

Principios termodinámicos y cinéticos de la cianuración de oro y sus efectos en el proceso. Una revisión

Thermodynamic and kinetic principles of gold cyanidation and its effects on the process. A review



Fuente: <https://www.asturnatura.com/mineral/oro/8.html>

García-Rosales Eber Manuel^a, Camporredondo-Saucedo Jesús Emilio^a, Castruita-Avila Laura Guadalupe^b, Equihua-Guillen Fabian^b

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México

^b Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Coahuila; Av. Barranquilla S/N, Colonia Guadalupe C.P. 25750, Monclova, Coahuila, México

Correspondencia para autor:
García-Rosales, Eber Manuel
Facultad de Ciencias
Químicas, UAdeC

Correo electrónico: ebergarcia@uadec.edu.mx

Resumen

En el siguiente artículo de revisión se sintetizan los principios que afectan el rendimiento en la cianuración del oro. Se aborda el tema desde varias disciplinas como la química, termodinámica y la cinética estas son pilares para poder comprender cuales son los mecanismos que ocurren durante la cianuración del oro y como varios factores son responsables para mejorar el rendimiento en la recuperación del oro a través de diversos minerales. A pesar que el tema en general, ya tiene relativamente un gran estudio, existen aspectos que tienen efecto en el rendimiento que no han sido completamente explorados como, los relacionados con la cal de cianuración (reguladores de pH). Este artículo de revisión, muestra las bases para poder entender este y otros tipos de problemas de la cianuración del oro.

Palabras clave: cianuración, oro, cal,

Abstract

The following review article summarizes the principles that affect gold cyanidation performance. The subject is viewed from various disciplines such as chemistry, thermodynamics and kinetics these are pillars to understand the mechanisms that occur during the cyanidation of gold and how many factors are responsible for improving performance in the recovery of gold through various minerals. Although the subject in general, already has a relatively large study, some aspects have an effect on performance that has not been fully explored such as, those related to cyanidation lime (pH regulators). This review article shows the basis for understanding this and other types of gold cyanidation problems.

Keywords: cyanidation, gold, lime

Introducción

La historia de la hidrometalurgia moderna empezó con el descubrimiento de cómo obtener oro y otros metales preciosos a partir de minerales. Uno de sus grandes pioneros fue John Steward MacArthur, quien en 1887, fue reconocido por establecer el proceso de cianuración. Gracias a la implantación del proceso de cianuración la producción de oro en todo el mundo se duplicó rápidamente como consecuencia de la aplicación del proceso en la industria minera. Desde las primeras aplicaciones de la cianuración, los procesos hidrometalúrgicos se han desarrollado y crecido de acuerdo con las necesidades del proceso y la complejidad del mineral.

Los procesos hidrometalúrgicos tienen como objetivo recuperar un metal de una solución mediante un proceso de lixiviación. La lixiviación es un ataque químico realizado a un mineral en una solución, seguida de la concentración y purificación de la solución y finalmente, la recuperación del metal. El procesamiento de mineral de oro por lixiviación es uno de los ejemplos más destacados de los primeros procesos basados en hidrometalurgia. La mayor parte de la recuperación de oro parte de la utilización de diversos minerales de oro, seguido de la implementación de un proceso de lixiviación con cianuro alcalino (Yannopoulos,1991).

Una manera de clasificar los minerales de oro, es la forma en que el oro esta aleado con otros elementos o minerales. De esta manera se puede encontrar como oro libre y oro combinado con distintos sulfuros, silicatos y/o minerales. Ejemplos de la combinación del oro se detectan en sulfuros de hierro (pirita, y pirrotita), sulfuros de arsénico, sulfuros de cobre (calcopirita) y sulfuros como la galena y blenda. También se ha encontrado en minerales carbonáceos, gráfiticos y de manganeso, en menor medida se dispone en silicatos, carbonatos y óxidos de hierro (Chuquiyauri, 2018). Es conocido que la retención del oro es reducida, ocurriendo en presencia de un número limitado de reactivos para su recuperación, entre ellos el cianuro de sodio, por eso la cianuración del oro es un proceso ampliamente utilizado para esta tarea (Syed, 2012).

