Estudio Cinético de la Lixiviación de Plata en el Sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+} Contenido en Residuos Minero-Metalúrgicos

Juan Hernández, Isauro Rivera, Francisco Patiño y Julio C. Juárez

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales,
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184. Mineral de la Reforma, Hidalgo-México.
(e-mail: jutj731101@hotmail.com)

Recibido Sep. 13, 2012; Aceptado Oct. 22, 2012; Versión final recibida Nov. 16, 2012

Resumen

Se ha realizado un estudio sobre la cinética de lixiviación de plata en el sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+} que se encuentra contenida en las escombreras de Dos Carlos del Estado de Hidalgo en México. La concentración de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ influye considerablemente sobre la velocidad de lixiviación obteniéndose un orden de reacción de 0.98 en el rango de 15.8 a 126.4 g L^{-1} , logrando recuperaciones de plata en solución del 73%. Se ha analizado también el efecto de la temperatura y la adición de cobre en la cinética. La temperatura tiene una marcada influencia sobre la velocidad global de la reacción en el rango de 15 a 60°C. Se logró disoluciones de plata del 97% a la más alta temperatura estudiada, obteniendo un valor de 43 kJ mol^{-1} para la energía de activación. La adición de cobre favoreció la velocidad de lixiviación de la plata, obteniendo un orden de reacción de 0.35 respecto a la $[\text{Cu}^{2+}]$ y alcanzando un 95% de plata lixiviada.

Palabras clave: lixiviación, cinética, orden de reacción, producción de plata, residuos minerales

Kinetic Study of the Leaching of Silver in the System $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+} , Contained in Mining-Metallurgical Waste

Abstract

A study on the leaching kinetics of silver involved in the system $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+} that is found in the tailings of Dos Carlos in the state of Hidalgo in Mexico. The concentration of $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ considerably affects the leaching rate obtaining a value of 0.98 for the order of reaction in the range of concentrations from 15.8 to 126.4 g L^{-1} of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, achieving silver recovery of 73%. The effect of temperature and of the addition of copper has been also analyzed. Temperature has a remarkable effect over the overall reaction rate in the range from 15 to 60 °C. Solutions of silver of 97% were obtained at the highest temperature of the study obtaining a value of 43 kJ mol^{-1} for the activation energy. Copper addition favored the leaching rate of silver, obtaining a reaction order of 0.35 with respect to the concentration of $[\text{Cu}^{2+}]$ and reaching 95% of leached silver.

Keywords: leaching, kinetics, order of reaction, production of silver, mining-metallurgical waste

INTRODUCCIÓN

Los procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de minerales de oro y plata, han incluido diferentes tecnologías como el beneficio de patio, los tanque Pachuca y molienda-flotación-cianuración; sin embargo, actualmente se siguen buscando agentes complejantes alternativos al cianuro, debido principalmente a los bajos porcentajes de disolución obtenidos en minerales refractarios y de baja ley en éste medio (Jeffrey et al., 2002) y al alto impacto ambiental que presenta el cianuro.

Tradicionalmente el Estado de Hidalgo, México ha tenido actividad minera desde hace aproximadamente 455 años, lo cual ha generado un volumen importante de escombreras de más de 100 millones de toneladas, dando como resultado cuatro depósitos de desechos mineros con contenidos de metales preciosos que oscilan entre 25-120 g Ag ton^{-1} y de 0.3-1.5 g Au ton^{-1} , (Salinas et al., 2006, Patiño y Ramírez 1991). Estas escombreras contienen minerales piríticos y cuarcíferos en donde los valores metálicos se encuentran encapsulados en las partículas de cuarzo, lo cual complica la extracción de los metales preciosos. Por otro lado, también la presencia de algunos elementos y especies consumidoras de cianuro (cianicidas), no permiten en muchos casos lograr una extracción adecuada de los valores metálicos, contenidos en compuestos refractarios, lo cual constituye un problema metalúrgico de los procesos convencionales (Patiño y Ramírez 1991, Abbruzzese et al., 1995).

(Omer Kuzugundeli y Cetin Kantar 1999) evaluaron varias alternativas para mejorar los procesos actualmente utilizados para la extracción de oro y plata, mencionan que los tiosulfatos son una buena alternativa para la lixiviación del oro y que el proceso se ve favorecido con la presencia de iones de cobre, además que la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto, son los principales factores que afectan la velocidad de disolución del metal. (McNulty 2001) realizó una investigación de cinco sistemas diferentes, para encontrar agentes lixiviantes alternativos al cianuro, para la lixiviación de oro y plata, reportando que no existe razón convincente para que estos sistemas alcancen el porcentaje de oro disuelto comparado con el proceso de cianuración. (Jeffrey 2001) estudió la lixiviación de oro y plata utilizando una microbalanza rotatoria electroquímica de cristal de cuarzo; en el estudio se reporta que la velocidad de disolución está limitada por la difusión del ion cúprico. Se calcula el coeficiente de difusión encontrando que la reacción está controlada por la difusión en la película.

