

COMPORTAMIENTO ANÓDICO DE LA PLATA EN SOLUCIONES CIANURADAS LIBRES DE OXÍGENO

Anodic behavior of silver in oxygen free cyanide solutions

RESUMEN

En este artículo se muestra el resultado del estudio potenciodinámico y potenciales estático del proceso de disolución de plata en soluciones de cianuro y en ausencia de oxígeno, con el fin de evaluar su comportamiento anódico. Para este estudio se utilizaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de cianuro de sodio, temperaturas de 25 y 85°C y agitaciones de 0 y 450 rpm.

PALABRAS CLAVES: Cianuro, plata, Pourbaix.

ABSTRACT

In this article it is shown the result of the potentiodynamic and potentiostatic study of the process of breakup of silver in cyanide solutions and in oxygen absence, with the purpose of evaluating their anodic behavior. For this study concentrations of 5, 12 and 30 g/L of cyanide of sodium, temperatures of 25 and 85°C and agitations of 0 and 450 rpm were used.

KEYWORDS: Cyanide, silver, Pourbaix.

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
osfahico@utp.edu.co

JOSE LUIS TRISTANCHO REYES

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
josestris@utp.edu.co

LUIS CARLOS FLOREZ GARCÍA

Ingeniero Mecánico, M. Sc.
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
luiscar@utp.edu.co

Grupo de Investigaciones en Materiales
Avanzados (GIMAV-UTP)
Universidad Tecnológica de Pereira

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de cianuración es ampliamente usado para la extracción de oro desde minerales y concentrados. La plata coexiste en muchos minerales de oro y es coextraída durante la cianuración de oro. La disolución de la plata en soluciones de cianuro es un proceso electroquímico en el cual la reacción anódica es la oxidación de la plata mientras la reacción catódica es la reducción del oxígeno. [7,8]

Las etapas secuenciales del proceso de disolución de plata por cianuración son:

- Absorción o solubilización del oxígeno por la solución.
- Mezcla turbulenta de los reactantes.
- Transporte del oxígeno disuelto y del cianuro desde el seno de la solución hasta la interfase sólido-líquido.
- Adsorción de los reactantes en la superficie del sólido.
- Reacción electroquímica.
- Desorción de los complejos solubles de oro y plata cianurado y otros productos desde la superficie del sólido.

- Transporte de los productos desorbidos hacia el seno de la solución.
- Mezcla de los productos.

Las reacciones heterogéneas tienen lugar en la interfase sólido-líquido durante el proceso de disolución de plata.

La cianuración está gobernada por las leyes de Fick, expresadas matemáticamente de la siguiente manera:

$$d(O_2)/dt = D_{O_2} A_1/\delta ([O_2] - [O_2]_s) \quad (1)$$

$$d(CN^-)/dt = D_{CN^-} A_2/\delta ([CN^-] - [CN^-]_s) \quad (2)$$

Donde: $d(CN^-)/dt$ y $d(O_2)/dt$ son las velocidades de difusión de O_2 y CN^- respectivamente, expresadas en moles/s.

D_{CN^-} y D_{O_2} son los coeficientes de difusión en cm^2/s , que han sido estimados en $1.83E-09$ y $2.76E-09$ respectivamente A_1 y A_2 superficies anódicas y catódicas sobre las cuales se lleva a cabo la reacción, ambas en cm^2 . δ ancho de la capa límite de Nernst en cm. $[O_2]$ y $[CN^-]$ concentraciones de oxígeno y cianuro en la solución, en moles/ml. $[O_2]_s$ y $[CN^-]_s$ concentraciones sobre la superficie de reacción.

Si igualamos $d(O_2)/dt$ con $d(CN^-)/dt$ nos producirá:

$$4D_{O_2} [O_2] = D_{CN^-} [CN^-] \quad (3)$$

Resultando la siguiente relación:

$$[CN^-]/[O_2] = 6 \quad (4)$$

Los valores encontrados en las experiencias de laboratorio varían de 4.6 a 7.4; por lo que aquél obtenido en el cálculo teórico se considera representativo.