El procesamiento de oro a través de minerales, es una tarea cada vez más complicada, esto se debe a su baja concentración en la corteza y/o que los minerales que están disponibles para la recuperación de oro, son minerales complejos de tratar. La cianuración de oro, es un proceso relativamente estudiado, pero no se han llegado a conocer completamente los mecanismos que intervienen en el proceso ni todas las variables que intervienen en él.

El objetivo de este trabajo es conocer los fundamentos de la de cianuración de oro,

para atraer a la comunidad en la búsqueda de su mejora. El interés en seguir buscando maneras de mejorar la técnica de cianuración de oro tiene un impacto en diversas áreas científicas, tecnológicas y económicas.

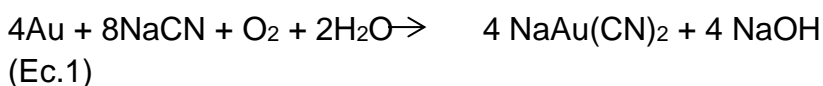
Cianuración del oro

La cianuración del oro, es una lixiviación empleando cianuro como agente lixivante. Se ha constituido como la técnica preferida para la extracción de los metales preciosos especialmente el oro y la plata, desde que J.S. MacArthur propuso la técnica en 1887. Durante más de un siglo se ha venido utilizando el cianuro para la recuperación de oro, debido a su alta eficiencia y costo relativamente bajo, por estas razones es que aproximadamente un 18% de la producción mundial de cianuro se utiliza en operaciones mineras para la recuperación de oro (Syed, 2012).

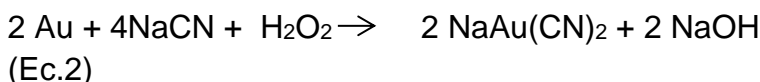
La cianuración es un proceso hidrometalúrgico basado en la utilización de soluciones de cianuros como medio químico para lixiviar el oro contenido en minerales. Los cianuros más importantes que se usan en este procedimiento son el de potasio (KCN), sodio (NaCN) y calcio $[Ca(CN)_2]$. Las sales de cianuro, se disuelven en el agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre. Las sales mencionadas son fuentes eficientes de cianuro para la lixiviación. Sin embargo, el cianuro de sodio y potasio son más solubles que el cianuro de calcio y están disponibles de forma más pura, lo cual tiene ventajas para el manejo del reactivo en lixiviación. La elección del tipo de cianuro depende de la aplicación, costo y disponibilidad de la sal (Marsden y House, 2006). El cianuro de sodio es la sal más utilizada y de la cual se tiene más conocimiento de sus reacciones con el oro (Vaughan, 2004).

Mecanismos químicos de la cianuración

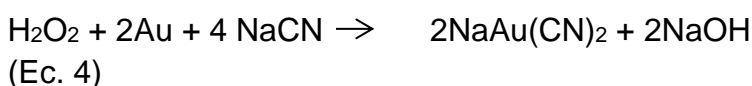
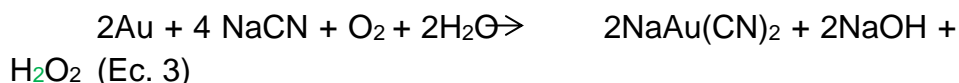
Diversas teorías químicas han sido propuestas para dar explicaciones de como ocurre el proceso de cianuración del oro. En 1846, Elsner, con su teoría del oxígeno, demostró que este era vital para la retención de oro en solución de cianuro. Tal como se presenta en la siguiente ecuación:



Janin, propuso con sus estudios la reacción siguiente, esta muestra que se genera gas hidrógeno durante la cianuración del oro, de acuerdo a su teoría del hidrógeno, donde señala la participación del elemento durante el proceso de acuerdo a la reacción (Yannopoulos, 1991):

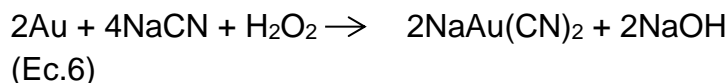


Sin embargo, Maclaurin (1893) y Christy (1896) refutaron la teoría de Janin, señalando que era termodinámicamente imposible y la teoría de Elsner fue ratificada. Estudios sobre la química de la cianuración fueron avanzando y Bodlaender, en 1896, señaló que la recuperación del oro con cianuro procede a través de dos etapas y que el peróxido de hidrógeno juega un papel importante en la reacción, sus postulados se reflejan en las ecuaciones 3 y 4:

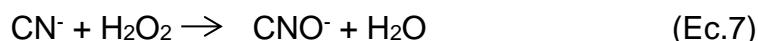


Bodlander encontró que el peróxido de hidrógeno se forma como producto intermedio y pudo calcular que se formó un 70% de la cantidad teórica de H_2O_2 , que debería formarse siguiendo la ecuación. Experimentos mostraron que la disolución

del oro y la plata en NaCN y H₂O₂ en ausencia de oxígeno es un proceso lento, por esto reformuló su teoría.