(Aylmore and Muir 2000) reportaron que los tiosulfatos son una alternativa no toxica al proceso de cianuración y que el adicionar cobre en el sistema presenta varias ventajas sobre el proceso convencional. Así mismo (Aylmore 2001) menciona que los tiosulfatos tienen la capacidad de recuperar metales preciosos de minerales difíciles de tratar. (Rivera 2003) estudió la cinética de lixiviación de plata de alta pureza (99.9%) utilizando una placa de plata de sección 19.8 cm^2 en el sistema $O_2-S_2O_3^{2-}$, alcanzando a disolver 71.6 moles de Ag/ $cm^2 \times 10^6$, a temperatura ambiente, utilizando una $[S_2O_3^{2-}]$ de 0.2M y 1 atm de PpO_2 a 1000 min^{-1} . Encontrando que el mecanismo que gobierna la velocidad de lixiviación de la plata es el transporte de oxígeno a la interfase sólido-líquido.

(Oraby et al., 2009) evaluaron los efectos de varios parámetros sobre la cinética de lixiviación de plata usando la técnica de disco giratorio en depósitos abiertos y cerrados, encontrando que la velocidad de lixiviación de la plata fue afectada positivamente por el aumento en las concentraciones de amoníaco, tiosulfatos y Cu^{2+} . Recientemente (Juárez et al., 2012) realizaron una investigación de lixiviación de la plata, en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$, reportando que la temperatura y la concentración de tiosulfatos favorecen el incremento de la disolución de plata en el sistema. También reportaron que el proceso de disolución de la plata se ve favorecido por la presencia de iones de Zn^{2+} , alcanzando recuperaciones máximas de plata lixiviada del 97%.

Sin embargo, la química y cinética de lixiviación con tiosulfatos actualmente representa un reto en el sector metalúrgico, ya que en las investigaciones publicadas al respecto, se reportan escasos datos cinéticos y han sido publicadas variadas condiciones de análisis referentes al efecto de la temperatura, concentración de tiosulfatos, atmosfera de disolución y naturaleza del mineral. Por lo cual, en el presente trabajo se estudia la cinética de disolución de plata contenida en escombreras metalúrgicas, utilizando el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$ como una alternativa a la cianuración convencional.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el presente estudio se seleccionaron las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo, México. El mineral fue previamente caracterizado química y mineralógicamente, mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopia de Emisión por Plasma Acoplado por Inducción (ICP) y Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). Posteriormente fue molido por un tiempo de 8 minutos, realizándose una molienda tipo bach a una velocidad de trabajo de 71.87 rpm, con una carga

de bolas de 10.23 Kg y una carga de pulpa de 3097.77 g, la cantidad de agua fue de 930 mL y se utilizó una unidad de molienda marca Denver con molinos de bolas. Los experimentos de lixiviación se realizaron en un reactor de vidrio de 1000 mL de capacidad, el cual fue montado sobre una placa de calentamiento con agitación magnética a 750 rpm. El pH fue medido continuamente y ajustado en todos los experimentos con adiciones controladas de NaOH al 0.2 M. Se inyectó oxígeno de pureza industrial, para dar una atmósfera de presión en el interior del reactor. La temperatura del sistema fue controlada por medio de un termopar acoplado a la parrilla de calentamiento. El inicio de la reacción se tomó como aquel instante en que la muestra del mineral entra en contacto con la solución lixiviante. Posteriormente se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo *t*, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica para seguir el avance de la reacción mediante la concentración de Ag a diferentes temperaturas. La cinética de lixiviación con tiosulfatos se llevó a cabo bajo las condiciones experimentales presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales.

Parámetros	Condiciones Experimentales
Diámetro de partícula (micras)	106
[Cu ²⁺] (g L ⁻¹)	0.125, 0.25, 0.5, 1, 4
[S ₂ O ₃ ²⁻] (g L ⁻¹)	15.8, 31.6, 79.0, 126.4 y 189.6
Temperatura (°C)	15, 25, 35, 50 y 60
Velocidad de agitación (min ⁻¹)	750
Sistema de agitación	magnético
Presión parcial de O ₂ (atm)	0.2 y 1.0

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del mineral

Los resultados obtenidos de la caracterización confirmaron que la composición química del mineral es la siguiente: SiO₂ (75 %), Al₂O₃ (8 %), Fe₂O₃ (5 %), SO₃ (5 %), K₂O (3.4 %), CaO (1.5 %), Na₂O (0.4 %), MgO (0.4 %), TiO₂ (0.3 %), MnO (0.15 %), P₂O₅ (0.1 %) y la concentración de la plata es de 71 g/ton⁻¹.