Para la disolución anódica de la plata se tienen los siguientes pasos en la formación del complejo de plata propuestos por Kirk et al:

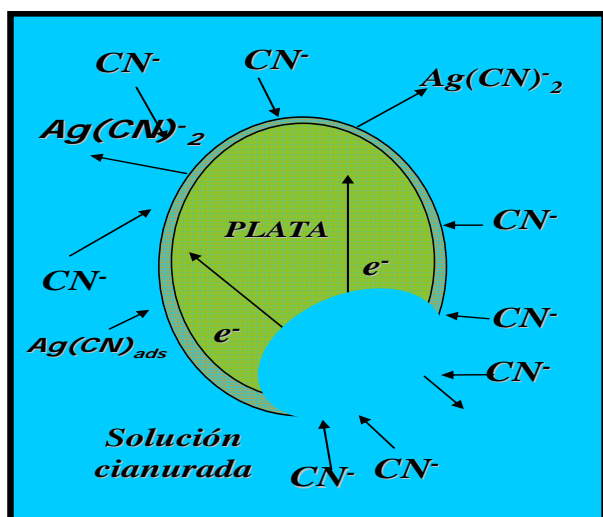
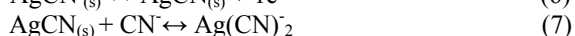
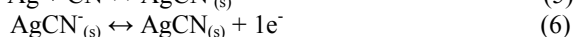
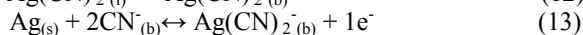
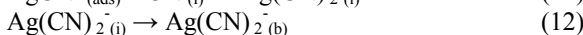
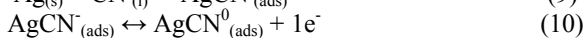
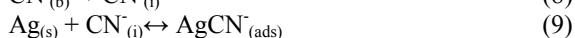


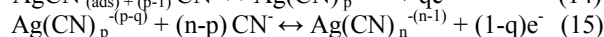
Figura 1. Mecanismo de disolución de plata en cianuro.

La Figura 1 resume el mecanismo de formación de complejos de plata en soluciones de cianuro. Se presenta como primera medida la formación de un complejo de $AgCN^-_{(s)}$ que es adsorbido sobre la superficie del metal, posteriormente este complejo adsorbido reacciona con el cianuro libre en exceso y forma el complejo estable $Ag(CN)_2^-$.

Xue y Osseo Asare (2001) propusieron un mecanismo que muestra una correlación muy marcada con lo propuesto por Kirk y colaboradores. Este mecanismo se resume a continuación. Los subíndices (b), (i) y (ads) denota las especies disueltas, en la interface y las adsorbidas respectivamente.



Baltruschat y Vielstich (1983) propusieron un mecanismo un poco diferente a los anteriores para la disolución de plata en electrolitos acuosos de KCN-KCl que incluyen una transferencia de carga parcial para explicar los órdenes de reacción no integrados obtenidos en sus experimentos.



Sin embargo, los valores de n varían entre 2 y 3 para bajas y altas concentraciones de cianuro respectivamente.

El presente artículo fue dirigido a estudiar la disolución anódica de la plata en soluciones cianuradas desaireadas y al análisis de los efectos de la concentración de cianuro, agitación y temperatura.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este estudio se utilizaron reactivos grado analítico. Se usó cianuro de sodio (NaCN) como lixivante. Los experimentos de polarización anódica fueron realizados a condiciones desaireadas tanto a 25°C como a 85°C con el fin de evaluar el comportamiento de la plata al ser sometido a un proceso de disolución con cianuro. Las condiciones de desaireación fueron obtenidas inyectando al sistema nitrógeno grado analítico. Todas las soluciones de cianuro fueron preparadas utilizando agua destilada. Las concentraciones de cianuro fueron determinadas utilizando un titulador automático, titron metrohm 751 GPD. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un bipotenciostato AFCBP1 análogo de alta calidad que ofrece beneficios en la adquisición digital de datos.

El material utilizado para este estudio fue plata serie 1000 milésimas. La composición química fue confirmada por análisis químicos usando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, microscopía electrónica de barrido y por técnicas difractométricas.