En esta reacción ocurre una reducción, pero en ligera proporción. El ión cianato no tiene acción disolvente sobre el metal de oro, en concordancia con la reacción (Yannopoulos,1991):



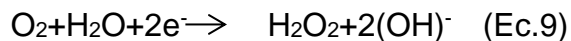
Factibilidad termodinámica bajo el análisis del sistema electroquímico

La lixiviación del oro puede llevarse a cabo mediante diversos mecanismos y reacciones. Existen mecanismos químicos y electroquímicos, en el caso de la cianuración la solución está regida por los principios electroquímicos que son similares a los mecanismos que ocurren en la corrosión de metales. Los mecanismos electroquímicos pueden dividirse en dos tipos de reacciones que son las reacciones anódicas y catódicas.

Durante la reacción anódica ocurre la oxidación de Au a Au⁺, formando un complejo estable con el cianuro conocido como complejo aurocianida en el mineral, de esta manera el oro en solución es transportado. Esta reacción se representa como:



Mientras que en su caso la reacción catódica el oxígeno es obtenido del aire y el agua presente en la solución forma peróxido de hidrógeno y iones OH⁻ que son transportados de la solución. Lo mencionado anteriormente se observa en la siguiente reacción:



Los dos tipos de reacciones en el mecanismo electroquímico ejercen una parte importante en el proceso. En la zona anódica ocurre la oxidación del oro la cual va en compañía de la reducción de oxígeno sobre la superficie metálica en la zona catódica, dado que existe flujo de electrones entre la fase líquida en la que se encuentra el oxígeno disuelto, el cianuro y la fase sólida representada por el oro. La capa límite de Nernst está situada entre la fase catiónica y amónica, posee un espesor variable que depende del método de lixiviación y la velocidad de agitación (Misari, 2010). Una representación gráfica de como ocurren las reacciones anódicas (Ec.8) y las catiónicas (Ec.9) se observa en la Figura 1.

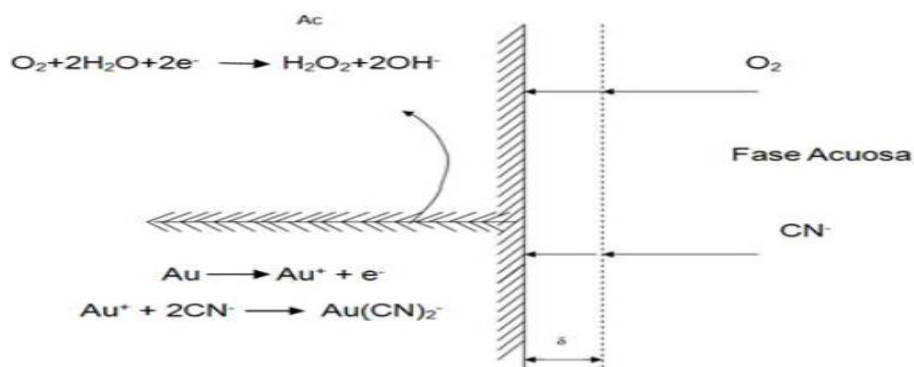


Figura 1.-Representación esquemática de la disolución de oro en soluciones cianuradas por corrosión electroquímica (Gaviria y col., 2007).

El proceso de cianuración de oro, se rige por la termodinámica el cual es resumido en los diagramas Eh-pH (potencial-potencial de hidrógeno). En la Figura 2, se observa el diagrama Eh-pH para la cianuración de oro, el cual proporciona información sobre el proceso de cianuración.

