forma de hidróxido ferroso.

El ferrocianuro de sodio, así como otros ferrocianuros solubles en agua, prácticamente no es afectado por el ácido clorhídrico en frío ó por el ácido sulfúrico diluido. El ácido sulfúrico concentrado descompone al ferrocianuro de la siguiente manera:



el color desaparecerá. Este fenómeno fue investigado por G.H. Buchanan y por G. Barsky (26) quienes mostraron que cuando una solución que contiene ferrocianuro se expone al sol en presencia de pequeñas cantidades de cianamida de calcio, ocurre un cambio fotoquímico; el ferrocianuro se disocia en un compuesto pentaciano y cianuro libre según la ecuación III.3.16:

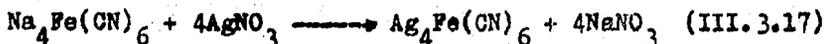


El compuesto pentaciano reacciona con la cianamida de calcio para formar pentaciano-cianamida el cual presenta un color violeta.

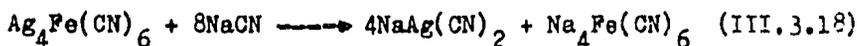
En la obscuridad la reacción es inversa, el compuesto pentaciano y el cianuro se combinan para formar el ferrocianuro y la solución se tornará incolora.

Como se podría esperar a partir de la ecuación No. III.3.16, la adición del cianuro impedirá la formación del compuesto pentaciano y consecuentemente disminuirá el color producido con la luz. Observaciones prácticas han mostrado que este fenómeno colorimétrico se experimenta sólo en aquellas soluciones de cianuro en donde el cianuro libre es baja.

El ferrocianuro de sodio reacciona con varias sales de metales pesados para producir ferrocianuros insolubles de metales pesados, por ejemplo, la adición de nitrato de plata al ferrocianuro producirá flóculos de ferrocianuro de plata:



FERROCIANURO DE PLATA. Es soluble en soluciones de cianuro:



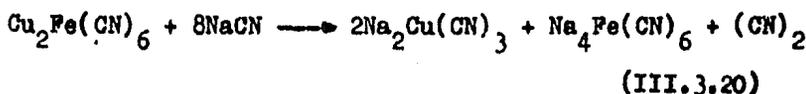
es además soluble en amoníaco formando probablemente el ferrocianuro de amoníaco-plata $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{NH}_3$.

FERROCIANURO DE CINCO. $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se prepara por la adición del cloruro de cinc a un ferrocianuro soluble, preferentemente ferrocianuro de calcio. Es blanco, insoluble en ácidos diluidos y en amoníaco; pero soluble en soluciones de cianuro y sosa cáustica.

FERROCIANURO CUPROSO. La existencia del ferrocianuro cuproso en la forma $\text{Cu}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ es dudosa, pero las sales dobles $\text{Cu}_3\text{KFe}(\text{CN})_6$ y $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ se dice que son formadas por la acción del cianuro cuproso sobre el ferrocianuro de potasio en presencia de un agente reductor tal como el sulfito de potasio. Estas sales son blancas e incoloras y se oxidan rápidamente a sales cúpricas de color café rojizo.

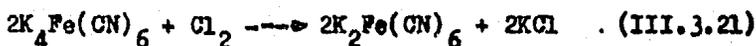
FERROCIANURO CUPRICO; $\text{CuFe}(\text{CN})_6$. Se prepara a partir de sales cúpricas y ferrocianuro de potasio. El producto es de un color café rojizo dependiendo de las cantidades de agua que contenga. Esta sal siempre contiene potasio, el cual puede ser debido a la adsorción de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ o a la formación de la sal doble $\text{CuK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, este es ligeramente soluble en ácidos diluidos pero se disuelve en sosa cáustica, amoníaco o cianuros alcalinos:





FERRICIANUROS. Los ferricianuros tienen la fórmula general $\text{M}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ donde M_3 representa tres átomos o grupos monovalentes los cuales pueden ser reemplazados ya sea parcial o totalmente por un número equivalente de átomos de otras valencias. Por lo tanto los ferricianuros son similares a los ferrocianuros en su estructura general.

FERRICIANURO DE POTASIO.; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Se prepara pasando cloro en una solución de ferrocianuro de potasio:



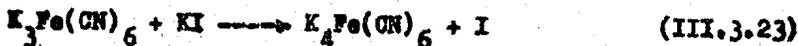
La solución es de un color amarillo intenso, pero en la cristalización se producen cristales anhidros de un color rojo intenso. Este se ioniza a ión ferricianuro $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$ el cual es muy estable, aunque no más que el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$.

El ferricianuro de potasio se descompone en ácido cianhídrico por calentamiento en ácido sulfúrico diluido.

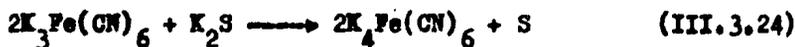
Una solución de cianuros que contienen ferricianuros disuelven al oro y a la plata de la siguiente manera:



El ferricianuro de potasio en soluciones ligeramente ácidas reacciona con el yoduro de potasio formando ferrocianuro y yodo libre. Esta reacción se utiliza para la determinación cuantitativa de ferricianuros:



Los ferricianuros se reducen a ferrocianuros en soluciones alcalinas en presencia de sulfuros o sulfitos.

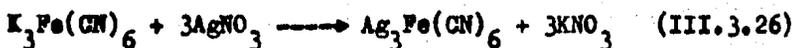


La sal doble, $K_2NaFe(CN)_6$, se puede formar por la cristalización de una solución de ferrocianuro de sodio y cloruro de potasio.



Los ferricianuros alcalinos reaccionan con soluciones de metales pesados precipitando ferricianuros de metales pesados altamente coloridos. El ferricianuro de plomo es una excepción, este es blanco y muy soluble en agua.

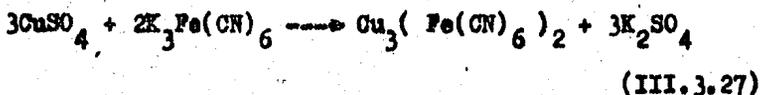
Por ejemplo, cuando el nitrato de plata se agrega al ferricianuro de potasio, se forma un precipitado amarillo el cual es el ferricianuro de plata:



Este precipitado es muy soluble en soluciones de cianuro y amoníaco.

La adición del cloruro cuproso al ferricianuro da un precipitado café rojizo de composición desconocida, el cual es soluble en soluciones de cianuro y de amoníaco.

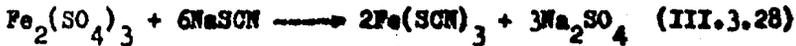
El ferricianuro cúprico se precipita cuando el sulfato cúprico se adiciona al ferricianuro de potasio.



Este es de un color café, soluble en soluciones de cianuro y en amoníaco.

FERRICIANURO DE ZINC. $Zn_3(Fe(CN)_6)_2$. Es de un color amarillo claro, soluble en soluciones de cianuro y en amoníaco.

TIOCIANATO FERRICO. $Fe(SCN)_3$. Cuando una solución ligeramente ácida de una sal férrica se agrega a un tiocianato soluble se produce un color rojizo intenso debido a la formación de un tiocianato férrico soluble no ionizado.



Esta es una prueba muy sensible para el ión férrico e inversa para el tiocianato. Esta prueba se puede utilizar para determinaciones cuantitativas de hierro o tiocianato.

DESCOMPOSICION DEL HIERRO Y SUS MINERALES EN SOLUCIONES DE CIANURO.

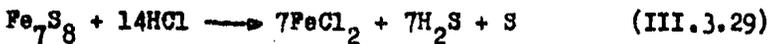
Una pieza de acero suspendida en una solución de cianuro con una concentración de 0.05% de NaCN y 0.001% de CaO, en presencia de aire, pierde 0.002% de su peso en dos semanas, esto es equivalente a una penetración de 0.000762 mm por año.

Los minerales oxidados de hierro tales como hematita, magnetita, goethita, siderita y silicatos de hierro prácticamente no son afectados por las soluciones de cianuro. Los minerales complejos de hierro y carbonatos tal como la ankerita se dicen que se descomponen en cierto modo en soluciones de cianuro de baja alcalinidad (abajo de pH 10) formando ferrocianuros.

Los minerales sulfurados de hierro se pueden descomponer apreciablemente en soluciones de cianuro, sin embargo la

extensión de la reacción de descomposición, depende del mineral sulfurado en particular, el tamaño de partícula y de las condiciones de la solución.

Los tres minerales más abundantes e importantes de hierro presentes en el proceso de cianuración son la pirita, marcasita, y pirrotita. Estos minerales se descomponen en soluciones de cianuro cuya concentración es baja. La pirita es la más estable y la pirrotita la menos estable. La pirita FeS_2 , es insoluble en ácido clorhídrico, pero se descompone en ácido nítrico, la mayoría del azufre forma el ácido sulfúrico. La marcasita tiene la misma fórmula química que la pirita, pero tiene una forma cristalina diferente. Esta es opaca y se descompone más rápidamente que la pirita. El ácido clorhídrico no la afecta: El ácido nítrico descompone a la marcasita rápidamente, la mayoría del azufre se separa en forma elemental; esta es la diferencia entre la marcasita y la pirita. La pirrotita varía en composición química de Fe_5S_6 a $Fe_{16}S_{17}$; es decir es un sulfuro ferroso, FeS contiene varias cantidades de azufre disuelto. La pirrotita se disuelve en ácido clorhídrico diluido desprendiendo sulfuro de hidrógeno y azufre elemental.



Algunos minerales sulfurados de hierro están íntimamente asociados con minerales tales como la malenterita, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Este mineral es soluble en agua y reacciona con el cloruro rápidamente.

La descomposición de sulfuros de hierro en agua, en álcalis y en soluciones de cianuro han estado sujetas a muchas investigaciones. Muchos trabajos de investigación se

han publicado y realizado sobre la descomposición de la pirita en varias soluciones, y poco se ha hecho al respecto de la descomposición de la marcasita y pirrotita. La pirrotita se ha estudiado más en los minerales preciosos, ya que está asociada frecuentemente con otros minerales sulfurados en minerales de metales preciosos tales como arsenopirita, calcosita etc., existen algunas dudas acerca de que si la pirrotita puede afectar a la cianuración de una manera particular.

Cuando 100 g de pirita de alta ley a - 200 mallas (27) y 300 ml de agua destilada se agitaron sobre rodillos durante 25 min. y se filtraron. En el filtrado se encontró que contenía 0.736 g de sulfato ferroso. Un segundo tratamiento de la misma pirita con agua destilada fresca se encontró que el filtrado contenía 0.03g de sulfato ferroso, mientras que en un tratamiento tercero produjo sólo 0.009 g.

La cantidad del ión sulfato en solución fue más que la equivalente de todo el hierro en solución. Esto indicó que el algo del sulfato ferroso se hidrolizó a ácido sulfúrico y a hidróxido ferroso. El último se cree que es adsorbido como una película sobre la superficie de la pirita la cual retarda la descomposición de la misma. Experimentos similares relacionados con la pirita se han llevado a cabo a diferentes tamaños de partícula los cuales mostraron que la cantidad de sulfato ferroso encontrado en solución fue una función de la superficie de la pirita expuesta.

Relston (28) encontró que como un resultado de la acción de la cal y del aire sobre la flotación de sulfuros piríticos solubles, se formaron tiosulfatos y cantidades menores de azufre coloidal. El oxígeno disuelto y los sulfuros solubles reaccionaron para producir tiosulfatos y sulfatos. En la presencia de pirita el oxígeno disuelto y el tiosulfato interaccionaron para formar sulfato. En ausencia de piri-

ta, las soluciones de tiosulfato cálcico permanecieron sin cambio, pero cuando se acidulan se descomponen. Los resultados de la oxigenación prolongada de la pirita fina en una solución de cal mostraron que la alcalinidad baja rápidamente al principio de la prueba y al final de la misma baja lentamente, las cantidades máximas de los agentes reductores solubles, sulfuros de calcio y tiosulfato de calcio se formaron cuando la alcalinidad se aproximó a cero ($\text{pH}=8$).

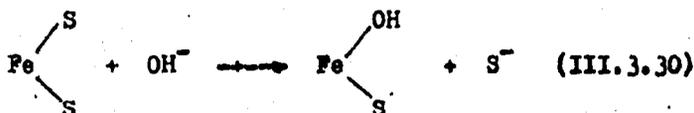
Aparentemente la presencia de hidróxido de calcio fue necesaria para la formación de sulfuros solubles. Abajo de un pH de 8, los agentes reductores rápidamente desaparecen y el único producto formado por la acción del oxígeno sobre la pirita fue el sulfato, principalmente el ácido sulfúrico.

El siguiente procedimiento se optó para investigar las reacciones que suceden en el sistema pirita, hidróxido de sodio y aire (27).

La pirita de alta ley se tritura en seco para pasarla a - 150 mallas. Se transfirieron porciones de 20 g de pirita a embudos separadores que contenían 400 ml de solución alcalina. Se pasó aire a una rapidez constante a través de las corrientes de los embudos. Las muestras de las pulpas se tomaron a varios intervalos, se filtraron y analizaron. Una solución a pH de 10.8 en el inicio, disminuyó a un pH de 3.2 después de 30 h de aereación; otra solución bajo de pH de 12.1 a pH de 8.5 en el mismo lapso. Los productos de la reacción del aire sobre la pulpa alcalina de pirita se encontró que eran sulfuros, tiosulfatos, sulfitos, sulfatos y pequeñas cantidades de azufre libre. Se encontró mucho más azufre en la solución que comenzó a pH de 12.1 que en la que empezó a pH de 10. El contenido de azufre y sulfito en ambas soluciones disminuyó mientras disminuía la alcalinidad. El

tiosulfato, sulfato y azufre total se incrementaron gradualmente con el tiempo.

Aparentemente en un circuito alcalino, la pirita sufre una alteración superficial la cual se puede representar como sigue:



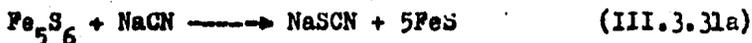
El sulfuro se oxida mientras que los iones hidroxilos son retenidos o adsorbidos sobre la superficie, de este modo inhibe cualquier reacción posterior. Sin embargo, si el circuito es muy ácido, se eliminarían los iones hidroxilos y la superficie nueva o fresca se expondría para una reacción posterior.

Nuevos experimentos se han llevado a cabo en los cuales el efecto del cianuro sobre la pirita fueron investigados. El procedimiento fue similar al que anteriormente se describió. Se corrieron pruebas preliminares en ausencia de pirita, mostrando que el tiosulfato de sodio y el cianuro de sodio en presencia de aire reaccionan muy lentamente para formar tiocianato; bajo condiciones similares, el azufre y el cianuro reaccionan rápidamente para formar tiocianato. En ausencia de aire, el sulfuro de sodio y el cianuro reaccionan muy lentamente para formar el tiocianato; con la presencia de aire esta reacción es mucho más rápida; pero más lenta que la reacción entre el azufre y el cianuro. Con la pirita presente, la formación del tiocianato procede continuamente. Esto es sólo para una tercera parte de la pérdida total del cianuro. Por lo menos algo de la pérdida total de cianuro se cree que es debido a la fijación del cianuro en la pi-

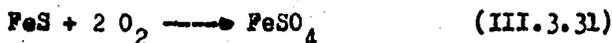
rita. Acondicionando la pirita en una solución alcalina causó una pronunciada reducción de la cantidad de cianuro perdido.

DESCOMPOSICION DE LA PIRROTITA EN SOLUCIONES DE CIANURO.

Según R.J. Lemmon (29) la pirrotita sólo tiene un azufre, el cual reacciona con el cianuro para formar el tiocianato:



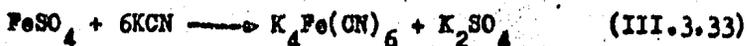
El sulfuro ferroso se oxida rápidamente a sulfato, el cual reacciona con el cianuro para formar ferrocianuro:



La pirrotita no sólo es un cianocida, sino que además consume oxígeno de la solución el cual es necesario para la disolución del oro y de la plata.

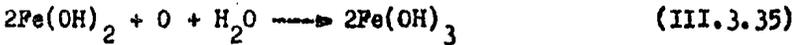
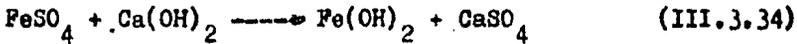
B.L. Gordiner (29) establece que si la pirrotita se mantiene seca es estable; pero en presencia de agua y aire se descompone rápidamente para formar compuestos tales como ácido sulfúrico, sulfato ferroso, carbonatos de hierro e hidratos.

A este respecto es similar la pirita y la marcasita, la diferencia principal oscila en que la rapidez de descomposición de la pirrotita es marcadamente mayor. Por lo tanto siempre existe el peligro de la descomposición apreciable durante el tiempo de extracción minera. Las reacciones probables del cianuro con compuestos ferrosos se establecen como sigue: En soluciones alcalinas se forma el ferrocianuro.



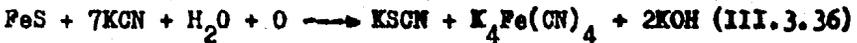
siempre y cuando exista mucho cianuro y no exista oxígeno.

En soluciones alcalinas, se precipita el $\text{Fe}(\text{OH})_2$

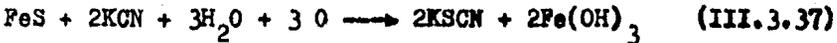


El hidróxido férrico es insoluble y no consume cianuro, pero el oxígeno ya se ha utilizado para establecer el efecto disolvente sobre el oro y la plata. El hidróxido ferroso reaccionará con el cianuro para formar el ferrocianuro, pero Gordiner (29) sugiere que en la práctica primero sucede la oxidación a hidróxido férrico.

La acción directa de las soluciones de cianuro no alcalinas sobre sulfuros ferrosos se expresa como sigue:



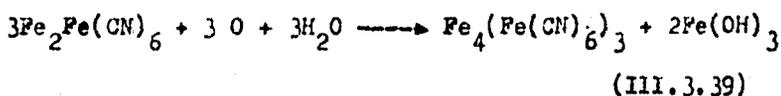
Mientras que en soluciones alcalinas de cianuro se ve favorecida la siguiente reacción:



Pueden suceder otra reacciones entre el sulfato ferroso en un mineral que no ha sido tratado y el ferrocianuro en soluciones de cianuro formando un precipitado blanco de ferrocianuro ferroso:

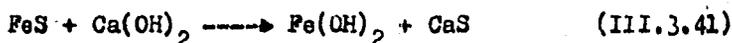
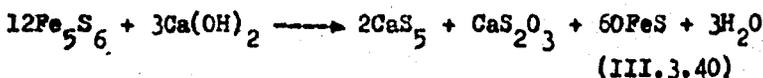


El ferrocianuro ferroso se oxida rápidamente en presencia de oxígeno a ferrocianuro férrico o azul de prusia.



Por lo tanto, éste retarda la disolución del oro y de la plata. En una solución no alcalina, se favorecería esta reacción debido a que el azul de prusia en presencia de cal se descompone a ferrocianuro e hidróxido férrico.