Para la fabricación de los electrodos, se fundieron barras de cobre de diámetro 8 mm y se cortaron cilindros de 6 mm de altura. Posteriormente se soldaron con soldadura de plata a una matriz de cobre y se recubrieron en teflón, con el fin de obtener discos de cada material de 8 mm de diámetro. Un electrodo de calomel saturado se usó como electrodo de referencia, y un electrodo de platino se utilizó como contra electrodo.

Las condiciones experimentales generales fueron:

- Área superficial de los discos de prueba: 2.011 cm^2
- Velocidad de rotación del disco 0 y 450 rpm.
- Concentración de NaCN: 5, 12 y 30 g/L
- El pH fue determinado por la concentración de cianuro en solución.

- Temperatura 25°C y 85°C.
- La velocidad de barrido fue de 5 mV/s.
- El rango de barrido fue de -1000 a 1000 mV en la dirección anódica.

Con la técnica de polarización anódica se evaluó el comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro desaireadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización. Se realizó la caracterización del material empleado mediante microscopia electrónica de barrido. Los resultados se muestran en la Figura 2.

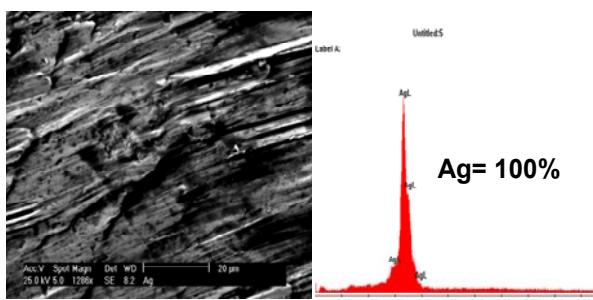


Figura 2. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDAX).

3.2 Estudio electroquímico. [2,4,5] Se estudió la disolución de plata en soluciones de cianuro desaireadas a temperaturas de 25 y 85 ° C a 0 y 450 rpm. La velocidad de barrido fue de 5mV/s y el rango de barrido fue de -1000 a 1000mV en la dirección anódica. Los efectos de dichas variables sobre el comportamiento electroquímico de la plata se presentan a continuación.

3.2.1 Efecto de la concentración de cianuro. Se realizaron pruebas para cada aleación, variando la concentración de cianuro en solución, se trabajaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de NaCN grado analítico con el fin de evaluar la influencia de la concentración de cianuro libre sobre la cinética del proceso de disolución de la aleación en soluciones de cianuro.

En la Figura 3 se muestran las curvas de polarización típicas. Las densidades de corriente se incrementaron con el aumento del sobrepotencial hasta cierto punto, dependiendo de la concentración de cianuro, y luego se formó una meseta en la densidad de corriente límite. Este comportamiento es debido a la formación de compuestos pasivantes durante la disolución de la plata en cianuro.

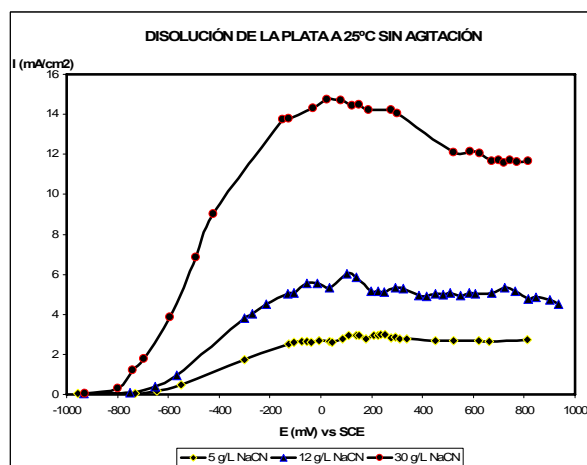


Figura 3. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución de plata a 25°C sin agitación.