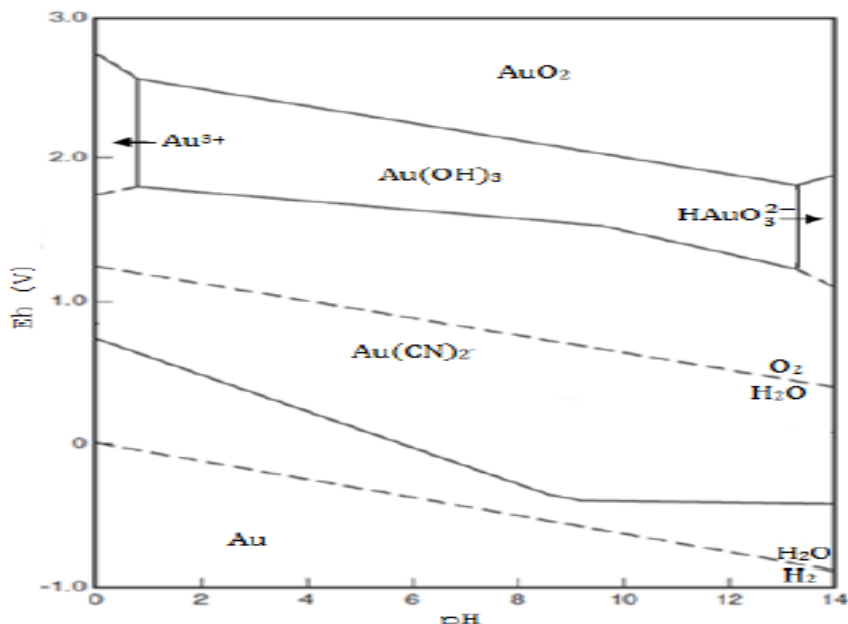


Figura 2.-Diagrama Eh-pH sistema Au-CN-H₂O a 25°C, [Au]= 10⁻⁴M, [CN]=10⁻³ M (Marsden y House, 2006).

Partiendo de este diagrama de estabilidad acuosa se puede analizar lo siguiente. El Au(CN)₂⁻ es el principal complejo iónico con un amplio campo de estabilidad, el cual indica que la fuerza de conducción electroquímica para la solución, es decir, el potencial que representa la formación del complejo Au(CN)₂⁻ se disminuye a valores de pH de 9-12. La cianuración del oro se lleva a cabo en pH alcalino con el fin de evitar la pérdida de cianuro por hidrólisis, en algunos casos es usado un pH bajo ya sea con el fin de reducir las concentraciones de cianuro en los residuos de solución o para reducir la velocidad de otras reacciones secundarias indeseables.

Factores cinéticos

La cinética en una lixiviación es un factor muy importante a considerar. El tiempo cuando ocurren las reacciones de menor velocidad es la etapa controlante, en las cuales se lleva a cabo la reacción en gran parte, es importante identificar esta etapa para poder maximizar la eficiencia de un proceso.

En una reacción en la cual se hallan involucradas una fase sólida y otra líquida, ocurre en las etapas siguientes:

I.-Absorción de oxígeno en la solución.

II.-Transporte de cianuro y oxígeno disuelto en la interfase solido-liquido.

III.-Adsorción de los reactantes (CN^- y O_2) en la superficie sólida.

IV.-Reacción electroquímica.

V.-Desorción de los complejos solubles de oro-cianuro y otros productos de reacción desde la fase sólida.

VI.-Transporte de los productos desorbidos a la solución.

Durante las etapas I, II, V, VI el tiempo que se emplea es controlado por las velocidades de difusión, por su parte las etapas III y IV están en función de la velocidad de los procesos químicos. Cuando la difusión es muy lenta, es necesaria una mayor agitación para acelerar la reacción, si es retardada por los procesos químicos, es necesario elevar la temperatura (Misari, 2010).

Efecto del oxígeno

La importancia del oxígeno en la recuperación del oro es alta. La cantidad de oxígeno disuelto en soluciones de cianuro depende principalmente de cuatro factores que son la altitud, temperatura, intensidad de la agitación y la concentración de cianuro. Se conocen mecanismos sobre cómo actúa el oxígeno sobre el cianuro y el oro.

Los principales efectos conocidos del oxígeno en el proceso son variados. En bajas concentraciones de cianuro la presión de oxígeno no tiene efecto sobre la velocidad de reacción del oro. Pero en elevadas concentraciones de cianuro, la velocidad de reacción es independiente de la concentración del solvente, entonces la velocidad depende de la presión de oxígeno.