Según Lemmon y Gordiner (29) una solución muy alcalina puede atacar directamente a los sulfuros. Ellos sugieren las siguientes reacciones:



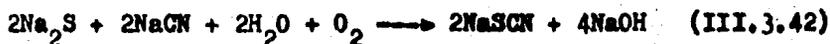
La acción de una sal de plomo o una sal de mercurio acelera la oxidación de los sulfuros solubles a polisulfuros. La función de las sales anteriormente mencionadas es el precipitar el sulfuro metálico el cual posteriormente se oxida a sulfato. El sulfato se redisuelve por la cal o el cianuro, por lo tanto éste puede precipitar más sulfuros solubles. La sal del metal, por lo tanto actúa como catalizador.

Según W. Rosell (30), un preacondicionamiento de las soluciones causa la formación de una capa protectora contra la oxidación de la superficie de la pirrotita, lo cual inhibe la reacción entre el mineral y el cianuro. Rosell estableció que las soluciones saturadas con aire a una temperatura y presión normal contiene aproximadamente 8 g de oxígeno por tonelada métrica. Esta cantidad sería eliminada por la

oxidación completa de sólo 8 g de piritita presente en el mineral.

Por lo tanto, aún cuando una pequeña cantidad de sulfuro se oxide, la solución sería desoxidada y no se llevaría a cabo la disolución del oro y de la plata.

El sulfuro alcalino en presencia de oxígeno se puede descomponer simultáneamente en dos formas. Por una parte, independientemente del cianuro de sodio presente, serían las reacciones durante las cuales el tiosulfato, sulfato y posiblemente otros compuestos sulfurados oxidados se pueden formar también, por ejemplo:



Las proporciones relativas de la descomposición de los sulfuros alcalinos depende de la intensidad de la aereación. Con una aereación intensa, las primeras series de reacciones se ven favorecidas, durante las cuales se forma el tiosulfato el cual tiene poco efecto sobre el cianuro. Con menos oxígeno presente, se favorece la formación del tiocianato, y el consumo de cianuro se incrementa grandemente.

En la cianuración de minerales que contienen metales preciosos en los cuales se encuentra la pirrotita, no hay un acuerdo común sobre el procedimiento a seguir, pero se pueden sugerir algunos puntos como los que se darán posteriormente. No hay duda que debido a la complejidad de los minerales, y además de que dos métodos diferentes pueden tener el mismo efecto final sobre la extracción del oro y de la plata y sobre el consumo de cianuro, algunos de los procedimientos pueden ser contradictorios; por lo tanto el tratamiento de un nuevo mineral se debe de investigar con varios esquemas

diferentes. Se pueden sugerir los siguientes puntos:

1.- La preaeración de soluciones ligeramente alcalinas en ausencia de cianuro se oxida cualquier sal ferrosa soluble, la cual puede estar presente en el mineral. Esto por lo tanto disminuye la formación subsecuente de ferrocianuro cuando se agregan soluciones de cianuro, y de este modo se produce el consumo de éste último. Esto además oxida a la superficie de los minerales sulfurados tales como pirrotita, marcasita y piritita por lo tanto inhibiendo la reacción entre el cianuro y éstas superficies.

2.- La preaeración en soluciones alcalinas concentradas en ausencia de cianuro. Esto sirve para el mismo propósito establecido en el punto No. 1. Sin embargo, las soluciones fuertemente alcalinas pueden atacar la superficie de la pirrotita formando un sulfuro alcalino o polisulfuro el cual eventualmente se descompone a tiosulfato y sulfato.

3.- Usando una solución preaerada en cianuración. Las soluciones con alto contenido de tiosulfato y sulfato, inhibe la reacción entre la pirrotita y el cianuro trayendo consigo una baja en el consumo de oxígeno por parte del mineral. Por lo tanto, hay más oxígeno disponible para la disolución del oro y de la plata además de un menor consumo de cianuro.

El uso de soluciones que contienen tiosulfato, sulfato etc., simplifica el control del pH debido a la acción amortiguadora de tales sales. Los tiosulfatos abajo de 30°C no tienen un efecto apreciable sobre el cianuro y la solución.

4.- Eliminando la preaeración de las soluciones. Tales soluciones, particularmente si la preaeración se ha llevado a cabo a pH bajos, se pueden contener sales ferrosas, si se usara en cianuración, reaccionaría con el cianuro formando ferrocianuros. Eliminando tales soluciones antes de la

cianuración se puede ahorrar cianuro.

5.- La alcalinidad durante la cianuración a pH bajos entre 9 y 10, favorece la disolución rápida y una máxima extracción del oro y de la plata. Sin embargo, esto conduce a la formación de ferrocianuro y posiblemente a la formación de ácido cianhídrico; y puede ser elevado el consumo de cianuro.

Quando el oro, en un mineral que contiene pirrotita, si es muy fino puede no ser necesario el uso de soluciones de cianuro que tiene tales valores de pH para obtener una rápida y máxima disolución del oro. La pérdida de cianuro en forma de ferricianuro y ácido cianhídrico se puede evitar en ese caso. La principal pérdida de cianuro en el caso anterior será debido a la formación de tiocianato.

6.- Aereación durante la cianuración. Con aereación moderada en soluciones de cianuro fuertemente alcalinas la pérdida de cianuro puede ser apreciable cuando se tratan minerales que contienen pirrotita. Prácticamente todo esto es debido a la formación de tiocianato. Con una aereación intensa bajo las mismas condiciones, la pérdida de cianuro como tiocianato se puede reducir a la mitad.

7.- El uso de sales de plomo. Las sales de plomo, tales como litargirio, nitrato de plomo etc., cuando se agregan a soluciones de cianuro de baja alcalinidad (pH de 10 a 9), acelera la disolución y reduce el consumo de cianuro, particularmente la pérdida de cianuro como tiocianato. La preaereación y la aereación intensa durante la cianuración se puede evitar cuando se usan sales de plomo junto con la cal de baja alcalinidad.

Las sales de plomo no producen daño en la cianuración cuando se usan en soluciones que contienen gran cantidad de

cal.

8.- El uso de otras sales metálicas. La adición de sales de cinc, y particularmente las sales de mercurio pueden mejorar los resultados de la cianuración; su función es probablemente análoga a las sales de plomo.

III.4.- EFFECTO DEL MANGANESO EN EL PROCESO DE CIANURACION.

Los minerales mangano-argentíferos, normalmente los valores de plata se encuentran en solución sólida ocluida en sales oxidadas de manganeso, las cuales se presentan en especies minerales tales como manganesita (MnO), picroita ($Mn(OH)_2$), manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), pirolusita (MnO_2), etc., y principalmente psilomelano hidratado amorfo el cual contiene varias impurezas como cobre, cobalto y bario.

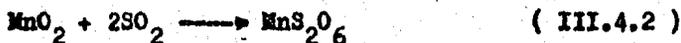
El psilomelano amorfo, probablemente presenta complejos coloidales semejantes a los que se presentan en relación con los minerales sedimentarios de hierro.

Debido principalmente a su ausencia cristalina los minerales mangano-argentíferos presentan serios problemas en su beneficio (31), recuperándose por el proceso llamado " Ditionato ". Normalmente estos minerales contienen plata nativa o como una especie mineral de ésta.

PROCESO DE DITIONATO CON UTILIZACION DE SO_2 .

El MnO_2 generalmente se encuentra de ésta manera el cual es insoluble en ácido sulfúrico diluido, pero cuando se reduce a MnO éste se disuelve para dar una solución de $MnSO_4$.

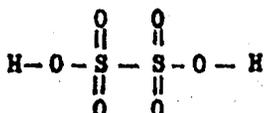
El ácido sulfuroso es el agente por medio del cual el MnO_2 pasa a convertirse en $MnSO_4$, para tal motivo se utiliza el SO_2 originando, además del sulfato antes mencionado, el tionato tal y como lo indican las siguientes reacciones;



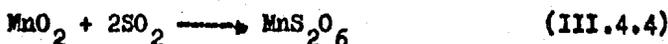
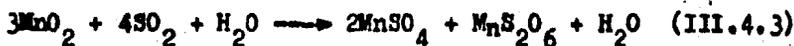
El ácido ditiónico o ácido hiposulfúrico ($H_2 S_2O_6$)

no es conocido en forma pura, pero si se conoce en disolución acuosa, siendo sus sales muy estables por oxidación de los sulfitos.

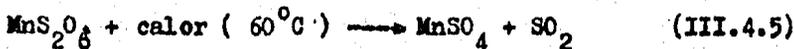
Acido ditiónico



La formación del ditionato de manganeso, obedece a una reacción de oxidación del manganeso y del azufre, pasando el primero de Mn(IV) a Mn(II) y el segundo de S(IV) a S(VI), y verificándose la siguiente reacción, misma que es violenta con el uso de dióxido de azufre de alta pureza (85%).



El ditionato de manganeso en solución, al ser calentado a 60°C pierde una molécula de dióxido de azufre, pasando el manganeso en forma de sulfato,



Generalmente los minerales mangano-argentíferos que presentan esta dificultad y cuyo propósito principal sea la recuperación del manganeso y/o plata, se aplica generalmente el proceso de ditionato, con el propósito de pasar el manganeso en forma de sulfato soluble a la solución. La cual

posteriormente se trata para obtener el manganeso. El residuo de la lixiviación con SO_2 se trata para la recuperación de la plata por algún proceso disponible tal como el de cianuración.

2a. PARTE.- EXPERIMENTACION

C A P I T U L O I

I.1.- MATERIAS PRIMAS.

- 1.- Oxido de calcio (CaO) reactivo analítico marca J.T. Baker.
- 2.- Acido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) grado reactivo analítico marca J.T. Baker.
- 3.- Nitrato de plata (AgNO_3) grado reactivo analítico marca J.T. Baker.
- 4.- Cianuro de sodio (NaCN) grado reactivo analítico marca J.T. Baker.
- 5.- Cloruro de sodio (NaCl) grado reactivo analítico marca J.T. Baker.
- 6.- Dioxido de azufre (SO_2) grado técnico.
- 7.- Yoduro de potasio (KI) grado reactivo analítico marca J.T. Baker.
- 8.- Fenolftaleína grado reactivo analítico marca J.T. Baker.

C A P I T U L O I I

II.1.- EQUIPO DE EXPERIMENTACION.

- 1.- Mallas marca U.S.
- 2.- Muestreador de cuchara con capacidad de aproximadamente 30 g.
- 3.- Quebradora de rodillos marca Denver de 12" x 8".
- 4.- Pulverizador de discos marca Mc Cool de 43.18" x 15.25" x 31.375".
- 5.- Molino de bolas para laboratorio sin marca (ver página 100).
- 6.- Muestreador automático marca Reich con capacidad de 1.5.kg.
- 7.- Tamizador automático (Ro-tap).
- 8.- Máquina de agitación de rodillos.
- 9.- Frascos de vidrio tipo reactivo con capacidad de 1 galón.
- 10.- Agitador automático (Caframo) con regulador de velocidad.

C A P I T U L O I I I .

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

III.1.- ESTUDIO MACROSCOPICO Y MICROSCOPICO.

La muestra en estudio consta de fragmentos de roca de diferente tamaño (desde 5 cm hasta unos cuantos mm), unos son de color café con partes rojizas y negras, otras son de color blanco con partes negras.

Realizándose un estudio macroscópico se observa que los fragmentos de roca de color café tienen una textura fanerítica de grano fino, están constituidos por fenocristales de cuarzo, feldespatos parcialmente alterados a minerales arcillosos. También contienen cristales eudíricos y anédricos diseminados de pirita, así como óxidos e hidróxidos de manganeso.

Los fragmentos de color blanco, están constituidos por cuarzo con abundantes drusas del mismo mineral e inclusiones de granos o cristales anédricos de pirita, algunos cristales de pirita se observan reemplazados ya sea parcial o totalmente por cristales de hematita. Contiene además partes diseminadas de óxidos e hidróxidos de manganeso.

Se preparó una briqueta de resina térmica para obtener una muestra del mineral en estudio y poderle realizar el estudio microscopio por reflexión, para tal efecto se utilizó mineral molido a - 100 mallas. En la briqueta se identificaron las siguientes especies minerales: galena, calcopirita, esfalerita, argentita y oro nativo además de las especies minerales antes mencionadas.

A continuación se proporciona un breve análisis de cada especie mineral antes determinada.

La hematita se encuentra en fragmentos liberados y algunas veces reemplazada en bordes y fracturas con fragmentos de pirita.

La galena se encuentra en escasos fragmentos liberada, algunos de ellos contienen intercrecimientos de argentita.

La calcopirita se encuentra en escasos fragmentos liberados en soluciones primarias de calcopirita.

La argentita se encuentra en escasas partículas liberadas cuyo tamaño máximo es de aproximadamente de 48.8 μ m y en partes oculta en fragmentos de pirita.

Se le realizó un estudio microscópico por transmisión detectándose calcita, la cual se observa como un producto de intemperismo alternada con fragmentos de feldespatos con un tamaño máximo de aproximadamente 10.1 μ m.

Los resultados se resumen junto con el análisis por difracción de rayos X en el cuadro No. III.1.

III.2.- ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Es necesario que se cumplan ciertas condiciones para que se pueda llevar a cabo la difracción de los rayos X que inciden sobre la muestra a analizar. En general se conocen tres condiciones las cuales se mencionan a continuación, además de una somera explicación de cada una de ellas:

a).- Ecuación de Bragg:

La ecuación de Bragg es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{III.2.1})$$

donde

n es un número entero así llamado orden de reflexión.

λ es la longitud de onda de los rayos X.

d es la distancia entre los planos atómicos paralelos entre sí más cercanos.

$\operatorname{sen} \theta$ es el ángulo de incidencia del rayo sobre el plano.

b).- Condición de la red recíproca:

Cada estructura cristalina está asociada con dos redes importantes: la red recíproca y la red cristalina.

La red recíproca se deriva directamente de la red cristalina de la siguiente manera:

A cada familia de planos reticulares ($h k l$) de la red cristalina se le hace corresponder un vector denominado \overline{ON}_{hkl} el cual es perpendicular a los planos ($h k l$) y cuyo módulo ON es igual a $\frac{1}{d_{hkl}}$ como se puede apreciar en la figura No. III.1.

Hay que hacer incipiente que la red cristalina es una realidad física, puesto que en cada punto de ella se encuentra un átomo del cristal, mientras que en la red recíproca ésta es solamente un modelo matemático que permite la interpreta-

ción de los diagramas de difracción.

c).- Esfera de Ewald.

Es una construcción geométrica que representa una generalización de la ley de Bragg.

Consideremos una prueba de difracción para una familia de planos (h k l). Sobre el cristal incide un haz monocromático formando un ángulo θ tal que cumpla la ley de Bragg en el primer orden ($n = 1$) y por lo tanto la ecuación No. III.2.1 se convierte en la siguiente expresión:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.2.2})$$

Ahora consideremos un haz difractado wA el cual forma un ángulo 2θ respecto al haz incidente wO tal y como se muestra en la figura No. III.1 y dando a cada vector \vec{wO} y \vec{wA} un módulo cuyo valor sea de $\frac{1}{\lambda}$ se puede demostrar que el vector \vec{S} es igual a \vec{OA} el cual se le llama vector de difracción y además pertenece a la red recíproca del cristal tal y como se demuestra a continuación:

Módulo del vector \vec{S} .

$$|\vec{S}| = \vec{OA} = 2 |\vec{OH}| = 2 \sin \theta |\vec{wO}| = 2 \sin \theta \frac{1}{\lambda} \quad (\text{III.2.3})$$

Aplicando la ecuación No. III.2.2 queda:

$$|\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (\text{III.2.4})$$

Dirección del vector \vec{S} .

Su dirección es perpendicular a la dirección del vector \vec{OH} y por lo tanto también lo es a la familia de planos reticulares (h k l).

Se puede llegar a la conclusión de que el vector S es un vector de la red recíproca, si es que existe un haz difractado en la dirección wA .

También se puede mostrar que para que exista un haz difractado es necesario que el vector S sea un vector de la red recíproca.

Lo antes mencionado se puede observar claramente en la figura No. III.2 llamada construcción de Ewald (33) o esfera de Ewald. Los puntos que se encuentran a la derecha de la esfera pertenecen a la red recíproca del cristal ubicado en w .

La esfera de Ewald está centrada en w , tiene un radio $\frac{1}{\lambda}$ y pasa por el punto C de la red recíproca. Se puede decir que si la esfera de Ewald pasa por otro punto A de la red recíproca habrá un haz difractado en la dirección wA .

d).- Factor de estructura.

Todos los planos con índices ($h k l$) de paridad mixta no se " ven " en el diagrama de difracción.

En un diagrama de difracción de un cristal cúbico de caras centradas no se " ven " los planos ($00l$) en el primer orden ($n = 1$).

En la expresión del factor de estructura interviene la diferencia del camino recorrido entre dos átomos por el haz incidente (33).

La diferencia del camino recorrido entre dos átomos por un haz incidente es igual a:

$$\delta = \lambda \left(\frac{x}{a} h + \frac{y}{b} k + \frac{z}{c} l \right) \quad (\text{III.2.5})$$

en donde

$\frac{x}{a}$, $\frac{y}{b}$, $\frac{z}{c}$ son las coordenadas de uno de los átomos que se toma como referencia en el sistema (a, b, c) tal y como se muestra en la figura No. III.3, λ es la longitud de onda del haz incidente, S es la distancia entre los dos átomos (w y w') tomados como referencia y h, k, l son los índices de Miller del plano H, K, L.

A partir de la ecuación No. III.2.5 se pueden observar dos aspectos importantes:

1o.- Cuando $\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l = n$ lo cual implica que:

$$S = n\lambda \quad (\text{III.2.6})$$

y por lo tanto existe un proceso de difracción para los átomos considerados.

2o.- Si se considera que $\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l = \frac{2n+1}{2}$ implica que:

$$S = \left(\frac{2n+1}{2} \right) \lambda \quad (\text{III.2.7})$$

lo que implica que hay extinción debido a que las ondas difractadas por los átomos están en oposición de fase.

Lo anterior se puede generalizar para un cristal real formado por r átomos propios de la celda elemental, para lo cual se utiliza la ecuación de una onda electromagnética como se indica a continuación:

$$Y = Ae^{2\pi i \nu t} \quad (\text{III.2.8})$$

donde:

A es la amplitud de la onda electromagnética

ν es la frecuencia

i es número imaginario ($\sqrt{-1}$)

t es el tiempo y

Y es la intensidad de la onda electromagnética.

La solución más general de la ecuación No. III.2.8 es la siguiente (34):

$$A (\cos 2\pi\nu t + i \operatorname{sen} 2\pi\nu t) \quad (\text{III.2.9})$$

y para la misma onda difractada por los átomos propios de la celda elemental se tiene:

$$Y' = F_{hkl} A_0 e^{2\pi i \nu t} \quad (\text{III.2.10})$$

de la cual se deriva el factor de estructura F_{hkl} el cual es igual a:

$$F_{hkl} = \sum_r F_r e^{-2\pi i \left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l \right)} \quad (\text{III.2.11})$$

en donde

\sum_r es la sumatoria de los r átomos propios de la celda

F_r es el factor de difusión atómico del átomo r en el sistema (a, b, c).