Xue y Osseo Asare (2001) mostraron que la plata es más reactiva que el oro en soluciones de hidróxido de sodio en ausencia de cianuro, el cual es atribuido a la formación de $Ag(OH)^0$ sobre la superficie. Sin embargo, La velocidad de disolución anódica fue baja debido a la pasivación o precipitación de Ag_2O y AgO . En presencia de cianuro no hay evidencia termodinámica de la formación de óxidos de plata, excepto por el Ag_2O_3 a potenciales superiores a 1.5V. Pero si se notó la presencia de $Ag(OH)^0$ y $Ag(CN)^0$ sobre la superficie de la plata durante su oxidación anódica. [5, 6]

Otro complejo que posiblemente se puede formar durante la oxidación anódica de la plata, es el complejo mixto $Ag(I)(OH)(CN)^-$ pero tiene una constante de estabilidad la cual es 10 ordenes de magnitud mayor que la del $Ag(OH)^0$ (Tabla 1).

COMPLEJOS	FUERZA IÓNICA	Log β
$Ag(CN)_2^-$	1(NaClO ₄)	20.1
$Ag(OH)(CN)^-$	1(NaClO ₄)	12.8
$Ag(OH)_2^-$	0	3.6, 4.2
$Ag(OH)^0$	0	2.3, 2.9

Tabla 1. Constantes de estabilidad de complejos de Ag(I) [4]

De todas formas estos dos complejos $Ag(OH)^0$ y el $Ag(I)(OH)(CN)^-$ son menos estables comparados con $Ag(CN)_2^-$. El complejo $Ag(CN)_2^-$ es predominante a relaciones de baja concentración de $C_{(CN)}/C_{(Ag(I))}$.

El diagrama de distribución de especies que se muestra en la Figura 4 da una tendencia indicando que la fracción de plata la cual existe como $Ag(CN)_3^{2-}$ y $Ag(CN)_4^{3-}$ se incrementa con la relación de $C_{(CN)}/C_{(Ag(I))}$. Basados en

la ecuación de Nernst y midiendo el potencial de electrodo Ag(I)/Ag, Li and Wadsworth (1993) reportaron un numero de coordinación $n \sim 2$ para el complejo $\text{Ag}(\text{CN})_n^{-(n-1)}$ a concentraciones de cianuro < 10 mM en soluciones a un rango de temperaturas (0–60 °C).

Es claro en la Figura 4a que en soluciones las cuales contienen 1ppm (≈ 0.01 mM) a pH 11 el porcentaje de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ disminuye con el incremento de la relación $C_{\text{CN}}/C_{\text{Ag(I)}}$, mientras el $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ empieza a ser el complejo predominante a una concentración de cianuro total superior a 20mM.

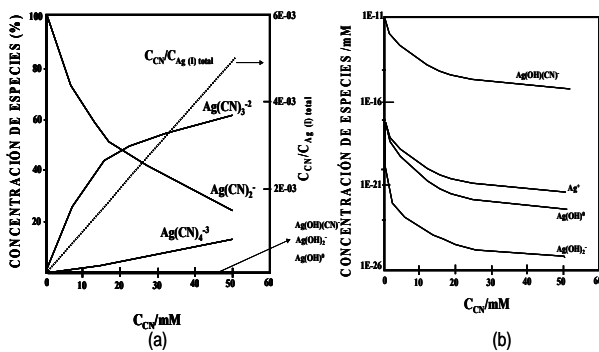


Figura 4. Distribución de especies de Ag(I) en soluciones de cianuro a 25°C (a) especies estables (b) especies inestables. [3]

La composición de especies tales como $\text{Ag}(\text{OH})^0$, $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})^-$ será despreciablemente pequeña comparada a la de otros complejos (Figura 4a). Sorprendentemente, la concentración de $\text{Ag}(\text{OH})^0$ es incluso menor que la de Ag^+ en soluciones de cianuro alcalinas de pH 11 (Figura 4b). El orden de estabilidad mostrado en el Figura 4a y 4b se mantiene a pH 10. El complejo mixto $\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})^-$ parece ser la especie más predominante en la Figura 3b, como se esperaba debido a la alta constante de estabilidad reportada en Tabla 1. [1, 6]

3.2.2 Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de disolución de plata, utilizando diferentes concentraciones de cianuro a 0 y 450 rpm con el fin de evaluar la influencia de la agitación en el comportamiento anódico. Además, se analizó la influencia de la agitación en la disolución la plata variando la temperatura con el propósito de analizar su influencia en el mecanismo controlante del proceso.