La velocidad de reacción incrementa con la concentración de oxígeno, aunque cuando la concentración de oxígeno y la agitación se incrementan por encima de

ciertos niveles, el oro puede llegar a pasivarse y disminuir su velocidad a un nivel más bajo y constante. La velocidad de transferencia de masa del oxígeno disminuye, cuando aumenta la densidad de pulpa y baja el tamaño de partícula. El uso de oxígeno o un agente oxidante es esencial para la disolución del oro, bajo condiciones normales de cianuración, aunque controlar la concentración de oxígeno no es tan fácil, debido a la baja solubilidad del oxígeno en el agua a condiciones atmosféricas (Vargas, 1990).

Concentración de cianuro

La concentración de cianuro es otro factor de impacto en la cinética del proceso. Este parámetro es relativamente fácil de controlar, bien sea adicionando solución de cianuro concentrada o un compuesto de cianuro sólido. En la Figura 3, se muestran las variaciones de oxígeno disuelto en la solución de cianuración, con una concentración de 8.2 mg/L, en el nivel del mar y 25°C. Este valor disminuye con la altitud y con el aumento de la temperatura. La recuperación máxima de oro se logra con una concentración de cianuro de 0.1% g/L NaCN, y la velocidad máxima de recuperación de oro es de 3 mg/pulg²/h.

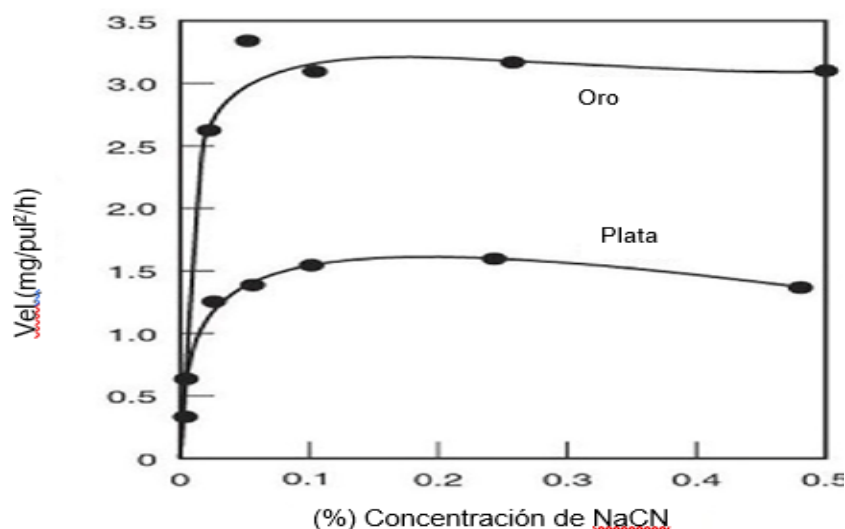


Figura 3.-Efecto de la concentración de cianuro sobre la velocidad de recuperación de oro y plata. (Marsden y House, 2006)

Efecto de la temperatura

La velocidad de recuperación de oro aumenta con la temperatura. Debido al aumento de la velocidad de las reacciones químicas y la difusión de las especies que reaccionan. La recuperación de oro con 0.25% de KCN llega a un máximo en 85°C, por encima de esta temperatura, la disminución de la solubilidad del oxígeno es mayor que los beneficios del aumento de la velocidad y difusión iónica. Un aumento de la velocidad de reacción de 20-25% se logra mediante la elevación de la temperatura desde 25°C a 85°C, según lo indicado la Figura 4.

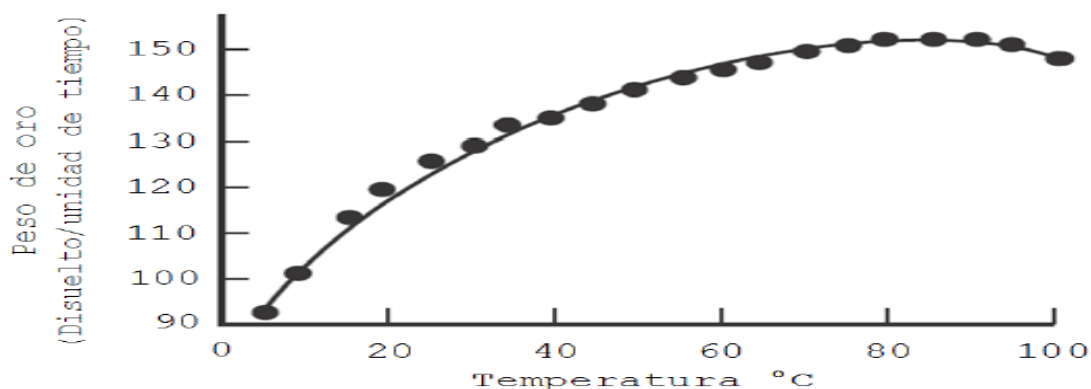


Figura 4.-Efecto de la temperatura en la velocidad de recuperación de oro con 0.25% de KCN en solución (Marsden y House, 2006).

Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula tiene una influencia considerable sobre el proceso. Se tiene como una tendencia de buscar el menor tamaño de partícula, debido que al ser más pequeña se tiene mayor área expuesta al cianuro, lo cual permite que la reacción de recuperación de oro sea más efectiva e incremente su velocidad de reacción. El oro presente en el mineral, tiene una física de rotura durante la molienda, lo cual hace que exista mayor liberación de oro en la superficie (Marsden y House, 2006). Las partículas de oro con granulometrías de 45 μm , requieren 13 horas para disolverse, mientras que partículas de 150 μm , requieren de un tiempo de 44 horas.

De acuerdo los datos reportados por Barsky, donde demostró que la velocidad máxima de disolución es aproximadamente $3.36 \mu\text{m/h}$ (Gaviria y col., 2007). Los resultados muestran una tendencia una mayor recuperación a un menor tamaño de partícula.

Efecto de los reguladores de pH

Las funciones de los reguladores de pH son trascendentes. Por lo general en la cianuración del oro se utilizan diversos tipos de cal, tales como óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio Ca(OH)_2 o Na_2CO_3 teniendo variadas funciones. Evitan pérdidas de cianuro por hidrólisis y/o por la acción del dióxido de carbono en el aire. Descompone los bicarbonatos en el agua antes de ser usados en cianuración. Neutraliza los compuestos ácidos en el mineral como sales ferrosas, férricas y sulfato de magnesio en el agua, también ayuda a la sedimentación de partículas finas de mineral. Mejora la extracción cuando se trata de minerales complejos, por ejemplo, telururos, los cuales se descomponen más rápidamente a mayores alcalinidades (Misari, 2010).

Es conocido que la variación del pH tiene un efecto importante en el proceso de cianuración. En valor de pH cercano a 9.31 la mitad del cianuro total se encuentra como HCN mientras que el resto se presenta como cianuro libre (CN^-), a pH 10.2 el 90% del cianuro se encuentra como CN^- pero a pH 8.4 el 90% está como HCN. Este rango se debe controlar cuidadosamente, por esto, el rango usual de pH está entre 10.5-11.5, para obtener mejores condiciones de cianuración. La información expuesta se observa más a detalle en la Figura 5.

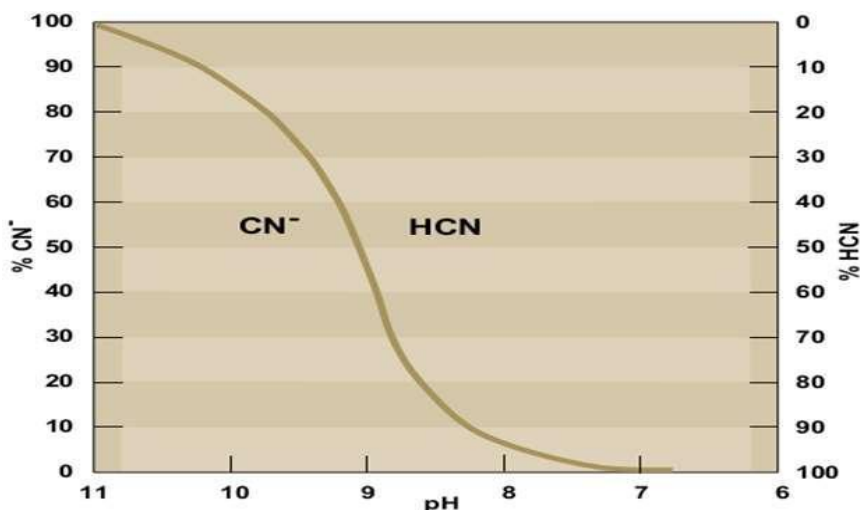


Figura 5.-Equilibrio entre HCN y CN⁻ en función del pH (Diaz, 2016).