Hay que tomar en cuenta que:

1o.- La intensidad incidente es $I = K A^2$

2o.- La intensidad refractada es:

$$I' = K \left| F_{hkl} \right|^2 A^2 \quad (\text{III.2.12})$$

lo que indica que la intensidad del haz difractado es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura.

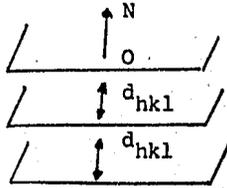


Figura No. III.1. Representación de la familia de planos reticulares (h k l) con el vector perpendicular ON_{hkl} .

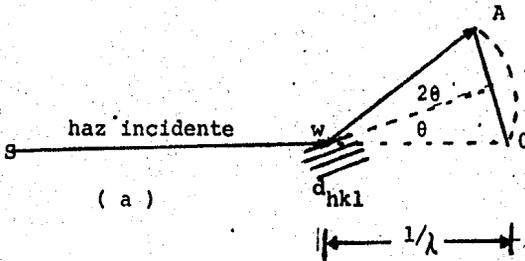


Figura No. III.2. Construcción de Ewald (a).

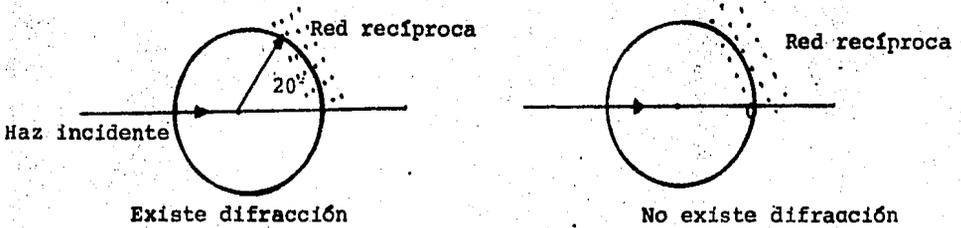


Figura No. III.2 Esfera de Ewald (b).

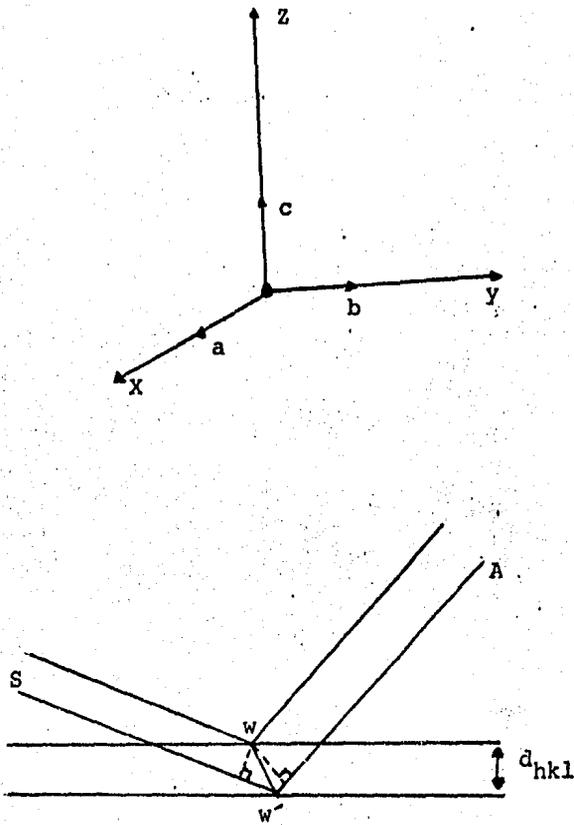


Figura No. III.3. Representación del sistema de coordenadas a, b, c y la ubicación de los átomos w y w' .

Los resultados del estudio por difracción de rayos X se muestran en el cuadro No. III.1 junto con el resumen del análisis macroscópico y microscópico.

Cuadro No. III.1. Proporción estimada de los elementos minerales detectados por el método de análisis por difracción de rayos X, análisis macroscópico y microscópico.

Proporción estimada	Especie mineral
Mayor	Guarzo
Menor	Feldespatos, óxidos e hidróxidos de Mn.
Pequeña	Hematita, pirita, galena, calcopirita, esfalerita, calcita y minerales arcillosos
Huellas	Argentita y oro nativo

III.3.- ANALISIS CUALITATIVO ESPECTROGRAFICO.

Existen tres clases de espectros de emisión; espectros continuos, espectros de banda y espectros de líneas.

Los espectros continuos son emitidos por sólidos incandescentes y están caracterizados por la ausencia de cualquier tipo de líneas francamente definidas. Los espectros de banda se originan por moléculas excitadas. Los espectros lineales consisten de líneas bien definidas, por lo general amplia y en apariencia irregularmente espaciadas. Estos tipos son característicos de átomos o iones que han sido excitados y están emitiendo su energía extra bajo la forma de luz de longitudes de onda definidas.

La intensidad de una línea espectral depende principalmente de la energía de "salto" requerida o de estarse llevando a cabo la transición. La autoabsorción es originada por la reabsorción de la energía por los iones gaseosos fríos en las regiones externas de la fuente. Cuando se emplean fuentes de alta energía, los átomos pueden ionizarse por la pérdida de uno o más electrones. El espectro del ión ionizado es completamente diferente de aquel de un átomo neutral, de hecho, el espectro de un sólo ión ionizado tendrá un gran parecido a aquel del átomo neutral de número atómico inmediato inferior.

El método que se utilizó fue el de arco de corriente directa. El arco fue producido a una distancia de 5 mm para resultados reproducibles, la separación de los electrodos debe ser cuidadosamente controlada a lo mismo que el potencial y la corriente.

La muestra generalmente se coloca en un pequeño cráter en un electrodo de carbón o grafito. En tal caso, el electrodo superior es otro electrodo de carbón o grafito raspado

hasta obtenerse una punta aguda por medio de un sacapuntas o por una herramienta de raspado especial.

El electrodo inferior generalmente hace el papel de electrodo positivo. Se inicia el arco haciendo que se toquen los dos electrodos y luego separándolos.

Los elementos presentes en una muestra pueden determinarse (cualitativamente) comparando el espectro del desconocido con el de las muestras puras de los elementos, o bien midiendo las longitudes de onda de las líneas y revisando los elementos correspondientes en las tablas. Si sólo se están buscando ciertos elementos, el espectro de éste se puede tomar en una película junto con el espectro del desconocido. Entonces es fácil comparar las líneas de la muestra desconocida con las líneas de la muestra patrón. Por lo general se considera suficiente prueba que un elemento esté presente en un desconocido si tres o más líneas sensibles del elemento en cuestión pueden identificarse definitivamente en el espectro de la muestra.

La composición química elemental de la muestra, obtenida por la técnica antes mencionada, se reporta en el cuadro No. III .2

Cuadro No. III.2. Elementos determinados por espectrografía de emisión.	
Proporción estimada	Elemento
Mayor del 10%	Si
Entre 1.0 y 10%	Al, Fe, Mn
Entre 0.1 y 1.0%	Ca, Mg, Pb, Cu
Entre 0.01 y 0.1%	Ti, Ba, Ag, CO ₃
Menor de 0.01%	Cr.

III.4.- ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO.

Los elementos de interés económico y aquellos considerados de importancia fueron analizados por técnicas específicas para cada uno de ellos, aprovechando las diferentes propiedades que presentan éstos.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla No. III.1.

Elemento	Cantidad
Au	6.0 g/t
Ag	712.0 g/t
Cu	0.024%
Pb	0.084%
Zn	0.112%
Fe	2.08%
S	0.475%
Mn	2.320%
Densidad (g/cm ³)	2.68

III.5.- DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD MAXIMA DE LA CAL UTILIZADA EN LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LIXIVIACION CON CIANURO.

Esta prueba se efectuó con el fin de conocer el porcentaje de cal utilizada que se disuelve en agua, y así saber que cantidades reales de CaO efectiva que se agrega en cada determinación de los parámetros de lixiviación.

PROCEDIMIENTO:

La cal que se utiliza para este fin (ver página 72) se desgrumó pasándola por la malla No. 65, la cual se almacena en un frasco cerrado para evitar el contacto excesivo con el aire atmosférico y así su hidratación. Esta cal es la que se utiliza para las determinaciones posteriores.

El método utilizado para el objetivo antes mencionado es el llamado " azucar " en el cual no afectan los carbonatos, debido a que la sacarosa forma compuestos más solubles (sacaratos) tal y como se explica a continuación:

Quando una solución de sacarosa se trata con hidróxidos metálicos en condiciones adecuadas, se forma una turbidez coloidal gris o precipitados escamosos. Estos son compuestos de sacarosa y los hidróxidos del metal, por ejemplo un mol de sacarosa con un mol de hidróxido de calcio se puede expresar por la fórmula $C_{12}H_{22}Ca(OH)_2$, $C_{12}H_{20}O_{11} \cdot CaO$ y $C_{12}H_{20}O_{11} Ca$ (35).

Estos tipos de fórmulas que se encuentran en la literatura no expresan el contenido real de agua debido a la naturaleza coloidal de los compuestos formados.

Los sacaratos de calcio son muy solubles, excepto el sacarato tricálcico, en consecuencia la cal presenta una solubilidad mayor en soluciones de azúcar que en agua, tal y como se muestra en la tabla No. III.2.

De la cal en prueba se pesan dos gramos a - 65 mallas y se colocan en un frasco de vidrio tipo reactivo (ver página 72) en el cual se pusieron previamente cinco gramos de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{12}$, (azúcar o piloncillo) además de agua destilada, se agitó fuertemente para evitar la formación de grumos durante 10 minutos. Se tapó el frasco y se llevó a una agitación continua en rodillos por medio de una máquina de agitación durante 24 h y a una velocidad de 28 r.p.m.

Al término del lapso de agitación se filtró la solución tomándose una alícuota de 25 ml de ésta y analizándose por CaO, la determinación del porcentaje de CaO se realiza por medio de la adición de ácido oxálico a la solución con cal, es decir por un método volumétrico (ver página No. 92).

Una vez determinada la solubilidad máxima de la cal, las cantidades añadidas en cada determinación se calculan en base a ésta.

Tabla No. III.2. Solubilidad de CaO en soluciones acuosas de sacarosa a 12°C, 45°C y una atmósfera de presión.

g de sacarosa per 100 g de solución	g de CaO en 100 g de solución	
	12°C	45°C
0	0.137	0.122
5	0.750	0.410
10	2.02	1.040
20	5.05	3.180
29.2	8.50	-
30.0	8.40	5.900
40.0	7.30	9.225
42.5		
50.0		
60.0		

Las soluciones arriba de los valores de solubilidad máxima, están en equilibrio con el Ca(OH)_2 . Las soluciones más allá de éstos valores están en equilibrio con el sacaro- to sólido.

III.6.- PREPARACION DE LA MUESTRA.

Se recibieron aproximadamente 50 kg de mineral auro-argentífero procedente de la mina " El Aguaje ", Guanaceví Dgo. con un tamaño de partícula de $- 1/4"$. El mineral fue homogeneizado y cuarteado por el método llamado " Coneo " hasta obtener una muestra representativa de aproximadamente 25 kg necesarios para las pruebas metalúrgicas de lixiviación.

Esta muestra representativa se pasó sólo por la malla No. 14, el mineral a + 14 mallas se llevó a una quebradora de rodillos hasta que todo el mineral quedó a - 14 mallas.

El mineral a - 14 mallas se sometió a una segunda homogeneización y muestreo (en este caso por el método llamado " Paleo ").

La diferencia entre el muestreo por Coneo y el muestreo por Paleo está en la magnitud de la muestra y utensilios utilizados para llevar a cabo el muestreo.

El muestreo por cuarteo llamado Coneo - llamado así porque se forma un cono con la muestra - consiste en formar con el mineral homogeneizado un cono y dividirlo en cuatro partes iguales (Figura No. III.5). Las partes opuestas se unen, formándose así dos porciones una de las cuales se desecha y se sigue trabajando con la restante. Este procedimiento se repite hasta obtener aproximadamente 25 kg de muestra final. Las palas utilizadas tiene una capacidad de aproximadamente 5 kg.

El muestreo por Paleo consiste en amontonar la muestra que proviene del muestreo anterior (muestreo por " Coneo ") e ir tomando pequeñas porciones alrededor formado, hasta que el peso de la muestra recogida sea de aproximadamente de 1 kg. Las palas que se utilizan para éste fin se muestran en la fi

gura No. III.6.

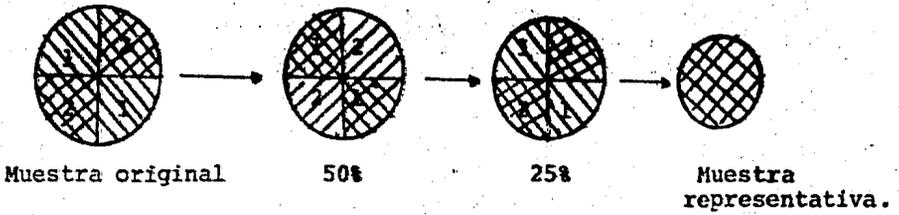


Figura No. III.5. Representación gráfica del muestreo por " Coneo ".

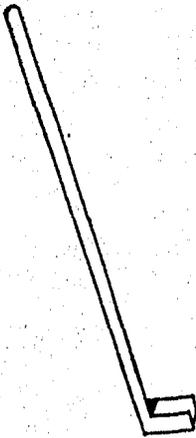


Figura No. III.6. Pala utilizada para realizar el muestreo por " Paleo ".

III.7.- DETERMINACION DEL CONSUMO PROBABLE DE CAL DEL MINERAL FRESCO.

Esta determinación consiste en estimar la cantidad de cal consumida debido a la presencia de elementos afines al calcio, con objeto de obtener un pH cercano a 12; lo cual evita la hidrólisis del cianuro una vez que se ha agregado éste.

La prueba se llevó a cabo en frascos de vidrio tipo reactivo (capacidad de 1 galón) dentro de los cuales se preparó una pulpa con una dilución de 3 : 1 (300 ml. de agua destilada con 100 g de mineral molido de - 14 mallas hasta - 100 mallas en un pulverizador). La adición de cal se varió de la siguiente manera; (Tabla No. III.3) tomando en cuenta el resultado de la prueba No. III.5 de la determinación de la solubilidad máxima de la cal tal y como se indica a continuación:

Tabla No. III.3. Variación de la cantidad de cal en la determinación del consumo probable de cal del mineral fresco.						
Frasco	1	2	3	4	5	6
CaO kg/t (100%)	7.5	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
CaO kg/t (70%)	10.71	14.28	21.42	28.57	35.71	42.85

El tiempo de reacción y la velocidad de agitación en rédillos fue de 24 h y 28 r.p.m. respectivamente.

El consumo probable de cal se determinó por un método volumétrico basado en la precipitación del oxalato de calcio (CaH_2O_2) por medio de la adición de ácido oxálico a 25 ml de la solución utilizando como indicador fenolftaleína. El

punto final de la titulación se observó en la aparición de la primera turbidez blanca de la solución.

El consumo probable de cal fue aquella cantidad que dió como resultado un 0.10% de CaO en solución por la siguiente razón:

La cal una vez que se encuentra en solución se hidrata de la siguiente manera:



y teniendo fija la concentración de CaO, la cual es igual a 0.10% además de la dilución de la pulpa (3:1) se tienen las siguientes relaciones:

Molaridad de la solución (M).

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litro de disolvente}} \quad ; \quad \text{moles} = \frac{\text{masa}}{\text{peso molecular}}$$

$$\text{p.m. de Ca(OH)}_2 = 74 \text{ g}$$

Sabiendo que:	g Ca(OH) ₂	ml de disolvente	
	0.1	100	x = 0.3 g Ca(OH) ₂
	x	300	

por lo tanto

g de Ca(OH) ₂	ml de disolvente	
0.3	300	x = 1.0 g de Ca(OH) ₂ por litro de solución.
x	1000	

entonces la molaridad de la solución es:

$$M = 1.0 \frac{\text{g Ca(OH)}_2}{\text{litro de sol'n}} \times \frac{1 \text{ mol de Ca(OH)}_2}{74 \text{ g de Ca(OH)}_2} = 0.013513 \text{ Molar}$$

Conociendo la siguiente relación de pH se tiene:

$$\text{pH} = 14 + \log C_o. \quad (\text{III.7.2})$$

donde C_o es la concentración de la solución en molaridad y sustituyendo el valor encontrado de molaridad en la ecuación No. III.7.2. se tiene:

$$\text{pH} = 14 + \log (0.013513) = 12.3 \text{ pH}$$

El valor de pH encontrado anteriormente satisface la al calinidad deseada para el proceso de cianuración.

La solución de ácido oxálico se preparó de tal manera que un mililitro gastado de éste ácido correspondiera a 0.01% de CaO presente en la solución tomando 25 ml de parte alícuota tal y como lo indican los siguientes cálculos:

De acuerdo a lo antes mencionado, lo que se necesita saber es la normalidad a la cual hay que preparar la solución para que exista una relación de volumen gastado a % de CaO presente en la solución; por lo tanto, se puede seguir el siguiente procedimiento:

Sabiendo que:

$$\% \text{ CaO} = \frac{V_a \times N_a \times \text{meq}_c}{\text{p.a.}} \times 100 \quad (\text{III.7.3})$$

donde

V_a es el volumen del ácido oxálico (1 ml).

N_a es la normalidad del ácido oxálico (incógnita).

meq_c es el miliequivalente de la cal según la reacción de valoración que sucede, lo cual es la siguiente:



por lo tanto el miliequivalente de CaO es 0.028; lo cual es igual a su peso molecular dividido entre 2000.

% CaO es el porcentaje de CaO presente en la solución (0.01%), y p.a. es la parte alícuota (25 ml).

Despejando la normalidad de la ecuación No. III.7.3 queda:

$$N_a = \frac{\text{p.a.} \times \% \text{CaO}}{V_a \times \text{meq}_c \times 100} \quad (\text{III.7.5})$$

y sustituyendo los valores fijados anteriormente se tiene:

$$N_a = \frac{25 \text{ ml} \times 0.01 \text{ g/l}}{1 \text{ ml} \times 0.028 \text{ g/meq} \times 100 \text{ g}} = 0.08928 \text{ N.}$$

Sabiendo que una solución 1 N de ácido oxálico contiene 63 g/l (P.M. del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entre 2) se tiene:

$$\begin{array}{l} 63 \text{ g} \text{ -----} \rightarrow 1 \text{ N} \\ x \text{ -----} \rightarrow 0.08928 \text{ N} \end{array} \quad x = 5.625 \text{ g de ácido oxálico diluidos en un litro de agua destilada.}$$

En base al cálculo anterior, se deben de pesar exactamente 5.625 g de ácido oxálico y disolverlos, en un matraz aforado de 1 litro, con agua destilada para tener la solución con la normalidad buscada.

III.8.- DETERMINACION DE LA MOLIENDA OPTIMA DEL MINERAL FRESCO.

Esta determinación se realizó con el objeto de saber cual tamaño de partícula respondía mejor al proceso de lixiviación para tener un mayor grado de liberación y mayores recuperaciones.