En la Figura 5 se observa que la agitación presenta una influencia marcada en la disolución de plata a temperatura ambiente. Este comportamiento es consistente a lo encontrado en la literatura debido a que el proceso de oxidación de metales a temperatura ambiente es controlado por la reacción química entre el agente complejante y la superficie metálica.

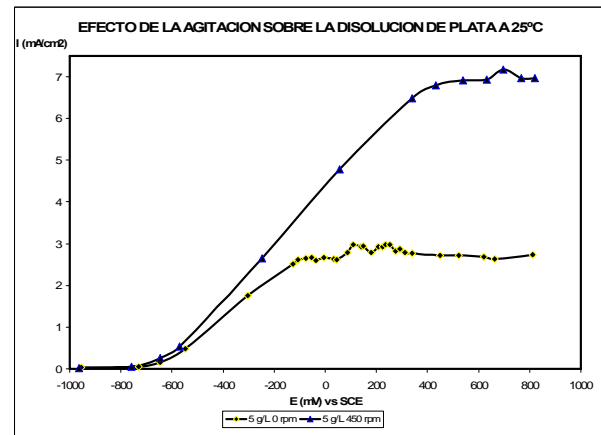


Figura 5. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica de plata en cianuro 5 g/L a 25°C.

Para analizar la influencia de la agitación sobre la cinética del proceso de disolución química y electroquímica de metales utilizando un electrodo de disco rotatorio bajo condiciones controladas de difusión se utiliza la ecuación de Levich. [2,4]

$$J_x = 0.62 D_x^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_x \quad (16)$$

Donde J_x es el flujo de reactivo ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), ω es la velocidad de rotación del disco $= \text{rpm} * 2\pi/60$ (s^{-1}), ν es la viscosidad cinemática ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), D_x es el coeficiente de difusión de X ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) y C_x es la concentración de X (mol m^{-3} o mM).

A bajas concentraciones de cianuro, la velocidad de difusión de cianuro es igual a la velocidad de reacción química superficial representando el estado estable (Levenspiel 1972). A altas concentraciones de cianuro, el cianuro en exceso es representativo en la superficie, la velocidad límite es igual a la velocidad de difusión del oxígeno. La ecuación de Levich para la relación Ag:CN=1:2 se muestra a continuación:

$$R_{\text{Ag}} = i_{\text{lim}}/F = J_{\text{Ag(I)}} = J_{\text{CN}}/n = 0.62 n^{-1} D_{\text{CN}}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_{\text{CN}} \quad (17)$$

La concentración de cianuro libre denotado en la ecuación (17) como C_{CN} depende del cianuro total, pH, $\text{PKa}(\text{HCN})$, temperatura y fuerza iónica. [4]

En la Figura 6 se muestra el diagrama $E(\text{SCE})$ vs. pH para el sistema CN-H₂O, en el cual se observa la estabilidad de las especies de cianuro sin presencia de plata a 25 y 85°C. En el proceso de cianuración de metales es necesaria la presencia de cianuro libre (CN⁻) para la formación de complejos cianurados, esta zona es favorecida por el aumento de la temperatura, ya que el rango de trabajo pasa de un pH de 9.2- 14 a 25°C (Figura 6a) a un pH de 8-14 a 85°C (Figura 6b).

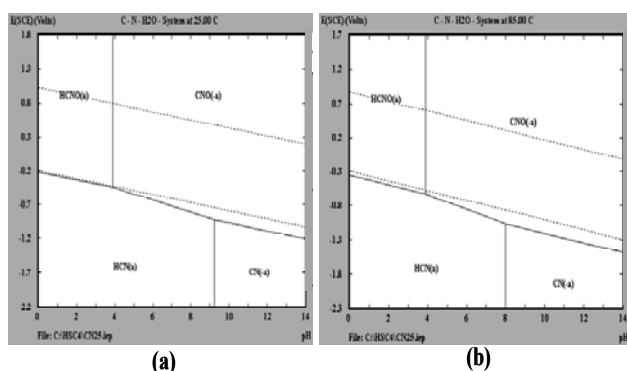


Figura 6. Diagrama de pourbaix sistema CN-H₂O. (a) 25°C, (b) 85°C.