Estequiometría de las Reacciones

Debido a la complejidad que constituye la mineralización presente en las escombreras es complicado determinar la estequiometría del sistema estudiado, por lo que únicamente se presenta una estequiometría teórica basada en los resultados de la caracterización la cual demostró que la plata se encuentra presente en las escombreras como plata metálica y sulfuro de plata.

Plata metálica

Sulfuro de Plata

Estudio cinético de la lixiviación de plata en medio S₂O₃²⁻-O₂-Cu²⁺

Para determinar la velocidad de lixiviación de la Ag contenida en las escombreras en el sistema propuesto, se efectuaron una serie de experimentos, estudiando los efectos [S₂O₃²⁻], [Cu²⁺], Temperatura y PpO₂. Los resultados se presentan a continuación:

Efecto concentración de tiosulfatos

Para determinar el efecto del agente complejante sobre el grado de disolución de la plata, se realizaron diferentes experimentos variando la concentración de tiosulfatos en el rango de 15.8 a 189.6 gL⁻¹, manteniendo constantes los demás parámetros. En la Figura 1, se muestra la fracción de plata lixiviada en tiempos de ataque de 240 minutos para todas las concentraciones de tiosulfatos utilizadas, se observan líneas rectas, cuyas pendientes representan la constante experimental de la velocidad (K_{exp}) observándose

que al incrementar la concentración de tiosulfatos de 15.8 gL^{-1} hasta 126.4 gL^{-1} aumenta también la velocidad de reacción. Sin embargo, al seguir incrementando la concentración del agente complejante la velocidad de la reacción es independiente de la concentración del complejante. La máxima recuperación de plata fue del 73 % a 126.4 gL^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Fig. 1: Extracción de plata en función del tiempo. Efecto $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

En la Figura 2, se representa el log de la K_{exp} en función del log de la $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, el valor de la pendiente obtenida representa el orden de reacción (n) que para el rango de 15.8 a 126.4 gL^{-1} , se establece en 0.98 cambiando a 0 a mayores concentraciones de tiosulfatos. El fenómeno de que ocurra un cambio de orden de reacción se debe a que a bajas concentraciones de tiosulfatos la velocidad de lixiviación de la plata depende esencialmente del propio complejante y de la presión parcial de oxígeno; sin embargo, como puede observarse en la misma Figura a partir de una cierta concentración de tiosulfatos la velocidad de lixiviación se mantiene estable y no se ve afectada por la concentración del complejante, pasando la velocidad de lixiviación a depender únicamente de la concentración del oxígeno disuelto en el sistema.

Fig. 2: Dependencia de la K_{exp} frente a la $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$
Orden de reacción $n = 0.98$, en el rango de 15.8 a 126.4 gL^{-1} .

Efecto concentración de Cu²⁺

Para determinar el efecto de la concentración de Cu²⁺ sobre la velocidad de disolución de la plata, se realizaron experimentos con concentraciones de cobre en el rango de 0.125 a 4 gL⁻¹, manteniendo constantes los demás parámetros. En la Figura 3 se presenta el log K_{exp}, frente al log [Cu²⁺]. La determinación de la K_{exp} se realizó como en el efecto estudiado anteriormente. El valor de la pendiente de los datos mostrados en esta figura representa el orden de reacción n, que en el rango de 0.125 a 0.5 gL⁻¹ de Cu²⁺ es en n=0.35, pasando a n= 0 a concentraciones superiores a 0.5 gL⁻¹ de [Cu²⁺]. El cambio de orden de reacción se debe a que abajas concentraciones de Cu²⁺ la velocidad de lixiviación depende de la propia concentración del Cu²⁺, de la concentración de tiosulfatos y de la presión parcial de oxígeno; pero a partir de una cierta concentración de Cu²⁺ (0.5 gL⁻¹), la velocidad de lixiviación no se ve afectada por la concentración del ion cobre, pasando la velocidad de lixiviación de plata a depender únicamente de la concentración de tiosulfatos y de la concentración del oxígeno disuelto en el sistema.

El valor de n=0.35 es indicativo que la adición de iones de cobre incrementa la velocidad de reacción de disolución de la plata, este incremento en la velocidad se debe a una reacción en paralelo a la oxidación de la plata por el oxígeno, de acuerdo a la reacción de reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ la cual coadyuva a la oxidación de la plata. La máxima recuperación del metal precioso fue de 95% a 0.4 gL⁻¹ de [Cu²⁺] a temperatura ambiente. Como puede observarse a bajas concentraciones de Cu²⁺.

Fig. 3: Dependencia de la K_{exp} en función de [Cu²⁺]. Orden de reacción n= 0.35.