La lixiviación se llevó a cabo en los mismos frascos de la prueba No. III.7 dentro de los cuales se preparó una pulpa cuya dilución fue de 3:1 (282 ml de agua destilada + 18 ml de NaCN al 5% correspondiendo a un 0.3% de NaCN y 100 g de mineral molido desde la malla - 14 hasta la malla en prueba en pulverizador y/o mortero de ágata) adicionando además la cantidad de CaO (grado reactivo analítico) determinada por la prueba No. III.7. Se investigaron los siguientes tamaños de partículas tal y como se muestra a continuación en la tabla No. III.4.

Tabla No. III.4. Variación del tamaño de partícula en la determinación de la molienda óptima.				
Frasco	1	2	3	4
Malla (U.S.)	40	50	100	140
Tamaño de partí cula (μ m)	417	295	147	104

La velocidad de agitación fue de 28 r.p.m. y el tiempo de lixiviación dependió si hubo o no consumo de NaCN por lo que se siguió el procedimiento que a continuación se indica;

Se analizaron las soluciones de los frascos por NaCN y CaO consumido cada 24 h e igualando la cantidad consumida y el volumen extraído para mantener las concentraciones iniciales constantes hasta que no se apreció un consumo sensible

de NaCN. Las determinaciones de Au y Ag se realizaron en el residuo de lixiviación por el método de copelación (36).

El cianuro de sodio se analizó por el método volumétrico (37) basado en la precipitación del AgI utilizando el AgNO_3 (grado reactivo analítico) y el KI como indicador (al 5%), tal y como lo indica la siguiente reacción:



Cuando hay un ligero exceso de CN^- se forma el precipitado $\text{Ag}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ y al añadir el I^- se forma el AgI el cual es más insoluble que el anterior y por lo tanto más detectable, produciéndose además el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

El CaO se analizó de la misma manera como se efectuó en la prueba No. III.7.

La solución de AgNO_3 se preparó de tal manera que 1 ml de AgNO_3 consumido correspondiera a 0.01% de NaCN presente en la solución, tomando una parte alícuota de 25 ml de la solución, tal y como se indica a continuación:

Sabiendo que:

$$\% \text{NaCN} = \frac{V_p \times N_p \times \text{meq}_n}{p.a} \times 100 \quad (\text{III.8.2})$$

donde

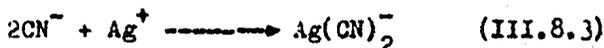
$\% \text{NaCN}$ es el porcentaje de NaCN presente en la solución (0.01%).

V_p es el volumen de AgNO_3 (1 ml)

N_p es la normalidad del AgNO_3 (incógnita)

p.a. es la parte alícuota (25 ml)

meq_n es el miliequivalente del NaCN según la reacción siguiente:



por lo tanto el miliequivalente del NaCN es 0.098 (dos veces el P.M. del NaCN dividido entre 1000).

Despejando la normalidad de la solución a partir de la ecuación No. III.8.2 se obtiene:

$$N_p = \frac{\% \text{NaCN} \times \text{p.a.}}{V_p \times \text{meq}_n \times 100} \quad (\text{III.8.4})$$

y sustituyendo los valores anteriores queda:

$$N_p = \frac{0.01 \text{ g/100g} \times 25 \text{ ml}}{1 \text{ ml} \times 0.098 \text{ g/meq} \times 100 \text{ g}} = 0.02551 \text{ N}$$

sabiendo que una solución 1 N de AgNO₃ contiene 170 g/l de solución se obtiene la siguiente relación:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ N} \longrightarrow 170 \text{ g/l AgNO}_3 \\ 0.02551 \longrightarrow x \end{array} \quad x = 4.3367 \text{ g de AgNO}_3 \text{ por litro de solución.}$$

Por lo tanto hay que pesar exactamente 4.3367 g de AgNO₃ y diluirlo en un litro de agua destilada en un matraz aforado para que de ésta manera se obtenga la normalidad buscada y por ende satisfacer la correspondencia que se pretende.

Debido a que el AgNO₃ no es un patrón primario, hay que verificar la normalidad de ésta solución, lo cual se lo-

gra con el NaCl puro utilizando como indicador K_2CrO_4 .

Determinada la molienda idónea las subsecuentes molien-
das se realizaron en un molino de bolas de 19.6 cm x 19.2 cm
con un tiempo de molienda de 29 minutos (38) y una dilución
de pulpa de 1:0.7 (1 kg de mineral a - 14 mallas y 700 ml
de agua de la llave), con una velocidad de 74 r.p.m. El
gradiente de bolas del molino utilizado se da en el cuadro
No. III.3.

Una vez secado y desgrumado el mineral, éste pasa a un
muestreador automático marca Reich para obtener porciones de
aproximadamente 125 g.

Cuadro No. III.3. Gradiente de bolas del molino de
laboratorio.

Tamaño	peso		No. de bolas
Ø cm	kg	%	
3.175	4.003	33.00	31
2.858	2.934	24.18	31
2.540	2.067	17.04	31
2.223	1.388	11.04	31
1.905	0.870	7.17	31
1.588	0.870	7.17	41
total	12.132	100.00	204

III.9.- DETERMINACION DEL ALCALI PROTECTOR DEL MINERAL FRESCO.

Esta determinación se realizó con el objeto de determinar la cantidad de CaO necesaria para impedir la hidrólisis del NaCN, además de neutralizar los constituyentes ácidos del mineral lo cual se logra a un pH cercano a 12.

Esta prueba se realizó de la misma forma que en la prueba No. III.8 adicionando la cantidad de mineral molido al tamaño determinado por la prueba No. III.8, la cantidad necesaria de NaCN al 5% en peso para tener una concentración de 0.3% y el agua necesaria para tener una pulpa de dilución 3:1 (282 ml de agua destilada + 18 ml de NaCN al 5% y 100 g de mineral). Se agregó además la cantidad de cal calculada a partir de los resultados de la prueba No. III.7 tal y como se indica a continuación:

Conociendo la relación de %CaO a kg de CaO por tonelada de mineral tenemos los siguientes cálculos:

Frasco No. 1

kg CaO/t	% CaO en solución	
10.71	0.101	x = 2.12 kg/t
x	0.02	

Frasco No. 2.

10.71	0.101	x = 4.24 kg/t
x	0.04	

Frasco No. 3

10.71	0.101	x = 6.36 kg/t
x	0.06	

Frasco No. 4.

kg CaO/t		% CaO en solución	
10.71	----->	0.101	x = 8.48 kg/t
x	----->	0.08	

Frasco No. 5.

10.71	----->	0.101	x = 10.6 kg/t
x	----->	0.10	

Frasco No. 6.

10.71	----->	0.101	x = 12.78 kg/t
x	----->	0.12	

En la tabla No. III.4 se dan las cantidades de CaO que se agregaron además del porcentaje de CaO que representan cada una de ellas una vez que se encuentran en solución.

Tabla No. III.4. Variación de la cantidad de CaO en la determinación del álcali protector del mineral fresco.

Frasco No.	1	2	3	4	5	6
CaO kg/t	2.12	4.24	6.36	8.48	10.6	12.78
% CaO en solución.	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.12

El tiempo de lixiviación y la velocidad de agitación fueron los mismos que para la prueba No. III.8 siguiendo el mismo método para el análisis y reposición del NaCN y CaO como se hizo en las pruebas anteriores (III.7 y III.8), de ésta forma se mantuvieron constantes éstos valores durante el lapso que duró la prueba (análisis cada 24 h hasta

que no se observó un consumo apreciable de NaCN).

Después de que no se observó consumo apreciable de NaCN el residuo de cianuración se filtró, lavó con agua de la llave por dos veces y se secó para su posterior análisis de Au y Ag por copelación, de ésta manera se obtuvieron las extracciones de éstos metales por diferencia de la ley de cabeza del mineral, tal y como lo indica la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Extracción} = \frac{L_c - L_r}{L_c} \times 100 \quad (\text{III.9.1})$$

donde

L_c es la ley de cabeza del mineral ya sea del oro o plata según sea el caso.

L_r es la ley del residuo de lixiviación con cianuro ya sea de Au o Ag según sea el caso.

III.10.- LIXIVIACION CON SO₂ DEL MINERAL FRASCO.

Debido a que las pruebas anteriores muestran resultados poco satisfactorios (ver los resultados de las pruebas No. III.8 y III.9 en las páginas No. 119 y 125 respectivamente) por lo que respecta a las extracciones de Ag principalmente, no se creyó conveniente el seguir con la determinación de los parámetros de lixiviación, por lo que se optó investigar nuevamente los parámetros antes mencionados (excepto el de molienda) y continuar con la obtención de los restantes; pero ya con una previa lixiviación con SO₂ con objeto de obtener mayores extracciones de Ag por medio de la eliminación del manganeso y del hierro (éste último no es perjudicial pero se elimina junto con el Mn al efectuarle la lixiviación con SO₂ al mineral fresco).

La lixiviación con SO₂ se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se colocó en un vaso de precipitados de 4 litros de capacidad una pulpa cuya dilución fue de 3:1 (3 litros de agua de la llave + 1 kg de mineral molido de - 14 mallas hasta el tamaño determinado por la prueba No. III.8 en molino de bolas), lo cual se mantuvo en una agitación continua por medio de una propela de acero inoxidable a una velocidad de 150 r.p.m.

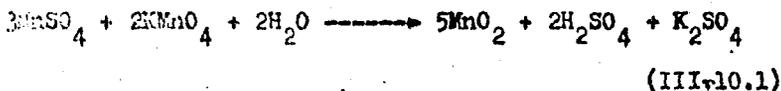
La cantidad de SO₂ burbujead a la solución se varió corriendo por lo tanto tres pruebas cuyas cantidades de SO₂ fueron las que se dan en la tabla No. III.5.

Esto se hizo con el objeto de saber con que cantidad de SO₂ se logran mayores disoluciones de Mn, y por ende el residuo contendrá menor cantidad de éste elemento para que de ésta manera no tenga un efecto detrimento sobre la disolución de la plata principalmente.

Tabla No. III.5. Variación del volumen de SO₂ para la determinación de la máxima cantidad de Mn disuelto.

Prueba	1	2	3
Tiempo (min.)	30	60	120
litros de SO ₂ .	20.91	41.82	62.73
Cantidad este- quiométrica de SO ₂ .	1	2	3

La pulpa ya lixiviada se filtra y el residuo se lava dos veces con agua de la llave, analizándose las soluciones por el contenido de Mn por un método permanganométrico cuya reacción principal es la siguiente:



El residuo de lixiviación con SO₂ se seca en una estufa a aproximadamente 120°C y se desgruma pasándose después al muestreador automático marca Reich.

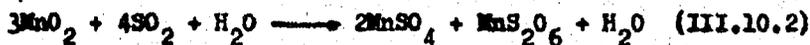
Los cálculos de la lixiviación con SO₂ se dan a continuación:

CALCULOS.

Manganeso.

% de Mn en el mineral = 2.32

Reacción:



gravimétrico:

$$Pg = \frac{\text{MnO}_2}{\text{Mn}} = \frac{55 + 32}{55} = 1.58 \frac{\text{g de MnO}_2}{\text{g de Mn}}$$

Carga = 1 kg de mineral.

Por lo tanto la cantidad de manganeso es:

$$23.32 \frac{\text{g de Mn}}{\text{kg de mineral}}$$

y multiplicándolo por el factor gravimétrico obtenemos:

$$23.32 \frac{\text{g de Mn}}{\text{kg de mineral}} \times 1.58 \frac{\text{g de MnO}_2}{\text{g de Mn}} = 36.656 \frac{\text{g de MnO}_2}{\text{kg de mineral}}$$

Según la ecuación No. III.10.2 tenemos la siguiente relación:

$$\frac{4 \text{ SO}_2}{3 \text{ MnO}_2} = \frac{4 (32 + 32)}{3 (55 + 32)} = 0.98 \text{ g de SO}_2 / \text{g de MnO}_2$$

y por lo tanto tenemos:

$$36.656 \frac{\text{g de MnO}_2}{\text{kg de mineral}} \times 0.98 \frac{\text{g de SO}_2}{\text{g de MnO}_2} = 35.92 \frac{\text{g de SO}_2}{\text{kg de mineral}}$$

Sabiendo que un mol de SO_2 en condiciones normales equivale a 22.4 l y conociendo el número de moles que existen en la cantidad de manganeso que contiene 1 kg de mineral tenemos lo siguiente:

$$\text{No. de moles} = \frac{\text{masa}}{\text{peso molecular}} = \frac{35.92}{64} = 0.561 \text{ moles de } \text{SO}_2$$

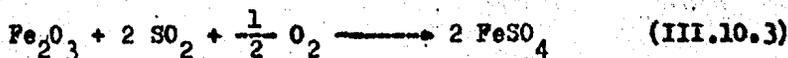
por lo tanto:

$$\frac{1 \text{ de SO}_2}{\text{kg de mineral}} = \frac{0.561 \text{ moles de SO}_2 \times 22.4 \text{ l de SO}_2}{1 \text{ mol de SO}_2} = 12.56 \frac{\text{l de SO}_2}{\text{kg de mineral}}$$

Hierro.

% de hierro en el mineral = 2.08

Reacción:



Factor gravimétrico:

$$Fg = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ Fe}} = \frac{2 (55.847) + 3 (16)}{2 (55.847)} = 1.429 \frac{\text{g de FeSO}_4}{\text{g de Fe}}$$

Carga = 1 kg de mineral.

Por lo tanto la cantidad de hierro es:

$$20.8 \frac{\text{g de Fe}}{\text{kg de mineral}}$$

y multiplicándolo por el factor gravimétrico obtenemos:

$$1.429 \frac{\text{g de Fe}_2\text{O}_3}{\text{g de Fe}} \times 20.8 \frac{\text{g de Fe}}{\text{kg de mineral}} = 29.73 \frac{\text{g de Fe}_2\text{O}_3}{\text{kg de mineral}}$$

Según la ecuación No. III.10.3 tenemos la siguiente relación:

$$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{SO}_2} = \frac{159.694}{128} = 1.247 \frac{\text{g de Fe}_2\text{O}_3}{\text{g de SO}_2} = 0.8019 \frac{\text{g de SO}_2}{\text{g de Fe}_2\text{O}_3}$$

por lo tanto:

Sabiendo que 1 mol de SO_2 en condiciones normales de temperatura y presión equivale a 22.4 l de SO_2 y conociendo el número de moles que existen en la cantidad de hierro que contiene 1 kg de mineral tenemos:

$$\text{No. de moles} = \frac{\text{masa}}{\text{peso molecular}} = \frac{23.84}{64} = 0.3725 \text{ moles de SO}_2$$

por lo tanto:

$$\begin{aligned} \frac{\text{l de SO}_2}{\text{kg de mineral}} &= \frac{0.3725 \text{ moles de SO}_2 \times 22.4 \text{ l de SO}_2}{1 \text{ mol de SO}_2} \\ &= 8.344 \frac{\text{l de SO}_2}{\text{kg de mineral}}. \end{aligned}$$

Cálculo total de SO_2 .

$$\text{Cantidad total de SO}_2 = (1 \text{ de SO}_2)_{\text{Fe}} + (1 \text{ de SO}_2)_{\text{Mn}} \quad (\text{III.10.4})$$

y sustituyendo los valores encontrados de SO_2 del Fe y Mn en la ecuación No. III.10.4.

$$\begin{aligned} \text{Cantidad total de SO}_2 &= (8.344 + 12.5664) \frac{\text{l de SO}_2}{\text{kg de mineral}} \\ &= 20.9104 \frac{\text{l de SO}_2}{\text{kg de mineral}} \end{aligned}$$

Sabiendo que al 100% de abertura del rotámetro del tanque de SO_2 indica un flujo de 2.314 l de SO_2 por minuto, se tiene la siguiente relación:

$$20.9104 \frac{\text{l de SO}_2}{\text{kg de mineral}} \div 2.143 \frac{\text{l de SO}_2}{\text{l minuto}} = 9.75 \frac{\text{minutos}}{\text{kg de mineral.}}$$

Lo anterior nos indica que para tener la cantidad estequiométrica de SO_2 necesaria para reaccionar con el hierro y con el manganeso, se tiene que burbujear SO_2 a la solución durante aproximadamente 10 minutos por cada kg de mineral al 100% del rotámetro.

III.11.- DETERMINACION DEL CONSUMO PROBABLE DE CAL DEL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂.

Esta prueba se llevó a cabo de la misma manera que en la prueba No. III.7, sólo que en éste caso se utilizó mineral proveniente de la prueba No. III.10.

III.12.- DETERMINACION DEL ALCALI PROTECTOR DEL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂.

Esta prueba se realizó de la misma manera que en la prueba No. III.9, sólo que en éste caso se utilizó mineral proveniente de la prueba No. III.10. Además de las cantidades de CaO calculada a partir de los resultados de la prueba No. III.11, tal y como se indica a continuación:

Frasco No. 1.

kg de CaO/t	% CaO en solución	
10.71 ----->	0.134	x = 1.598 kg $\frac{\text{CaO}}{\text{t}}$
x ----->	0.02	

Frasco No. 2.

10.71 ----->	0.134	x = 3.196 kg $\frac{\text{CaO}}{\text{t}}$
x ----->	0.04	

Frasco No. 3.

10.71 ----->	0.134	x = 4.794 kg $\frac{\text{CaO}}{\text{t}}$
x ----->	0.06	

Frasco No. 4.

10.71 ----->	0.134	x = 6.392 Kg $\frac{\text{CaO}}{\text{t}}$
x ----->	0.08	

Frasco No. 5.

$$\begin{array}{l} 10.71 \longrightarrow 0.134 \\ x \longrightarrow 0.10 \end{array} \quad x = 7.99 \text{ kg } \frac{\text{CaO}}{\text{t}}$$

Frasco No. 6.

$$\begin{array}{l} 10.71 \longrightarrow 0.134 \\ x \longrightarrow 0.12 \end{array} \quad x = 9.588 \text{ kg } \frac{\text{CaO}}{\text{t}}$$

En la tabla No. III.6 se resumen los resultados anteriores.

Tabla No. III.6. Variación de la cantidad de CaO en la determinación del álcali protector del residuo de lixiviación con SO_2 , además del porcentaje de CaO presente en solución que representan las cantidades en prueba.

Frasco No.	1	2	3	4	5	6
kg CaO/t						
(70% soluble)	1.598	3.196	4.794	6.392	7.99	9.588
% CaO en solución.	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12

III.13.- DETERMINACION DE LA DILUCION DE LA PULPA DEL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂.

Esta determinación se hizo con el propósito de conocer con cual dilución se obtienen mejores recuperaciones tanto de oro como de plata con un consumo menor de NaCN.

Esta prueba se realizó en frascos de vidrio del mismo tipo que los utilizados en las pruebas anteriores, adicionando en cada frasco el mineral proveniente de la prueba No. III.10 (100 g), la cantidad de CaO determinada por la prueba No. III.12 y la cantidad de NaCN al 5% en peso para tener una concentración de 0.3% de NaCN en cada uno de ellos.

En la tabla No. III.6 se muestran las diluciones en prueba además de las diferentes cantidades de agua destilada, ml de NaCN al 5% en peso, g de mineral y cantidad de CaO utilizadas para ésta determinación.