Los estudios recientes sobre el uso de la cal en el proceso de cianuración de oro son relativamente escasos. En el 2015, Fu y col., investigaron los efectos de la cal en la lixiviación de minerales de oro de una mina en Ajjalongwa, China. Los experimentos de lixiviación se realizaron usando soluciones con cianuro a un pH entre 10 y 11. Los resultados mostraron que la presencia de cal aumentó considerablemente la eficiencia de lixiviación. Estos muestran que hubo 35.2% de oro recuperado sin la adición de cal, pero cuando se añadió un 4% de cal a los minerales de oro la recuperación alcanzó el 50.56%, estos resultados resaltan la importancia de la cal en el proceso de cianuración de oro.

Más recientemente en el 2020, John y col., investigaron la influencia de dos reguladores de pH como hidróxido de sodio Na(OH) y la cal de hidróxido de calcio Ca(OH)₂, para evaluar y comparar su eficacia en la recuperación de oro de un mineral de pirita con un alto contenido de sulfuro de azufre (13% S₂⁻). Sus resultados muestran que los valores de recuperación de oro no aumentaron significativamente con Na(OH). Los autores, encontraron resultados relativamente similares entre

ambos reguladores, pero señalan mayor accesibilidad de la cal, por ende, no recomiendan la sustitución de cal por Na(OH). Aunque señalan que el uso de Na(OH), podrían ser aplicables a otros minerales con un contenido de sulfuro relativamente bajo ($\leq 5\%$).

Como se mencionó los estudios recientes sobre la cal son escasos, debido a que los efectos de la cal son relativamente conocidos. Pero existen sucesos y mecanismos sin una explicación satisfactoria, relacionados con la cal, reportados en la práctica industrial, donde la cal de cianuración, atrapa oro por razones desconocidas. Una posible razón, a este problema se debería a materiales carbonáceos en la cal, los cuales podrían producir una especie de carbón activo, capaz de adsorber parte del oro de la lixiviación.

Conclusiones

Conforme lo visto, durante este artículo se discutió el proceso de cianuración del oro, de acuerdo a varias ciencias como la química, termodinámica y cinética. La química y la termodinámica dictaminan la factibilidad de poder llevar el proceso, las reacciones químicas y mecanismos que intervienen en la recuperación del oro de materiales minerales. La cinética muestra diversos parámetros y variables importantes en la práctica a nivel industrial para poder realizar el proceso más eficientemente. A pesar que la cianuración del oro, es un proceso con alta cantidad de estudio, se debe reconocer que existen ciertos parámetros por explorar.

Referencias bibliográficas

- Chuquiyauri, P. (2018). Cianuración intensiva de concentrados y la recuperación de oro y plata. Tesis de maestría. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú.
- Diaz, M. (2016). Experimentación para la destrucción de cianuro en pulpa y solución de lavado del espesador de relave minera inmaculada. Tesis de ingeniería. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú.
- Fu, K., Chen, S., Zhen, W., Xiao, J. & Luo, D. (2015). Lime-Assisted Cyanide Leaching of Refractory Gold Ores from Ajjalongwa Mine. Proceedings of the 11th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM) ,107-113. DOI:10.1007/978-3-319-13948-7_12.
- Gaviria, A., Restrepo, O. & Bustamante, O. (2007). Notas de clase: Hidrometalurgia aplicada. Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.
- John, J., Evans, C. & Johnson, N. (2020). The influence of lime and sodium hydroxide conditioning on sulfide sulfur behaviour in pyrite flotation. Minerals Engineering, 151. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106304>.
- Marsden, J.O. & House, C.I. (2006) The Chemistry of Gold Extraction. 2nd Edition, The Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc., USA, 503-651.
- Misari, F. (2010). Metalurgia del oro. In F. Misari (Ed.), Metalurgia del oro (Universida, pp. 297–407). Lima, Perú.
- Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources-A review. Hydrometallurgy, 115-116, 30-51. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012>
- Vargas, J. (1990). Metalurgia del Oro y la Plata. Editorial San Marcos, Segunda Edición, 25-45.
- Vaughan, J. (2004). The Process Mineralogy of Gold: The Classification of Ore Types. JOM, 56, 46-48.
- Yannopoulos, J.C. (1991) Cyanidation of Gold Ores. In: The Extractive Metallurgy of Gold. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8425-0_8