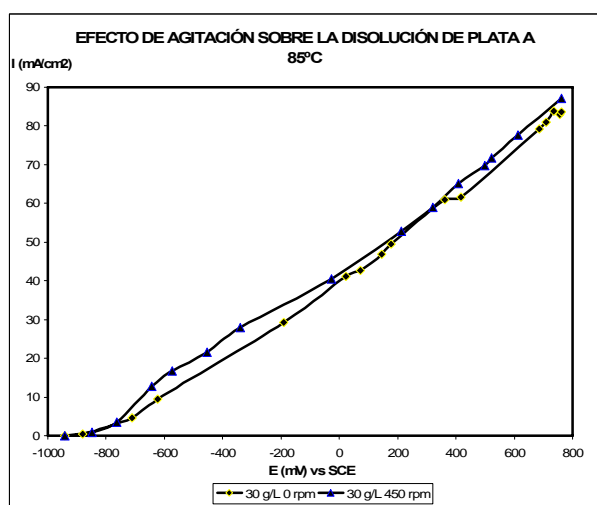


Figura 7. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica de plata en cianuro 30 g/L a 85°C .

En la Figura 7 se muestra que la agitación no es tan determinante en la disolución de plata en soluciones cianuradas a 85°C. Se presenta un aumento significativo en la densidad de corriente pero es más debido a la temperatura y a la concentración de cianuro libre como se observa en la Figura 6b que a la agitación. Este comportamiento es consistente a lo encontrado en la literatura debido a que el proceso de oxidación de metales a altas temperaturas es controlado por procesos difusivos que son favorecidos con la agitación del sistema.

3.2.3 Efecto de la temperatura. Se realizaron pruebas de disolución a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso de disolución de metales.

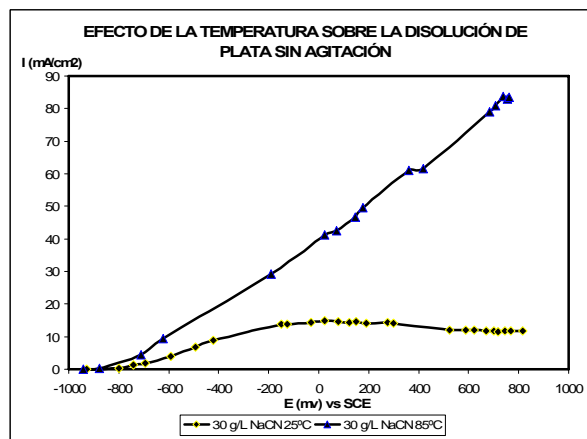


Figura 8. Efecto de la temperatura sobre la disolución anódica de plata en soluciones de cianuro 30 g/L a 25 y 85°C 0 rpm.

En la Figura 8 se observa la gran influencia que tiene la temperatura sobre la disolución de metales en soluciones de cianuro. Se presenta un aumento significativo en la densidad de corriente al realizar el proceso a 85°C comparado con el proceso a temperatura ambiente. Este comportamiento es consistente a lo encontrado en la literatura debido a que a altas temperaturas hay mayor movilidad molecular favoreciendo con esto la disolución de capas pasivas que pueden estar entorpeciendo el proceso de disolución. En la Figura 8 a temperatura ambiente se observa un comportamiento limite en la densidad de corriente del sistema debido a la posible formación de compuestos pasivantes como el $Ag(OH)^0$.