Tabla No. III.7. Cantidades de las substancias utilizadas para la determinación de la dilución de la pulpa.

Frascos	1	2	3	4	5	6
ml de NaCN	6	12	18	24	30	36
Dilución	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
ml de agua destilada	94	188	282	376	470	564
g de mineral	100	100	100	100	100	100
kg CaO/t	Cantidad determinada por la prueba No. III.12 (ver página No. 147).					

El tiempo de lixiviación y la velocidad de agitación en rodillos fueron los mismos que para las pruebas anteriores.

El análisis y reposición del NaCN y CaO se realizó de la misma forma que para las pruebas antes realizadas, esto

se hizo cada 24 h hasta que no se observó consumo apreciable de NaCN.

Una vez que no se observó consumo apreciable de NaCN, el residuo de lixiviación se filtró y lavó con agua de la llave con un posterior secado en estufa a aproximadamente 120° C.

Este residuo se analizó por oro y plata por copelación y se determinaron la extracciones de éstos por medio de la fórmula No. III.9.1. En general el procedimiento antes mencionado se siguió para todas las determinaciones de Au y Ag que así lo requirieron.

III.14.- DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE CIANURO DE SODIO DEL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO_2 .

Esta determinación tiene por objeto encontrar la cantidad mínima de NaCN necesario para obtener la máxima extracción de Ag y Au posible, tomando en consideración los parámetros antes encontrados.

La prueba se llevó a cabo en los mismos frascos que los utilizados en las pruebas anteriores, dentro de los cuales se adicionó en cada uno de ellos el mineral procedente de la prueba No. III.10, las diferentes cantidades de agua destilada para tener la dilución determinada por la prueba No. III.13 y la cantidad de NaCN al 5% en peso necesaria para tener las concentraciones en prueba. En la tabla No. III.8 se muestran las cantidades de las sustancias antes mencionadas.

Tabla No. III.8. Variación de la cantidad de NaCN para la determinación de la concentración óptima.

Frasco	1	2	3	4	5	6
Dilución	(dilución determinada por la prueba No. III.13 - ver página No. 154 -)					
g de mineral	100	100	100	100	100	100
kg CaO/t	(Cantidad determinada por la prueba No. III.12 - ver página No. 147 -)					
%NaCN	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.70
ml de NaCN al 5%.	4	8	12	16	20	28
ml de H ₂ O destilada	196	192	188	184	180	172

El tiempo de lixiviación y la velocidad de agitación en rodillos fueron los mismos que para las pruebas anteriores.

El análisis y reposición del NaCN y CaO a lo mismo que la determinación de Au y Ag se realizaron del mismo modo que en las pruebas efectuadas anteriormente.

III.15.- DETERMINACION DEL TIEMPO DE LIXIVIACION CON NaCN DEL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂.

Esta determinación se hizo con el objeto de conocer el tiempo óptimo de lixiviación con NaCN necesario para tener las mejores disoluciones y recuperaciones tanto de oro como de plata.

Para llevar a cabo dicha determinación se colocaron en frascos de vidrio tipo reactivo con capacidad de un galón (del mismo tipo que los utilizados en las pruebas anteriores) los valores de los parámetros determinados en las pruebas anteriores tales como: cantidad de cal determinada por el álcali protector, dilución de la pulpa, concentración de cianuro y molienda óptima.

La velocidad de agitación fue de 28 r.p.m. variándose el tiempo de lixiviación desde 7 h hasta 72 h de la forma en que se muestra en la tabla No. III.9.

Tabla No. III.9. Variación del tiempo de lixiviación con NaCN del residuo de lixiviación con SO ₂ .						
Frasco	1	2	3	4	5	6
Tiempo de lixiviación (h)	7	24	41	48	55	72

Una vez que cada frasco cumplió con el tiempo de lixiviación en prueba; éste se retiró de la máquina de agitación analizándose su solución por NaCN y CaO presentes en ella, y calculándose los consumos de éstos en caso de haberlos.

Los frascos restantes permanecieron en la máquina de agitación adicionándose previamente la cantidad de NaCN y CaO consumida (en caso de que haya habido algún consumo) necesarios para tener las concentraciones iniciales constan-

tes. Esto se repitió hasta que todos los frascos fueron retirados de la máquina de agitación.

El análisis por NaCN y CaO presentes en la solución , además del análisis por Au y Ag, se analizaron con el mismo procedimiento empleado en las determinaciones anteriores.

C A P I T U L O I V .

REPRESENTACION GRAFICA Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.1.- RESULTADOS DEL CONSUMO PROBABLE DE CAL DEL MINERAL FRESCO.

Tabla No. IV.1. Resultados obtenidos en el consumo probable de cal del mineral fresco.

Frasco	kg CaO/t (100% soluble)	kg CaO/t (70% soluble)	%CaO en solución
1	7.5	10.71	0.101
2	10.0	14.28	0.115
3	15.0	21.42	0.116
4	20.0	28.57	0.131
5	25.0	35.71	0.133
6	30.0	42.85	0.149

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraído
	(0.9 - 0.7425) g de NaCN = 0.1575 g de NaCN	24 h, obteniéndose la cantidad total de NaCN extraída tal y como se
	Este procedimiento se repite cada 24 h (hasta que no hay consumo de NaCN, es decir hasta que la concentración de NaCN presente en la solución coincida con la inicial o este muy cercana a ésta) y sumándose al final las cantidades de NaCN adicionadas, encontrándose así la cantidad total de NaCN adicionada. El consumo total de NaCN será la cantidad total adicionada menos la cantidad total extraída de NaCN tal como se indica a continuación:	indica a continuación:
	(0.0675 + 0.0725 + 0.9) g de NaCN = 1.04 g de NaCN/100 g de mineral	
	(0.1575 + 0.9 + 0.1025) - (0.0675 + 0.0725 + 0.9) = 0.12g NaCN/100g de mineral = 1.2 kg NaCN/tonelada de mineral.	

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
48		25 ml al 0.29% contiene 0.0675 g de NaCN
48	0.1025	
72		300 ml al 0.3% contiene 0.9 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 1.2 kg/t

Frasco No. 2. (- 50 mallas)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.26% contiene 0.0625
24	0.185	
48		25 ml 0.27% contienen 0.0675 g de NaCN
48	0.1575	
72		300 ml al 0.29% contiene 0.870 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 2.4 kg/t

Frasco No. 3. (- 100 mallas)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.25% contiene 0.0625 g de NaCN
24	0.2125	
48		25 ml al 0.27% contienen 0.0675 g de NaCN.
48	0.1575	

Tiempo (h) g de NaCN adicionado g de NaCN extraido
 72 300 ml al 0.29% contienen
 0.87 g de NaCN.

Consumo total de NaCN = 2.7 kg/t.

Frasco No. 4. (- 140 mallas)

Tiempo (h) g de NaCN adicionado g de NaCN extraido
 Inicial = 0.9

24 25 ml al 0.24% contienen
 0.06 g de NaCN

24 0.24
 48 25 ml al 0.27% contienen
 0.0675 g de NaCN

48 0.1575
 72 300 ml al 0.29% contienen
 0.870 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 3 kg/t

Tabla No. IV.2. Resumen de resultados obtenidos en la determinación de la molienda óptima del mineral fresco

Frasco No.	Tamaño de partícula (μ m)	No. de malla	Consumo de NaCN (kg/t)	%extracción Au	Ag
1	417	- 40	1.2	55.95	10.60
2	295	- 50	2.4	63.12	16.60
3	147	- 100	2.7	65.50	65.16
4	104	- 140	3.0	66.60	71.13

Nota: El procedimiento antes efectuado para la determinación del consumo total de cianuro, se sigue para todas las determinaciones posteriores del mismo, por lo que se omitirá y sólo se mostrarán los resultados obtenidos.

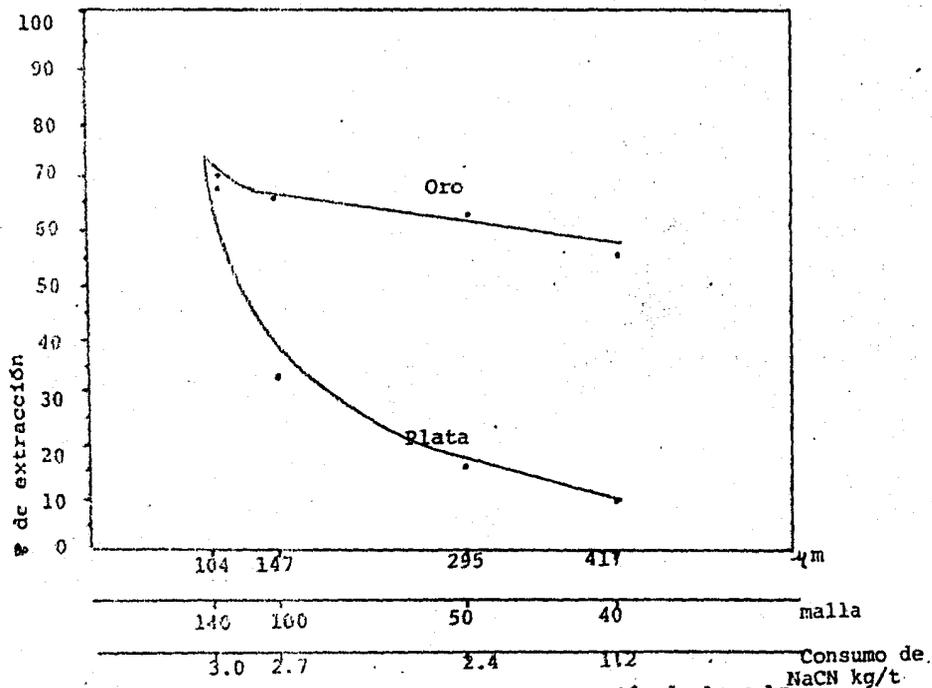


Figura No. IV.1. Variación del % de extracción de Au y Ag en función del tamaño de partícula a una concentración constante de 0.1% de NaCN, a una velocidad de agitación de 28 r.p.m. a una temperatura y presión ambiental (25°C y 585 mm de Hg).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.1.- RESULTADOS DEL CONSUMO PROBABLE DE CAL DEL MINERAL FRESCO.

En la tabla No. IV.1 se representan las cantidades de cal añadidas al mineral fresco y su correspondiente porcentaje en solución que produce cada una de ellas. Como se puede observar a partir de los resultados obtenidos, un aumento en la cantidad de cal corresponde una mayor proporción de ésta en solución en forma de Ca^{++} y OH^- , detectándose de ésta manera un porcentaje mayor de CaO en solución.

Para poder conocer la cantidad de cal necesaria para neutralizar los constituyentes ácidos del mineral y mantener una alcalinidad del orden de 12, se tomó en cuenta el argumento establecido en la página No. 93 en el cual se considera que con un porcentaje de CaO del orden de 0.1% se obtiene un pH de 12 aproximadamente. Por lo antes mencionado se optó por tomar la menor cantidad de CaO en prueba la cual fue de 10.71 kg/t.

IV.2.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE LA MOLIENDA OPTIMA DEL MINERAL FRESCO.

En la figura No. IV.1 obtenida a partir de la tabla No. IV.2 se representa la variación de la extracción del oro y de la plata en función del tamaño de partícula, en ésta se observa que con el aumento en el tamaño de liberación o con un menor tamaño de partícula se obtiene una mayor extracción tanto para el oro como para la plata. En el rango de partícula de 417 μm a 104 μm (-40 mallas a -150 mallas respectivamente) se observa un incremento del 13% en la extracción del oro y del 60% en la extracción de la plata.

Para un tamaño de partícula cualquiera pero constante dentro del rango antes mencionado, se observa una extracción del oro mayor que la de la plata, a excepción en donde las dos curvas se intersecan (- 140 mallas) correspondiendo a éste punto el tamaño óptimo de molienda.

El consumo de cianuro de sodio que corresponde a éste punto óptimo de molienda o tamaño de partícula es correspondiente al contenido de plata.

Los resultados anteriores se pueden explicar estimando que el oro se encuentra en estado nativo o casi liberado por lo que su porcentaje de extracción es casi constante, mientras que en el caso de la plata ésta se encuentra en diferentes grados de liberación y en algunas ocasiones asociada a algún mineral de manganeso, por lo que su extracción es una función del tamaño de partícula o grado de liberación.

IV.2.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DEL ALCALI
PROTECTOR DEL MINERAL FRESCO.

Frasco No. 1.	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.19% contienen 0.047 g de NaCN
24	0.375	
48		25 ml al 0.283% contienen 0.07975 g de NaCN
48	0.12175	
72		300 ml al 0.29% contienen 0.87 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 4.585 kg/t

Frasco No. 2.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.227% contienen 0.06875 g de NaCN
24	0.2775	
48		25 ml al 0.28% contienen 0.07 g de NaCN
48	0.13	
72		300 ml al 0.291% contiene 0.87 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 2.99 kg/t

Frasco No. 3.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.276% contienen 0.06875
24	0.2785	
48		25 ml al 0.28% contienen 0.07 g de NaCN
48	0.13	
72		300 ml al 0.295% contienen 0.885 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 2.97 kg/t

Frasco No. 4.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.190% contienen 0.04975 g de NaCN
24	0.37275	
48		25 ml al 0.25% contienen 0.07 g de NaCN
48	0.13	
72		300 ml al 0.295% contienen 0.885 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 3.78 kg/t

Frasco No. 5.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.222% contienen 0.0565 g de NaCN
24	0.2895	
48		25 ml al 0.285% contienen 0.07125 g de NaCN
48	0.11625	
72		300 ml al 0.297% contienen 0.891 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 2.87 kg/t

Frasco No. 6.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.21% contienen 0.0525 g de NaCN
24	0.3225	
48		25 ml al 0.285% contienen 0.07125 g de NaCN
48	0.11625	
72		300 ml al 0.29% contienen 0.87 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 3.45 kg/t

Nota: El consumo de cal fue malo. excepto para el frasco No. 6 cuyo consumo fue de 1.49 kg/t.

Tabla No. IV.3. Resumen de resultados obtenidos en la determinación del álcali protector del mineral fresco.

Frasco No.	%CaO en solución	Consumo de NaCN (kg/t)	% de extracción	
			Au	Ag
1	0.02	(4.585)	94.1	69.3
2	0.04	2.990	94.1	66.8
3	0.06	2.970	97.0	59.0
4	0.08	(3.780)	94.0	67.0
5	0.10	2.870	99.9	68.1
6	0.12	(3.450)	90.0	67.4

Nota: Los valores encerrados entre paréntesis no están de acuerdo a lo que se esperaba en esta prueba.

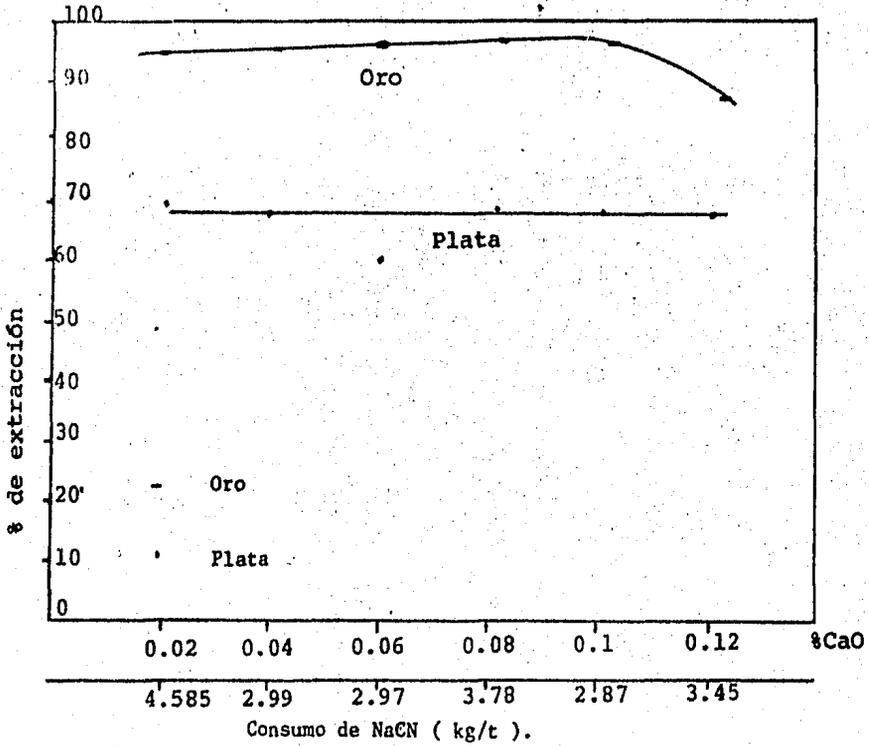


Figura No. IV.2. Variación del % de extracción de Au y Ag en función del % de CaO en solución con una concentración de 0.3% de NaCN, tamaño de partícula de 104 μ m (- 150 mallas) una dilución de 3:1 y una velocidad de agitación de 28 r.p.m. constantes., a 25°C y 585 mm de hg.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.3.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DEL ALCALI PROTECTOR DEL MINERAL FRESCO.

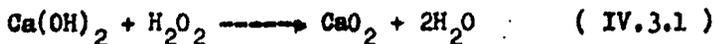
En la figura No. IV.2 obtenida a partir de la tabla No. IV.3 se representa la variación de la extracción del oro y de la plata en función del porcentaje de CaO presente en la solución, además en función del consumo de cianuro de sodio que se obtuvo por cada 0.02% de CaO en solución. Se observa que con el aumento en el porcentaje de CaO en solución se obtiene una concentración casi constante tanto para el oro como para la plata. Sin embargo, se encuentra un ligero aumento en la extracción de ambos metales en el punto correspondiente al 0.10% de CaO en solución, más allá del cual se tiene una disminución en la extracción del oro y de la plata.

El consumo de NaCN se ve disminuido conforme aumenta el contenido de CaO en solución, obteniéndose un consumo menor en el punto antes mencionado. Debido a que en ese punto se obtuvo una mayor extracción de Au y Ag además de un menor consumo de NaCN se optó por considerar el valor de 0.10% de CaO en solución como el parámetro buscado.

Lo anterior se puede explicar en base a lo siguiente:

Por parte del porcentaje de extracción de Au y Ag, se observa éste comportamiento debido a que la cantidad de NaCN que se adicionó fue suficiente para mantener la extracción máxima posible, además de que se agregó el NaCN consumido cada 24 h para mantener la concentración inicial constante; pero al tener una alta alcalinidad (pH mayor de 12), se obtiene una extracción menor de ambos metales debido probablemente a la formación del peróxido de calcio (CaO_2) sobre la superficie del metal, lo cual impide la reacción de éste

con el cianuro de sodio (19). La formación del peróxido de calcio esta indicada por la siguiente reacción:



Con lo que respecta al consumo de cianuro de sodio pue de ser debido a que el porcentaje de CaO en solución no es suficiente para evitar la pérdida de éste por hidrólisis, además de que parte de éste cianuro se utiliza para disolver el oro y la plata y reaccionar con algunos cianógenos, por lo que se obtiene un menor consumo de NaCN conforme el porcentaje de CaO en solución va en aumento.