Efecto Temperatura

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación de la plata; esta se varió en el rango de 15°C a 60°C, manteniendo los demás parámetros constantes. En la Figura 4 se presenta la X_{Ag} en función del tiempo de ataque, observándose el aumento en la velocidad de reacción al incrementar la temperatura, la recuperación de plata fue del 97 % para la máxima temperatura de 60°C.

Fig. 4: Extracción de plata en función del tiempo, efecto temperatura.

Se calculó la energía de activación del sistema, graficando el logaritmo neperiano de K_{exp} en función del recíproco de la temperatura, en donde la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales representa la energía de activación (E_a) dividida por el valor negativo de la constante universal de los gases, como se muestra en la Figura 5.

Fig. 5: Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura: $E_a=43 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La energía de activación calculada para este sistema es de 43 kJ mol^{-1} , este valor indica que la reacción química controla el proceso de lixiviación de la plata en el sistema estudiado.

Efecto presión parcial de oxígeno

Se realizaron dos experimentos bajo las siguientes condiciones: a 0.2 y 1.0 atm de presión de oxígeno, manteniendo los demás parámetros constantes. En la Figura 6, se observa que existe una fuerte dependencia de la presión parcial de oxígeno sobre la reacción de lixiviación de la Ag, incrementándose la recuperación de 31% para la presión de 0.2 atm, hasta 61% para 1 atm. Lo anterior confirma que a mayor concentración de oxígeno la reacción es favorecida.

Fig. 6: Efecto de la presión parcial de oxígeno sobre la reacción de lixiviación de la plata.

CONCLUSIONES

En el proceso de disolución de plata propuesto, se observó que el incremento de la concentración de tiosulfatos, aumenta la plata disuelta en la solución lixiviante, siendo de 34 % al utilizar 15.8 gL^{-1} hasta 73% para una concentración de 126.4 gL^{-1} a temperatura ambiente. El orden de reacción fue de $n=0.98$ para el mismo rango de concentraciones. El aumento de la temperatura tuvo una marcada influencia sobre el grado de disolución de la plata, debido a que se observó, que incrementó la recuperación del metal precioso, de 32 % hasta 97 % al pasar de 15°C a 60°C utilizando 79 gL^{-1} de concentración de tiosulfatos. La E_a del

sistema fue de 43 kJ mol^{-1} , este valor es indicativo de que el proceso está controlado por la reacción química. El proceso de disolución de plata se vio favorecido por la presencia de iones de cobre alcanzando disoluciones de plata del 95 % a temperatura ambiente. Por lo que de acuerdo a los resultados el sistema propuesto puede ser considerado una alternativa para tratar minerales refractarios, debido a que, bajo ciertas condiciones se alcanzan disoluciones máximas del 97 % de Ag.

REFERENCIAS

Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda y F. Veglio, *Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy*, Hydrometallurgy, Vol. 39, 265-276 (1995).

Aylmore, M. G., *Treatment of a refractory gold and copper sulphide concentrates by copper ammoniacal thiosulfate leaching*, Miner. Eng. 14 (6), 615-637, (2001).

Aylmore, M. G. y D. M. Muir, *Thiosulfate leaching of gold- A review*, Mineral Engineering, 14, 2, 135-174, (2000).

Jeffrey, M. I., Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions. Hydrometallurgy, 60, 7-16, (2001).

Jeffrey, M.I., Breuer P. L. Choo W. L., *A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate and chloride systems*, Metallurgical and materials transaction B, 32B, 979-986, (2002).

Juárez, J.C., I. Rivera, F. Patiño, M.I. Reyes., *Efecto de la temperatura y concentración de tiosulfatos sobre la velocidad de disolución de la plata en medio $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-O}_2\text{-Zn}^{2+}$* , Inf. Tecnol., 23(4), (2012).

Kuzugüdenli, O. E., Kantar, C. *Alternatives to gold recovery by cyanide leaching*, Erc. Univ. Fen Bil. Derg. 15, 1-2, 119-127, (1999).

McNulty, T., *Cyanide substitutes*, Mining Magazine, 184-5, 256-261, (2001).

Oraby, E., Kinetic an electrochemical study of silver leaching in thiosulfate solutions using a closed vessel system. In ICMS Pty Ltd (ed), CA (2009).

Patiño, F., y J. Ramírez, *Grinding of the Jales de Santa Julia de la Compañía Real del Monte y Pachuca*, S.A. de C.V. México, EMC'91: Non-ferrous Metallurgy– Present and future, Elsevier Applied Science, London and New York, julio (1991).

Rivera I., Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales, Tesis Doctoral Universitat de Barcelona (2003).

Salinas, R.E., y otros 4 autores. *La problemática de los jales en el Estado de Hidalgo*, Memoria del IV Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales, 237-328, México, (2006).