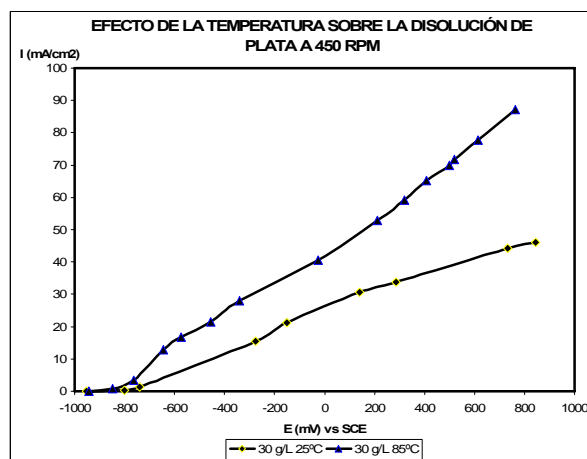


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre la disolución anódica de plata en soluciones de cianuro 30 g/L a 25 y 85°C 450 rpm.

Además, se corrobora en las Figuras 8 y 9 que la agitación en el sistema es determinante a temperatura ambiente para obtener altas eficiencias en el proceso ya que ayuda a redissolver los compuestos adsorbido sobre la superficie de la plata. Se obtuvieron valores de

densidades de corriente muy similares, aunque en la solución agitada se encontraron valores más altos pero no tan representativos.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro en ausencia de oxígeno presenta incrementos en la densidad de corriente, con el aumento del sobrepotencial, hasta cierto punto, dependiendo de la concentración de cianuro, y luego se forma una meseta en la densidad de corriente límite. A bajas concentraciones de cianuro se presenta un comportamiento pasivante debido a la formación de complejos $\text{Ag}(\text{OH})^0$ o $\text{AgCN}(\text{ads})$.

La eficiencia del proceso esta controlada principalmente por la concentración de cianuro y la temperatura. No se observa una influencia determinante de la agitación a altas temperaturas debido al aumento en la actividad de la solución a temperaturas de 85°C. Pero si a 25°C donde la agitación juega un papel predominante, debido a que permite el rompimiento de las capas pasivantes y por ende un aumento en la cinética de disolución de la plata.

Las soluciones las cuales contienen 1ppm (≈ 0.01 mM) a pH 11 el porcentaje de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ disminuye con el incremento de la relación $C_{(\text{CN})}/C_{(\text{Ag(I)})}$, mientras el $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ empieza a ser el complejo predominante a una concentración de cianuro total superior a 20mM. La composición de especies tales como $\text{Ag}(\text{OH})^0$, $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})^-$ será despreciablemente pequeña comparada a la de otros complejos

A bajas concentraciones de cianuro se presenta como complejo predominante el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ mientras a altas concentraciones la predominancia cambia y se forman complejos cianurados tales como $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_4^{-3}$ que vienen de la reacción del $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ con el cianuro libre en exceso a pH superiores a 9 a 25°C Y superiores a 8 a 85°C.

5. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

[1] V. REYES-CRUZ, C. PONCE-DE-LEÓN, I. GONZÁLEZ, M.T. OROPEZA. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. Hydrometallurgy 65 (2002) 187–203.

[2] K. MÁRQUEZ 1,, G. STAIKOV , J.W. SCHULTZE. Silver deposition on silicon and glassy carbon. A comparative study in cyanide médium. Electrochimica Acta 48 (2003) 875- 882.

[3] GAMINI SENANAYAKE. The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism. Hydrometallurgy 81 (2006) 75–85

[4] SOBRAL, L. Rotating Disk Technique Applied to an Environmentally Sound Extraction Metallurgy. CETEM, Universidad Industrial de Santander, 1995.

[5] GINTARAS BALTRUNAS. The mechanism of electrode process in the system silver/silver cyanide complexes. Electrochimica Acta 48 (2003) 3659_ 3664

[6] G.L. MILTZAREK, C.H. SAMPAIO, J.L. CORTINA. Cyanide recovery in hydrometallurgical plants: use of synthetic 3 solutions constituted by metallic cyanide complexes. Minerals Engineering (2001)

[7] R.M. LUNA, G.T. LAPIDUS. Cyanidation kinetics of silver sulfide. Hydrometallurgy 56_2000.171–188

[8] XIAOWEI SUN, Y. CHARLES GUAN, AND KENNETH N. HAN. Electrochemical behavior of the dissolution of gold silver alloys in cyanide solutions. Metallurgical and materials transactions B volume 27B June 1996.