IV.4.- LIXIVIACION CON SO₂ DEL MINERAL FRESCO PARA LA DILUCION DEL Mn

Tabla No. IV.4. Resultados obtenidos de la lixiviación con SO₂ del mineral fresco, variando la cantidad de éste (SO₂) de acuerdo a la ecuación No. III.10.2 en condiciones estándar (25°C y 1 atm.).

a).- Cantidad de SO₂ estequiométrica.

	Peso (g)	Volumen (l)	Ley		Contenido	Dist.	Dist.
			Mn g/l	Mn %	(g)	(%)	(%)
Cabeza	200	-	-	2.32	-	100	-
Solución rica	-	0.50	7.47	-	3.735	85.72	-
1er. lavado	-	0.10	4.39	-	0.439	10.07	-
2do. lavado	-	0.18	1.01	-	0.183	4.21	-
Residuo	188	-	-	-	-	-	100
Ley calculada				2.17			

b).- Con 50% más de SO₂ que el estequiométrico.

	Peso (g)	Volumen (l)	Ley		Contenido	Dist.	Dist.
			Mn g/l	Mn %	(g)	(%)	(%)
Cabeza	200	-	-	2.32	-	100	-
Solución rica	-	0.53	7.98	-	4.32	23.18	-
1er. lavado	-	0.15	4.43	-	0.67	13.05	-
2do. lavado	-	0.09	2.13	-	0.191	3.77	-
Residuo	190	-	-	-	-	-	100
Ley calculada				2.54			

c).- Con 100% más de SO_2 que el estequiométrico

	Peso (g)	Volumen (l)	Ley		Contenido (g)	Dist. (%)	Dist. (%)
			Mn g/l	Mn %			
Cabeza	200	-	-	2.32	-	100	-
Solución rica	-	0.53	7.52	-	3.980	83.4	-
1er. lavado	-	0.16	3.91	-	0.625	13.09	-
2do. lavado	-	0.07	2.39	-	0.167	3.51	-
Residuo	190	-	-	-	-	-	100
Ley calculada				2.38			

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.4.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA LIXIVIACION DEL MINERAL FRESCO CON SO₂.

Debido a que los resultados de las pruebas de la determinación de la molienda óptima y del álcali protector muestran valores bajos con lo que respecta a la extracción de Ag principalmente (máximo 70% en promedio) y a que los resultados de estas pruebas aseguran que algunas partículas de argentita se encuentran asociadas a los minerales de manganeso presentes en el mineral en estudio (los cuales impiden su disolución y por lo tanto su extracción), fue necesario el practicarle al mineral fresco una lixiviación con SO₂ para su posterior tratamiento por cianuro. Esto se hizo con el objeto de eliminar el Mn del mineral quedando más liberada la partícula de argentita y trayendo por consiguiente una mayor extracción de plata.

Para tal efecto fue necesario el encontrar de una manera experimental la cantidad de SO₂ con la cual el manganeso pasara a solución. Basándose en cálculos estequiométricos según la ecuación de disolución del Mn y Fe (ecuaciones No. III.10.2 y III.10.3 respectivamente) con SO₂, se variaron las cantidades de éste último burbujeado a la pulpa, las cuales fueron: la cantidad estequiométrica, 50% en exceso y 100% en exceso.

En la tabla No. IV.4 se representan las disoluciones de Mn obtenidas con las diferentes cantidades de SO₂ burbujeada a la pulpa. En esta tabla se observa que se obtiene un porcentaje de disolución de Mn constante, no importando la cantidad de SO₂ en prueba burbujeada a la pulpa. Debido a estos resultados se encontró que la cantidad estequiométrica

de SO_2 burbujeada a la pulpa es la más conveniente, ya que se obtienen los mismos porcentajes de disolución que los que se logran con las cantidades en exceso.

Una vez escogido el valor antes mencionado, las subsecuentes lixiviaciones se hicieron en base a éste, para preparar mineral exento de Mn y ser utilizado para las determinaciones de los parámetros de lixiviación por cianuración restantes.

IV.5.- RESULTADOS DEL CONSUMO PROBABLE DE CAL PARA EL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂ PARA SU POSTERIOR TRATAMIENTO POR CIANURACION.

Tabla No. IV.5.- Resultados obtenidos en la determinación del consumo probable de cal del residuo de lixiviación con SO₂ para su posterior tratamiento por cianuración.

Frasco No.	CaO kg/t (100% soluble)	CaO kg/t (70% soluble)	% CaO en solución.
1	7.5	10.71	0.134
2	10.0	14.28	0.136
3	15.0	21.42	0.158
4	20.0	28.57	0.166
5	25.0	35.71	0.168
6	30.0	42.85	0.174

Tabla No. IV.5a: Comparación de los resultados obtenidos en la determinación del consumo probable de cal del mineral fresco y con previo tratamiento con SO₂.

Frasco No.	CaO kg/t (70% soluble)	% CaO en solución (mineral fresco)	% CaO en solución (mineral lixiviado con SO ₂)
1	10.71	0.101	0.134
2	14.28	0.115	0.136
3	21.42	0.116	0.158
4	28.57	0.131	0.166
5	35.71	0.133	0.168
6	42.85	0.149	0.174

IV.6.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DEL ALCALI
PROTECTOR PARA EL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂.

Frasco N^o. 1.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.207% contienen 0.05175 g de NaCN
24	0.33075	
48		25 ml al 0.274% contienen 0.0685 g de NaCN.
48	0.1465	
72		300 ml al 0.295% contienen 0.885 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 1.38 kg/t

Frasco No. 2.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.271% contienen 0.0671 g de NaCN.
24	0.30325	
48		25 ml al 0.272% contienen 0.068 g de NaCN
48	0.152	
72		300 ml al 0.299% contienen 0.897 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 3.22 kg/t

Frasco No. 3.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.215% contienen 0.05375 g de NaCN.
24	0.30875	
48		25 ml al 0.277% contienen 0.06925 g de NaCN.
48	0.13825	
72		300 ml al 0.299% contienen 0.897 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 3.27 kg/t

Frasco No. 4.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.211% contienen 0.05275 g de NaCN
24	0.31975	
48		25 ml al 0.288% contienen 0.072 g de NaCN.
48	0.108	
72		300 ml al 0.299% contienen 0.897 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 3.06

Frasco No. 5.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.22% contienen 0.055 g de NaCN.
24	0.295	
48		25 ml al 0.27% contienen 0.06875 g de NaCN.
48	0.14375	
72		300 ml al 0.296% contienen 0.888 g de NaCN.

Consumo total de NaCN = 3.27 kg/t

Frasco No.6.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.217% contienen 0.05425 g de NaCN.
24	0.30325	
48		25 ml al 0.273% contienen 0.6825 g de NaCN.
48	0.14925	
72		300 ml al 0.295% contienen 0.885 g de NaCN.

Consumo total de NaCN = 3.45 kg/t

CONSUMO DE CaO HECHO POR EL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂
EN LA DETERMINACION DEL ALCALI PROTECTOR.

Frasco No. 1

Tiempo (h)	g de CaO consumido
24	0.0559
48	-
72	0.09086
	<hr/>
	0.064986

Consumo total de CaO = 0.65 kg/t

Frasco No. 2

Tiempo (h)	g de CaO consumido
24	-
48	0.1198
72	-
	<hr/>
	0.1198

Consumo total de CaO = 1.20 kg/t

Frasco No. 3.

Tiempo (h)	g de CaO consumido
24	-
48	0.0799
72	-
	<hr/>
	0.0799

Consumo total de CaO = 0.80 kg/t

Frasco No. 4.

Tiempo (h)	g de CaO consumido
24	-
48	0.079
72	-
	<hr/>
	0.079

Consumo total de CaO = 0.79 kg/t

Frasco No. 5.

Tiempo (h)	g de CaO consumido
24	-
48	-
72	0.199
	<hr/>
	0.199

Consumo total de CaO = 1.99 kg/t

Frasco No. 6.

Tiempo (h)	g de CaO consumido
24	-
48	0.0557
72	-
	<hr/>
	0.0557

Consumo total de CaO = 0.56 kg/t

Tabla No. IV.6. Resumen de resultados obtenidos en la determinación del álcali protector del residuo de lixiviación con SO_2 .

Frasco No.	%CaO en solución	Consumo de CaO kg/t	Consumo de NaCN kg/t	% de extracción.	
				Au	Ag
1	0.02	0.65	1.38	96	96.61
2	0.04	1.20	3.22	96	96.61
3	0.06	0.80	3.27	98	96.17
4	0.08	0.79	3.06	98	96.90
5	0.10	1.99	3.27	98	98.23
6	0.12	0.56	3.45	98	96.76

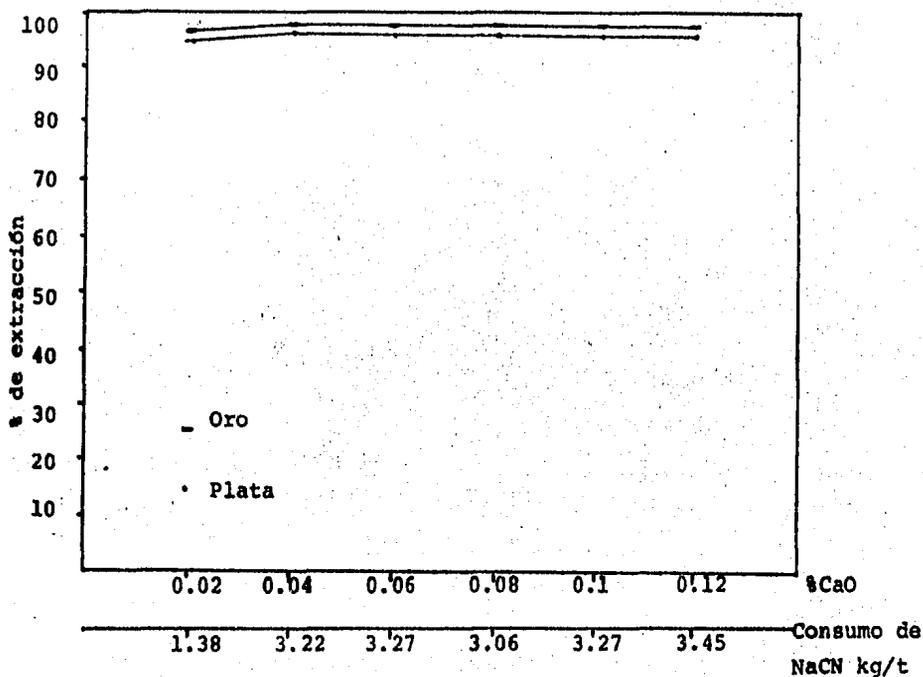


Figura No. IV.3. Variación del % de extracción de Au y Ag en función del % de CaO en solución a un tamaño de partícula de 104 μ m (- 140 mallas), concentración de 0.3% de NaCN dilución 3:1 y velocidad de agitación de 28 r.p.m constantes del residuo de lixiviación con SO₂ a 25°C y 585 mm de Hg.

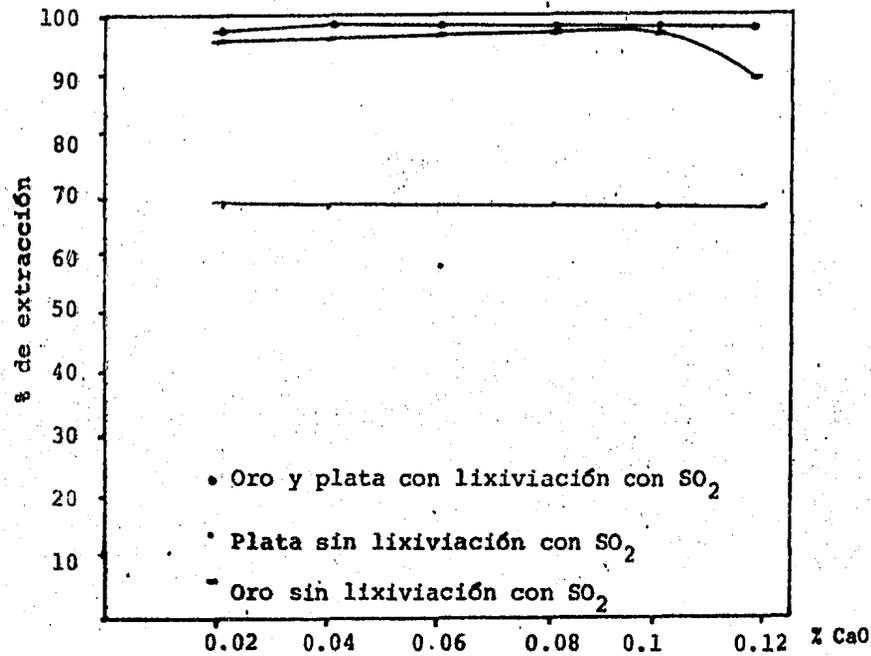


Figura No. IV.4. Variación del % de extracción de Au y Ag en función del % de CaO en solución a un tamaño de partícula de 104 μ m (- 140 mallas), concentración de 0.3% de NaCN dilución 3:1 y velocidad de agitación de 28 r.p.m. constantes del mineral fresco y residuo de lixiviación con SO₂, a 25°C y 585 mm de Hg.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.5.- RESULTADOS DEL CONSUMO PROBABLE DE CAL DEL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂ PARA SU POSTERIOR TRATAMIENTO POR CIANURACION:

En la tabla No. IV.5 se presentan las cantidades de cal adicionadas al residuo de lixiviación con SO₂ y su correspondiente porcentaje en solución. A partir de estos resultados se nota que con un aumento en la cantidad de cal, corresponde una mayor proporción de ésta en solución.

Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos en la determinación del consumo probable de cal del mineral fresco (Tabla No. IV.5a).

En el residuo de lixiviación con SO₂ ya se han eliminado el Fe, Mn y algunas substancias ávidas de CaO. La pulpa que después de ser lixiviada con SO₂ ésta se filtra y se lava con agua de la llave obteniéndose así material sólido exento de Fe, Mn y substancias ávidas de CaO solubles en agua.

Por otra parte el mineral fresco contiene Mn, Fe y substancias ávidas de CaO resultando que con una misma cantidad de CaO añadidas a las muestras se obtienen valores diferentes de CaO en solución.

De la misma manera que se determinó el consumo probable de cal del mineral fresco, se encontró la cantidad de 10.71 kg de CaO por tonelada de mineral como el valor del parámetro buscado.

IV.6.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DEL ALCALI PROTECTOR PARA EL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂.

En la figura No. IV.3 obtenida a partir de la tabla No. IV.6 se representa la variación de la extracción del oro y de la plata en función del porcentaje de CaO presente en solución, además en función del consumo de NaCN que se obtuvo por cada 0.02% de CaO en solución. Se observa que con el aumento en el porcentaje de CaO en solución se obtiene una extracción casi constante tanto para el oro como para la plata, además de que existe un ligero incremento del orden del 1% en la extracción de ambos metales en el rango de 0.02% a 0.10% de CaO en solución. A partir de la concentración de 0.10% en solución el porcentaje de extracción del oro y de la plata no sufre ningún cambio apreciable, por lo que se tomó el punto antes mencionado como el valor del parámetro buscado.

El consumo de NaCN se puede considerar constante en todo el rango en prueba.

Lo anterior se puede explicar en base a lo siguiente:

Debido a que al practicarle al mineral fresco una lixiviación con SO₂ antes de la cianuración, trae como consecuencia la disolución del Mn y Fe lo cual resulta en una liberación mayor de los minerales que contienen oro y plata, y al mismo tiempo una mayor extracción de la plata principalmente.

Con lo que respecta al consumo de cianuro de sodio, éste tiene ligeros incrementos conforme va disminuyendo el % de CaO presente en la solución, lo cual puede ser explicado en base a lo expresado en la determinación del álcali protector del mineral fresco.

En la figura No. IV.4 obtenida a partir de las tablas No. IV.3 y IV.6 se puede observar el comportamiento que su-

from los metales en estudio con y sin tratamiento previo con SO_2 . En ésta gráfica se puede observar que existe un incremento en la extracción de la plata de cerca del 29% una vez que el mineral ha sido tratado con SO_2 .

IV.7.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE LA DILU---
CION DE LA PULPA PARA EL RESIDUO DE LIXIVIACION CON SO₂ PARA
SU POSTERIOR TRATAMIENTO CON NaCN.

Frasco No. 1. (dilución 1:1)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.3	
24		25 ml al 0.111% contienen 0.0275 g de NaCN.
24	0.21575	
48		25 ml al 0.22% contienen 0.055 g de NaCN.
48	0.135	
72		100 ml al 0.258% contienen 0.258 g de NaCN.

Consumo total de NaCN, = 3.11 kg/t

Frasco No. 2. (dilución 2:1)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.6	
24		25 ml al 0.187% contienen 0.04675 g de NaCN
24	0.27275	
48		25 ml al 0.26% contienen 0.065 g de NaCN
48	0.145	
72		200 ml al 0.288% contienen 0.576 g de NaCN.

Consumo total de NaCN = 3.30 kg/t

Frasco No. 3. (dilución 3:1)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraído
	Inicial = 0.9	
24		25 ml al 0.214% contienen 0.0535 g de NaCN
24	0.3115	
48		25 ml al 0.275% contienen 0.06875 g de NaCN
48	0.14375	
72		300 ml al 0.285% contienen 0.855 g de NaCN.

Consumo total de NaCN = 3.71 kg/t

Frasco No. 4. (dilución 4:1)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraído
	Inicial = 1.2	
24		25 ml al 0.217% contienen 0.05425 g de NaCN
24	0.38625	
48		25 ml al 0.267% contienen 0.06675 g de NaCN
48	0.19875	
72		400 ml al 0.29% contienen 1.16 g de NaCN.

Consumo total de NaCN = 5.04 kg/t.

Frasco No. 5. (dilución 5:1)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 1.5	
24		25 ml al 0.225% contienen 0.05625 g de NaCN
24	0.43125	
48		25 ml al 0.25% contienen 0.0625 g de NaCN
48	0.284	
72		500 ml al 0.291% contienen 1.455 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 6.4 kg/t

Frasco No. 6. (dilución 6:1)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 1.8	
24		25 ml al 0.23% contienen 0.0575 g de NaCN
24	0.4775	
48		25 ml al 0.25% contienen 0.0625 g de NaCN
48	0.3625	
72		600 ml al 0.287% contienen 1.722 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 7.98 kg/t.

Tabla No. IV.7. Resumen de resultados obtenidos en la determinación de la dilución de la pulpa del residuo de lixiviación con SO_2 para su posterior tratamiento por cianuración.

Frasco No.	Dilución	Consumo de		% de extracción	
		NaOH (kg/t)	CaO (kg/t)	Au	Ag
1	1:1	3.11	0.18	98	95.83
2	2:1	3.30	0.18	98	97.00
3	3:1	3.78	1.31	98	95.88
4	4:1	5.04	2.43	98	95.28
5	5:1	6.40	4.15	98	95.28
6	6:1	7.98	5.58	98	95.26

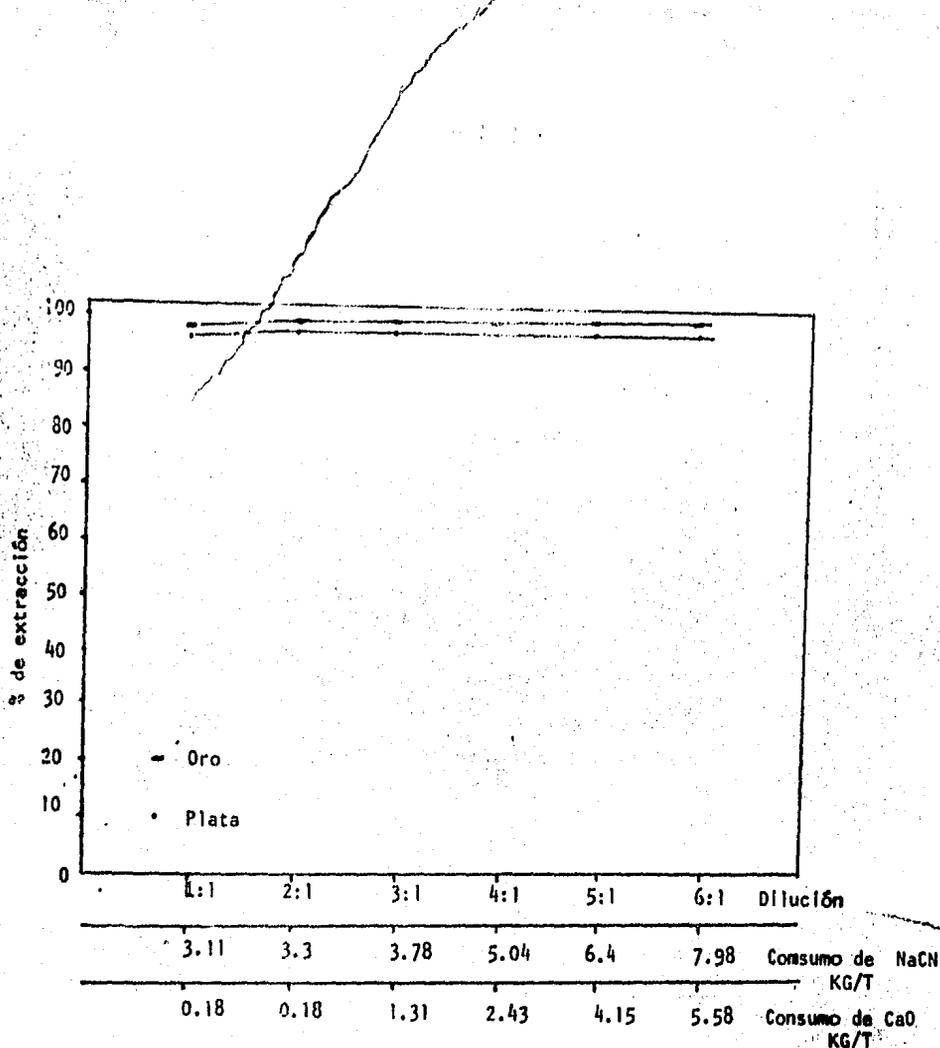


Figura No. IV.5. Variación del % de extracción de Au y Ag en función de la dilución a un tamaño de partícula de $104\mu\text{m}$ (- 140 mallas), una concentración de 0.3% de NaCN, una concentración de 0.10% de CaO en solución y una velocidad de agitación de 28 r.p.m. constantes del residuo de lixiviación con SO_2 .

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.7.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE LA DILU--
CION DE LA PULPA PARA EL RESIDUO DE LIXIVIAZION CON SO₂ PARA
SU POSTERIOR TRATAMIENTO CON NaCN.

En la figura No. IV.5. obtenida a partir de la tabla No. IV.7 se representa la variación de la extracción del oro y de la plata en función de la dilución de la pulpa, además en función del consumo de NaCN. En ésta figura se observa que con el aumento en la dilución de la pulpa casi no hay variación en el porcentaje de extracción del oro y de la plata, manteniéndose constantes en el rango de diluciones de 2:1 hasta 6:1.

Sin embargo, se observa que a una mayor dilución de la pulpa se incrementa el consumo de NaCN.

El porcentaje casi constante en la extracción del oro y de la plata es debido a que las partículas que contienen los metales en estudio se encuentran casi liberados a causa de la eliminación del Mn.

Con lo que respecta a la dilución de la pulpa en fun-- ción del consumo de NaCN se tiene lo siguiente:

a).- Ya que la adición de la cal fue siempre constante en ba se al peso de sólidos, al haber una menor cantidad de iones OH^- a mayores densidades de pulpa se produce la hidrólisis del NaCN formándose HCN el cual se pierde en la atmósfera en forma de gas.

b).- La otra causa podría ser el contacto del CO_2 en la su-- perficie del líquido, trayendo por consecuencia la pérdida del NaCN y CaO por la formación del ácido carbónico, lo cual es poco probable, ya que el área expuesta a la atmósfera es siempre la misma, lo que varía es la altura del nivel del

líquido.

c).- Otra razón posible es quizás a que los cianógenos se encuentran más disociados, trayendo por consecuencia una mayor interacción de éstos con el cianuro.

Debido a que a partir de la dilución de 2:1 no existe variación en el porcentaje de extracción del oro y de la plata además de que se tiene un consumo de NaCN bajo comparado con los obtenidos con las otras diluciones, se tomó éste como el valor del parámetro buscado.

IV.8.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE CIANURO DE SODIO OPTIMA PARA LIXIVIAR EL RESIDUO TRATADO CON SO₂.

Frasco No. 1. (0.10% de NaCN)

Tiempo (h) g de NaCN adicionado g de NaCN extraido

Inicial = 0.2

24		25 ml al 0.06% contienen
24	0.095	
48		25 ml al 0.91% contienen
		0.02275 g de NaCN
48	0.04075	
72		200 ml al 0.099% contienen
		0.198 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 1 kg/t

Frasco No. 2 (0.20% de NaCN)

Tiempo (h) g de NaCN adicionado g de NaCN extraido

Inicial = 0.4

24		25 ml al 0.166% contienen
		0.0415 g de NaCN.
24	0.1095	
48		25 ml al 0.195% contienen
		0.04875 g de NaCN
48	0.05875	
72		200 ml al 0.199% contienen
		0.398 g de NaCN.

Consumo total = 0.8 kg/t

Frasco No. 3 (0.3% de NaCN)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.6	
24		25 ml al 0.256% contienen 0.064 g de NaCN
24	0.152	
48		25 ml al 0.297% contienen 0.07925 g de NaCN
48	0.08025	
72		200 ml al 0.299% contienen 0.598 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 0.96 kg/t

Frasco No. 4. (0.4% de NaCN)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.8	
24		25 ml al 0.323% contienen 0.08075 g de NaCN
24	0.23475	
48		25 ml al 0.388% contienen
48	0.121	
72		200 ml al 0.399% contienen 0.798 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 1.8 kg/t

Frasco No. 5. (0.5% de NaCN)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 1.0	
24		25 ml al 0.42% contienen 0.105 g de NaCN
24	0.2625	
48		25 ml al 0.481% contienen 0.12025 g de NaCN
48	0.16	
72		200 ml al 0.499% contienen 0.998 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 2.02 kg/t

Frasco No. 6. (0.7% de NaCN)

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 1.4	
24		25 ml al 0.5070% contienen 0.14175 g de NaCN
24	0.40775	
48		25 ml al 0.661% contienen 0.16525 g de NaCN
48	0.24325	
72		200 ml al 0.685% contienen 1.370 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 3.74 kg/t

CONSUMO DE CaO HECHO EN LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE CIANURO DE SODIO OPTIMA PARA LIXIVIAR EL RESIDUO TRATADO CON SO_2 .

Frasco No. 1

Tiempo (h)	Consumo de CaO (g)
24	0.08
48	0.10
72	0.06
	<hr/>
	0.24

Consumo total de CaO = 2.4 kg/t

Frasco No. 2

Tiempo (h)	Consumo de CaO (g)
24	0.024
48	0.076
72	0.003
	<hr/>
	0.103

Consumo total de CaO = 1.03 kg/t

Frasco No. 3

Tiempo (h)	Consumo de CaO (g)
24	0.008
48	0.103
72	0.024
	<hr/>
	0.135

Consumo total de CaO = 1.35 kg/t

Frasco No. 4.

Tiempo (h)	Consumo de CaO (g)
24	0.071
48	0.064
72	-
	<hr/>
	0.135

Consumo total de CaO = 1.35 kg/t

Frasco No. 5

Tiempo (h)	Consumo de CaO (g)
24	-
48	0.072
72	0.080
	<hr/>
	0.152

Consumo total de CaO = 1.52 kg/t

Frasco No. 6

Tiempo (h)	Consumo de CaO (g)
24	-
48	0.024
72	0.080
	<hr/>
	0.104

Consumo total de CaO = 1.04 kg/t

Tabla No. IV.8. Resumen de resultados obtenidos en la determinación de la concentración de cianuro de sodio óptima para lixiviar el residuo tratado con SO_2 .

Frasco No.	Concentración NaCN (%)	Consumo de NaCN kg/t	Consumo de CaO kg/t	% de extracción.	
				Au	Ag
1	0.10	1.00	2.40	98.0	95.4
2	0.20	0.80	1.03	98.0	95.9
3	0.30	0.96	1.35	98.0	96.2
4	0.40	1.80	1.35	98.0	96.5
5	0.50	2.02	1.52	98.0	95.6
6	0.70	3.74	1.04	92.1	93.2

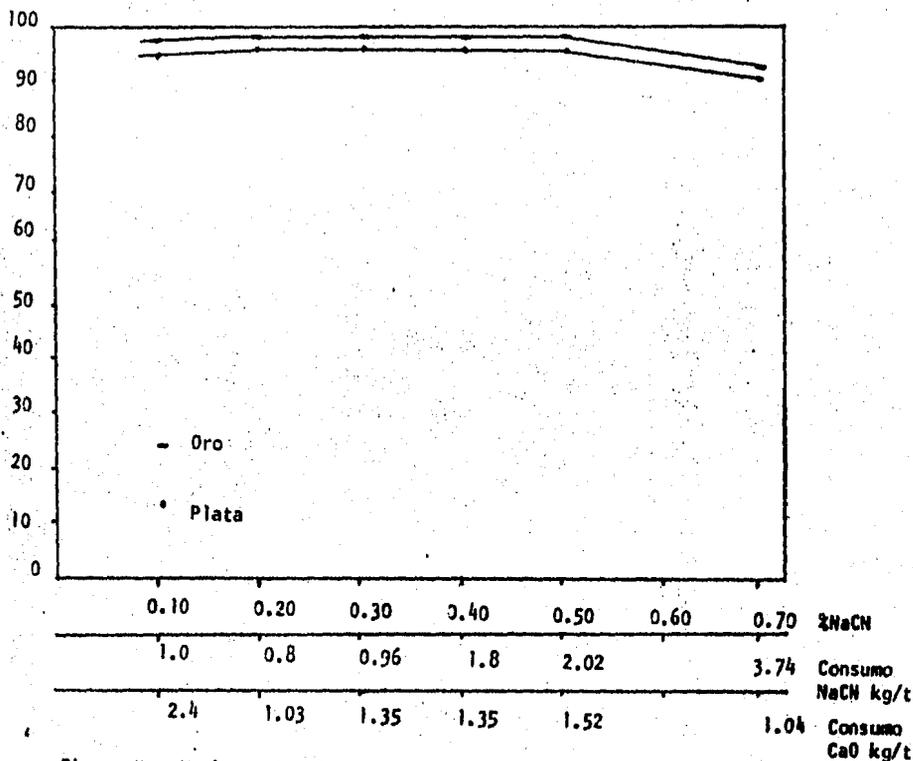


Figura No. IV.6. Variación del % de extracción de Au y Ag en función de la concentración de NaCN a un tamaño de partícula de 104 μ m (- 140 mallas), dilución 2:1, 0.10% de CaO en solución y a una velocidad de agitación de 28 r.p.m. constantes del residuo de lixiviación con SO₂, a 25°C. y 585 mm de Hg.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.8.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE CIANURO DE SODIO OPTIMA PARA LIXIVIAR EL RESIDUO TRATADO CON SO₂.

En la figura No. IV.6 obtenida a partir de la tabla No. IV.8 se representa la variación de la extracción del oro y de la plata en función de la concentración y consumo de NaCN. En ésta figura se observa una extracción constante de Au (98%) y de plata (96%) en el rango de concentraciones de 0.20% hasta 0.50% de NaCN. Más allá de éste último valor se nota una ligera disminución (5%) en la extracción de estos metales.

En el consumo de NaCN, éste se va incrementando conforme aumenta su concentración en solución.

Debido a que la concentración de 0.2% de NaCN es la mínima para alcanzar la extracción máxima de Au y Ag, se tomó ésta como el valor del parámetro buscado. Esta concentración de 0.2% de NaCN corresponde a un consumo de NaCN de 0.8 kg/t lo cual es aceptable debido a las leyes de Au y Ag que presenta el mineral.

El comportamiento que sufren las extracciones de los metales en estudio se pueden explicar tomando en cuenta que las partículas que contienen el oro y la plata se encuentran casi liberadas (debido a la eliminación del Mn) por lo que su extracción es casi constante.

La disminución en la extracción del oro y de la plata a valores superiores de 0.5% de NaCN se debe a que a altas concentraciones de NaCN se incrementa el pH de la solución, trayendo como consecuencia una disminución en la rapidez de disolución por la formación de CaO₂ sobre la superficie del

metal como ya se mencionó en la determinación del álcali pro
tector del mineral fresco (ver páginas 131 y 132).

IV.9.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DEL TIEMPO OPTIMO DE LIXIVIACION CON NaCN DEL RESIDUO DE LA LIXIVACION CON SO₂.

Frasco No. 1.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.4	
7		200 ml al 0.15% contienen 0.3 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 1.0 kg/t

Frasco No. 2.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial = 0.4	
7		25 ml al 0.15% contienen 0.0375 g de NaCN
7	0.1375	
24		200 ml al 0.185% contienen 0.37 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 1.3 kg/t

Frasco No. 3.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraido
	Inicial 0.4	
7		25 ml al 0.15% contienen 0.0375 g de NaCN
7	0.1375	
24		25 ml al 0.185% contienen 0.04625 g de NaCN
24	0.07625	
41		200 ml al 0.198% contienen 0.396 g de NaCN

Continuación (frasco No. 3).

Consumo total de NaCN = 1.34 kg/t

Frasco No. 4.

Tiempo (h)	g de NaCN adicionado	g de NaCN extraído
	Inicial = 0.4	
7		25 ml al 0.15% contienen 0.0375 g de NaCN
7	0.1375	
24		25 ml al 0.185% contienen 0.04625 g de NaCN
24	0.07625	
41		25 ml al 0.198% contienen 0.0495 g de NaCN
41	0.0535	
48		200 ml al 0.199% contienen 0.398 g de NaCN

Consumo total de NaCN = 1.36 kg/t

En los frascos No. 5 y No. 6 no se observó consumo de NaCN después de las 42 h de lixiviación (correspondiente a los tiempos de 55 h y 72 h respectivamente).

CONSUMO DE CaO EN LA DETERMINACION DEL TIEMPO DE LIXIVIACION OPTIMO DEL RESIDUO TRATADO CON SO₂.

Frasco No. 1.

Tiempo (h) g de CaO consumido

7 0.122

Consumo total de CaO = 1.22 kg/t

Nota: No se observó consumo de CaO en los frascos No. 2, 3, 4, 5 y 6 (correspondiente a los tiempos de 24 h, 41 h, 48 h, 55 h y 72 h respectivamente).

Tabla No. IV.9. Resumen de resultados obtenidos en la determinación del tiempo de lixiviación con NaCN del residuo de lixiviación con SO₂.

Frasco No.	Tiempo (h)	Consumo de NaCN (kg/t)	Consumo de CaO (kg/t)	% de extracción	
				Au	Ag
1	7	1.00	1.22	93.33	93.52
2	24	1.30	1.22	93.33	95.88
3	41	1.34	1.22	93.33	96.47
4	48	1.36	1.22	96.67	97.50
5	55	1.36	1.22	96.67	97.50
6	72	1.36	1.22	96.67	97.50

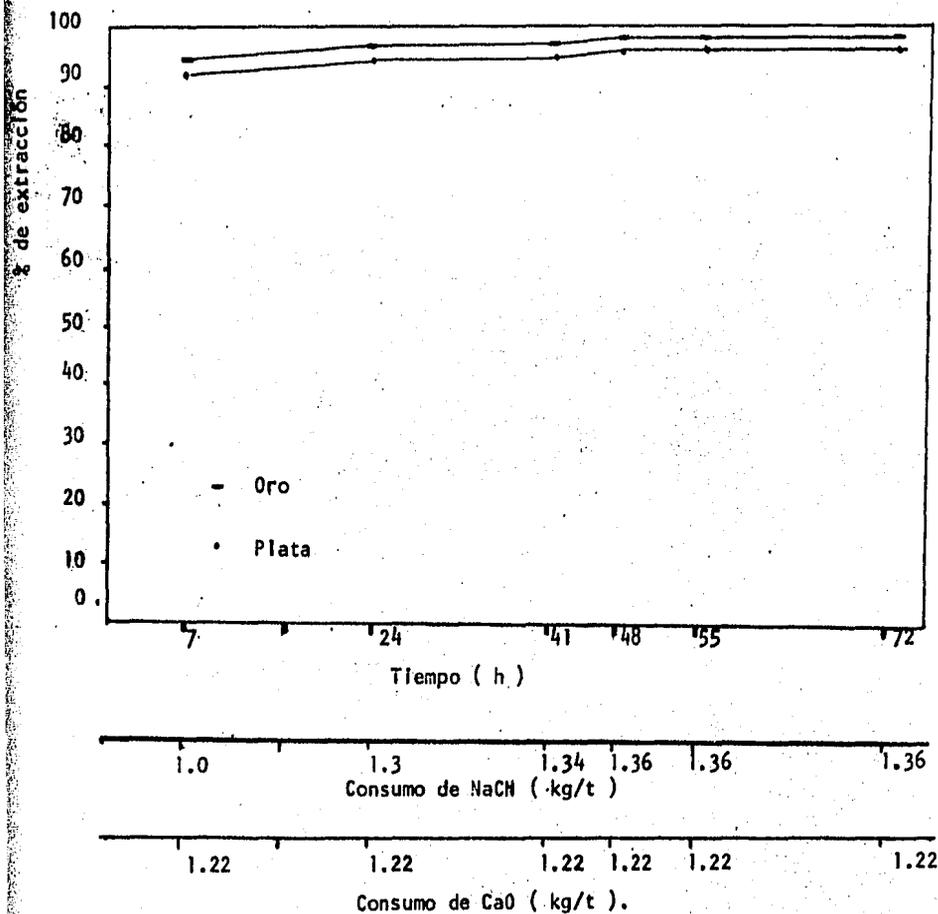


Figura No. IV.7. Variación del % de extracción de Au y Ag en función del tiempo de lixiviación con NaOH a un tamaño de partícula de 104 μ m (- 140 mallas), concentración de 0.10% de CaO en solución, concentración de 0.2% de NaOH y a una velocidad de agitación de 28 r.p.m. constantes del residuo de lixiviación con SO₂, a 25 C y 585 mm de Hg.

DISCUSION DE RESULTADOS

IV.9.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DEL TIEMPO OPTIMO DE LIXIVIACION CON NaCN DEL RESIDUO DE LA LIXIVIACION CON SO₂.

En la figura No. IV.7 obtenida a partir de la tabla No. 9 se representa la variación de la extracción del oro y de la plata en función del tiempo de lixiviación con NaCN, además en función del consumo de éste realizado en cada intervalo. Se observa un ligero aumento en la extracción de ambos metales hasta las 48 h de lixiviación, más allá del cual es prácticamente constante.

El consumo de NaCN varía muy poco conforme el tiempo de lixiviación transcurre hasta las 48 h, después de éste tiempo no se observa consumo.

Lo anterior puede ser explicado en base a lo siguiente:

La extracción del oro y plata se explica probablemente debido a que las partículas se encuentran más liberadas por la eliminación del Mn realizada durante la lixiviación con SO₂, por lo que el NaCN actúa rápidamente sobre dichas partículas. Después de 48 h de reacción la extracción de Au y Ag se mantiene constante indicando que se ha desarrollado en ese lapso la cinética de la reacción.

Debido a que con 48 h de lixiviación con NaCN se obtienen las mayores disoluciones posibles, además de un consumo de NaCN bajo, se tomó éste valor como el parámetro buscado.

El consumo de NaCN se ve incrementado ligeramente debido a que existe una disolución mayor de los valores conforme el tiempo de lixiviación se incrementa. Después de las 48 h de lixiviación se mantiene constante el consumo de NaCN probablemente debido a que al ya no haber disolución de Au y Ag

se obtiene, por lo tanto, un comportamiento constante de NaCN con lo que respecta a su consumo.

CONCLUSIONES

Los valores de los parámetros obtenidos durante el presente estudio se resumen a continuación:

A).- Mineral fresco.

a).- Molienda óptima: - 140 mallas

b).- Alkali protector: 0.10% de CaO en solución correspondiente a 10.71 kg/t.

c).- % de extracción promedio: Au = 95%, Ag = 69%.

B).- Residuo de lixiviación con SO₂.

a).- Molienda óptima: - 140 mallas (la misma que para la lixiviación con NaCN del mineral fresco).

b).- Alkali protector: 0.10% de CaO en solución correspondiente a 10.71 kg/t.

c).- Dilución de la pulpa: 2:1

d).- Concentración de NaCN: 0.2% en peso

e).- Tiempo de lixiviación: 48 h

f).- Consumo total de NaCN: 1.36 kg/t

g).- Consumo total de CaO: 1.22 kg/t

h).- % de extracción promedio: Au = 97%, Ag = 98%

En base a los resultados antes mencionados se puede notar que el % de extracción de Au casi no varía realizándole o no una lixiviación con SO₂ al mineral fresco, mientras que en el caso de la plata su porcentaje de extracción aumenta de 69% sin lixiviación del mineral con SO₂ hasta un 98% con previa lixiviación con SO₂, lo que indica que hay un aumento de 29% en su extracción.

Para llegar a una conclusión definitiva de lixiviar o no con SO₂ al mineral para su posterior tratamiento con

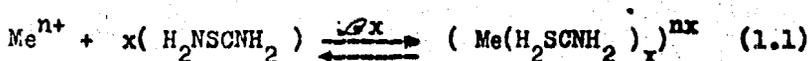
NaCN habría que realizar un estudio económico exhaustivo tomando en cuenta que porcentajes de Mn presenta el mineral, ya que éste puede recuperarse de la solución proveniente de la lixiviación con SO_2 del mineral fresco, y de las leyes de Au y Ag que presentan los minerales.

T R A B A J O S A F U T U R O

1.- LA TIUREA COMO AGENTE LIXIVIANTE PARA EL CASO DEL ORO Y PLATA.

Se han investigado varios agentes lixiviantes tales como sulfitos, haluros y la tiourea entre otros para el caso del oro u plata, dentro de los cuales la tiourea se ha considerado más importante como lo indica J.B. Hisky (39).

La tiourea (H_2NSCNH_2) es un compuesto orgánico que se disuelve en agua y produce complejos estables en soluciones ácidas cuando reacciona con los metales tal y como lo indica la siguiente reacción:



donde:

Me es el metal

n es la valencia del metal

x es el coeficiente estequiométrico o de coordinación

y K_x es la constante de formación de la reacción.

La tiourea presenta ventajas y desventajas como cualquier otro agente lixiviante, dentro de las cuales se pueden citar las siguientes:

Ventajas

- a).- Casi no produce problemas de contaminación.
- b).- No consume CaO debido a que la tiourea reacciona sobre el oro y la plata en soluciones ácidas.
- c).- Hay una disolución más rápida del oro y de la plata.
- d).- Se pueden lixiviar minerales refractarios de oro y plata como Hessita (Ag_2Te), Caragirita ($AgCl$) entre otros.

e).- La solubilidad y naturaleza catiónica del complejo metal-tiourea hace más selectiva la recuperación del oro y de la plata.

Desventajas.

a).- El uso de elementos oxidantes tales como O_3 , Fe^{3+} , H_2O_2 entre otros.

b).- La presencia de una cantidad excesiva de iones Fe^{3+} ocasiona un serio problema debido al gran consumo de tiourea.

c).- El método de tiourea se considera antieconómico cuando existen otros metales como por ejemplo los de transición debido a la formación de complejos de éstos con la tiourea.

d).- Cuando se desean lixiviar concentrados no se recomienda este proceso, debido al gran consumo de reactivo que se tiene.

2.- LIXIVIACION A PRESION DE MINERALES QUE CONTIENEN METALES PRECIOSOS.

Generalmente se requieren grandes periodos de reacción en el proceso de cianuración tradicional, los cuales van desde 10 h a 50 h y en algunos casos aún mayores con objeto de obtener mayores recuperaciones.

Por tal motivo se han realizado investigaciones con el objeto de reducir el tiempo de lixiviación sin disminuir su eficiencia. Los factores que se han investigado incluyen un incremento en la presión parcial del oxígeno que va desde 0.2 bar hasta 50 bar y el incremento en la temperatura que va desde 20°C (lixiviación atmosférica en tanque agitador) hasta 120°C (lixiviación en autoclave).

Además de los factores antes mencionados también se han realizado investigaciones acerca de la descomposición del cianuro por oxidación a altas temperaturas y presiones parciales de oxígeno, debido a que estos parámetros también se experimentan en la lixiviación en autoclave.

Para la lixiviación a presiones de oxígeno elevadas se ha investigado un nuevo equipo experimental denominado tubo reactor o digestor (2). Para hacer una similitud con el tubo reactor se realizó una prueba con un mineral auro-argentífero el cual contenía 19.8 g de Au/t, ajustada la pulpa a 50% de sólidos y ajustándose el pH a 10.5 por medio de la adición de cal. Esta prueba se efectuó durante 15 minutos con agitación y 25 bar de presión de oxígeno.

Los resultados de estos experimentos fueron los que se muestran en la tabla No. 1.

Temperatura (°C)	20	50	90
Presión (bar)	25	25	25
Disolución de Au (g/t)	1.26	0.67	0.69

Esto significa que el 96.5% se puede solubilizar en 15 minutos, por lo que se cree conveniente el aplicar el tubo digestor o reactor en la tecnología de la lixiviación del Au (y quizá a la de la plata).

VENTAJAS DE LA TECNOLOGIA DEL TUBO REACTOR.

- a).- Sólo tiene una parte mecánica, la cual consta de varias partes móviles (bomba de pistón con membrana).
- b).- Involucra velocidades de flujo grandes, lo que trae consigo una transferencia de masa más efectiva a lo mismo que un intercambio calorífico mayor que el que se logra en autoclaves con agitadores mecánicos.
- c).- Los altos coeficientes de transferencia de calor permiten una área pequeña en el intercambio calorífico.
- d).- Los tiempos de reacción se reducen hasta 15 minutos.
- e).- Un mejor y más rápido manipuleo del equipo así como un mantenimiento más simplificado.

EXPERIMENTOS DE CIANURACION BAJO PRESION.

Para realizar las pruebas de cianuración tanto a presiones elevadas como a presión atmosférica se utilizó un conglomerado silicoso cuyo análisis se muestra en la tabla No. 2.

Tabla No. 2. Análisis del mineral utilizado en las pruebas de cianuración.									
Elemento	Au	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	S	Fe
g/t	17.6	-	-	-	-	-	-	-	-
%	-	3.6	0.2	0.4	0.1	0.4	0.1	1.3	1.5

y cuyo análisis de mallas se muestra a continuación:

25.2% mayor de 0.063 mm 8.77 mayor de 0.032 mm
 13.0% mayor de 0.045 mm 43.41% menor de 0.032 mm

Para la lixiviación atmosférica se preparó una pulpa con los contenidos que se dan en la tabla No. 3

Tabla No. 3. Composición de la pulpa utilizada en la prueba de lixiviación atmosférica.				
g de mineral	ml de H ₂ O	g de Ca(OH) ₂	g de NaCN	pH
300	2000	3.5	0.15	11.5

Para la lixiviación a presiones elevadas de oxígeno en autoclave se preparó la pulpa cuya composición se muestra en la tabla No. 4.

Tabla No. 4. Composición de la pulpa utilizada en la prueba de lixiviación a altas presiones de oxígeno en autoclave.			
g de mineral	ml de H ₂ O	g de Ca(OH) ₂	g de NaCN
200	680	2.3	0.1

Con objeto de tener una base de comparación de la disolución del oro bajo presión, primero se investigó la extracción de éste bajo presión atmosférica y temperatura ambiente,

para lo cual se burbujeo una ligera cantidad de oxígeno a la suspensión. El resultado de ésta prueba se muestran en la figura No. 1. En ella se puede ver que se necesitaron cerca de 24 h de lixiviación atmosférica para obtener una disolución de 95% a 96% de Au.

En la lixiviación con cianuro bajo presión elevada de oxígeno, se varió la cantidad de éste último y cuyos resultados se muestran en la gráfica No. 3. Además se proporciona una comparación entre los dos tipos de lixiviación antes mencionados.

Los resultados muestran que con una presión de 20 bar de O_2 y con cerca de 30 minutos de lixiviación se logró la óptima disolución del oro.

Para conocer el comportamiento del $NaCN$ a elevadas temperaturas y poderse aplicar a la lixiviación a presión, se realizaron varias pruebas en las cuales se varió la temperatura, manteniéndose constante la presión de oxígeno a 50 bar y además variándose el tiempo de permanencia en intervalos de 10 minutos.

Los resultados se muestran en la figura No. 2 en la cual se puede ver que a temperaturas mayores de $75^{\circ}C$ el cianuro de sodio se descompone muy rápidamente. Sin embargo, a concentraciones elevadas de cianuro, por ejemplo 340 mg/l, la temperatura tiene poco efecto.

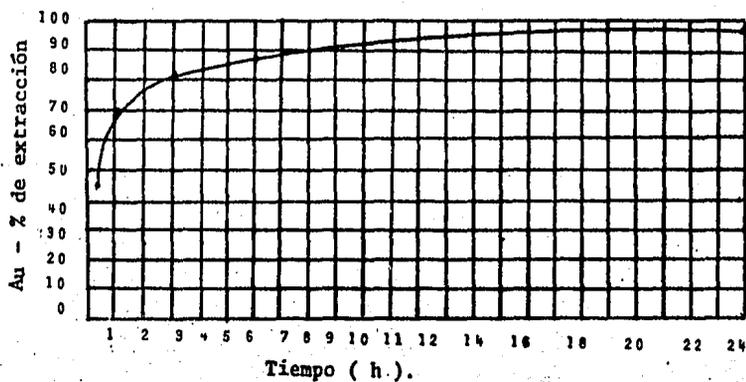


Figura No. 1. Extracción del oro bajo presión atmosférica.

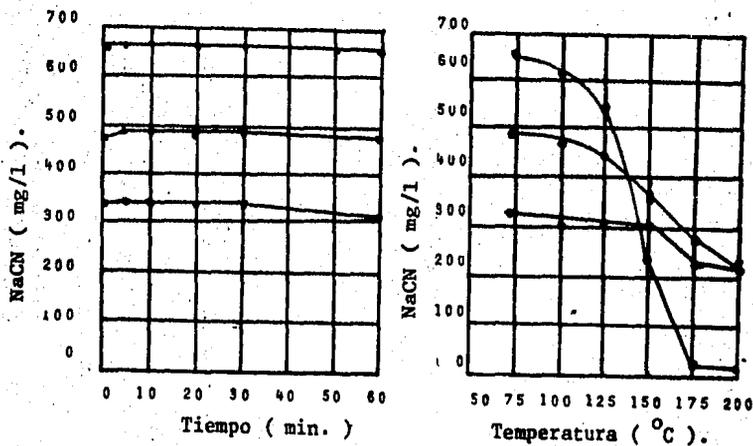


Figura No. 2. Influencia del tiempo y temperatura sobre la descomposición del NaCN.

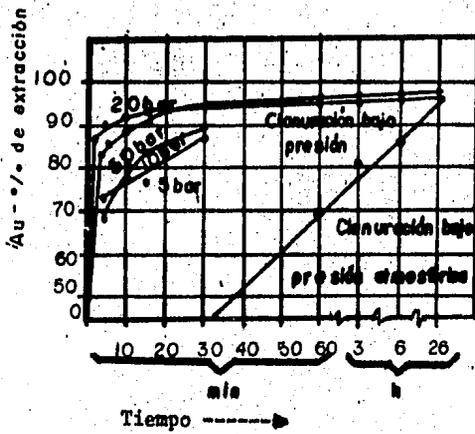


Figura No. 3. Influencia del tiempo y presión de O_2 sobre la extracción del oro - 20 C; 200 g de mineral /litro de agua; 1 g de NaCN/kg de mineral; 17.6 g de Au/t de mineral.

B I B L I G R A F I A

1a. Parte: Revisión Bibliográfica.

- (1).- Bosqui, F.L., y Dorr: Cyanidation and concentration for gold and silver ores, McGraw Hill, New York (1950)., p. 3-14.
- (2).- H.B. Pietsch y M.T. Rathje: Research of pressure leaching of ores containing precious metals., Erzmetall., 36 (1983)., p. 261-264.
- (3).- Elsner., Jal. f. prak. Chem. (1846) 37, 441-6.
- (4).- Janin., Min. Ind. (1892) 1, 239.
- (5).- Bodlaender., Ztsch. angew. Chem (1896) 583-7.
- (6).- Barsky, Swinson y Hardley., Trans. A.I.M.M.E. (1934) 112, 660.
- (7).- Julian & Smart., Cyaniding gold and silver ores. p.90.
- (8).- Julian. H.F.? and Smart., E., 1903, Cyaniding gold and silver.
- (9).- Maclaurin. J.S. 1893, The dissolution of gold in a solution of potassium cyanide: J. Chem. Soc., v.63 p. 724-738
- (10).- Barsky, Swinson and Hadley. Chemistry of cyanidation Am. Cyanamid. Co. Tech. Paper 21
- (11).- Maclaurin J.S., 1895. Action of potassium cyanide solution on New Zealand gold and silver: J. Chem. Soc. v. 67, p. 199-212.
- (12).- Kameda. M., 1949. Fundamental Studies on solution of Au in cyanide solutions II. On equations of reactions and effects of Cyanide strenght and others variables on dissolution rate. 15 ed., v. 3, p. 223-230.
- (13).- Harned. H.S., and Owen, B.B., 1958, The physical

Chemistry of electrolytic solutions: Reinhold,
New York.

- (14).- Combi, L., 1958, Cyanidation of gold and analogous metals by hydrocyanic acid and oxygen; Att, accad, nazl Lincei, Rend., Classe sci. fis., mat. e nat., vol. 24, p. 129-131; CA v. 52, p. 14473f.
- (15).- W.H.A., 1919, The solubility of gold in cyanide solutions; J. Chem. Metall. Min. Soc., S Africa, v. 20. p. 1-8.
- (16).- Kudryk., v., and Kellogg H.H., 1954, Mechanism and rate-controlling factors in the dissolutions of gold in cyanide solutions; J. Metals, v. 6. p. 541-548.
- (17).- Kakowski, I.A., and Kholmanskikh, Yu. B., (The kinetics of the silver Cyaniding process): Izvest Akad. Nauk SSK, Otdol. tech. Nauk, Met. i toplivo, v. 1959 (5), p. 97-106.
- (18).- Barsky, Swinson and Hadley. Chemistry of cyanidation Am. Cyanamid. Co. Tech. Paper 21.
- (19).- F. Habashi. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. Montana College of Mineral Science and Technology. v. 59 (1967) p. 29-34.
- (20).- Sulman. I.M.M. Vol. X, p. 127.
- (21).- Leaver and Woolf. Copper & Zinc in Cyanidation-sulphides-Acid Precipitation, Tech. Paper 494 (1931). U.S. Bureau of Mines.
- (22).- Hadley and Kentro: Copper Cyanogen Complex in Cyanidation. Trans. C.J.M.M., 48, 1945, p. 237-251.
- (23).- Glennell. The cyanide handbook. p. 80.
- (24).- Virgos. I.M.M., Vol. X, p. 109.

- (25).- Williams. Chemistry of cyanogen compounds.
- (26).- Zangew. Chem. 44, p. 383-5 (1931).
- (27).- Research Conducted in Mineral Dressing Laboratory
on the American Cyanamid Co. .
- (28).- American Institute Mining & Metallurgical Engineer
Transactions, p. 369 (1930).
- (29).- Trans Inst. Min. & Met., Vol. 42 (1933) p. 298 y
p. 251.
- (30).- W. Rosell. Inst. Min. & Met., Vol. 42 (1938).
p. 251.
- (31).- L. Espinosa: Tratamiento de Minerales Mangano-argen
tíferos., Geomimet 2da. época. Vol. 67 (1974)
p. 4-13.
- (32).- N. Hadley & H. Tabachnick: Chemistry of Cyanidation.
Am. Cyanamid Co., Vol 23 (1958).

2da. Parte. Desarrollo Experimental.

- (33).- M. Bujor y A. Maquet: Difracción de rayos X y micros
copia electrónica., Facultad de Química U.N.A.M.
(1970).
- (34).- B.D. Cullity: Elements of X-ray diffraction., Vol. 1
2nd. Edition., Notre Dame. Indiana. (1977),
p. 107-126.
- (35).- P. Honig: Principles of Sugar Technology., Vol. 1.,
Elsevier Publishing Co., New York. U.S. (1962),
p. 5-6.
- (36).- S.L. Smith: Fire Assaying For Gold and Silver.,
Jacobs Assay Office., Tucson, Arizona., (1979).
- (37).- N.H. Furman: Standar Methods of Chemical Analysis.,
Vol. 1., New York., (1939),, p. 761.

- (38).- A. Morales y M.F. López: Estudio Metalúrgico sobre la Muestra Auro-argentífera Procedrnte de la Mina " El Aguaje " Localizada en Guanaceví Dgo., Comisión de Fomento Minero., (1984).
- (39).- J.B. Hisky: Thiourea as a lixiviant for gold and silver., Society of Mining Engineers of A.I.M.M.E. feb. 22-26., (1981)., p. 1-8.