



## CONTROL ANALITICO DE FASES EN PRECIPITADOS AURIFEROS OBTENIDOS POR PROCESOS DE CEMENTACION CON ZINC Y CALCINACION OXIDANTE

***José Antonio Alonso Pérez, Idalberto García, Julio Hernández, Abdel Casanova, Ileana Cabrera, Asor Martínez, José Castellanos, Marcela Figueredo, Emilio Montejo, Aracely Samá***

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM), Carretera Varona No. 12028, km 1½, Boyeros, Ciudad Habana, Cuba. E-mail: [joseantonio@cipimm.minbas.cu](mailto:joseantonio@cipimm.minbas.cu)*

### RESUMEN

Se reporta el análisis cualitativo de fases mediante el empleo de la difracción de rayos-X de cinco muestras de precipitados auríferos, con el objetivo de comparar la eficiencia de dichos tratamientos a través de la conversión de los metales contaminantes presentes (cobre, plomo, zinc, etc.) en sus respectivas formas oxidadas, las cuales forman parte de la composición sustancial final de las escorias del proceso metalúrgico durante la recuperación del oro y la plata. Dichos precipitados se obtuvieron a través de tratamientos de cementación con polvo de zinc y calcinación oxidante, a partir de los licores cianurados que proceden de la lixiviación en lotes de una mena sulfurada cubana.

En el difractograma que corresponde a la prueba de cementación con polvo de zinc, se reportaron las siguientes fases por orden de contenidos: *Zn(s), ZnO, Cu(s), CaCO<sub>3</sub>, material amorfo, cuarzo, mezcla de óxidos de cobre I y II (Cu<sub>2</sub>O + CuO) en baja cantidad y solución sólida (Au-Ag)*. Del mismo modo, en los registros de polvos que se lograron para las dos muestras con el empleo combinado de la cementación con zinc y el tratamiento con MnO<sub>2</sub> como agente oxidante bajo las siguientes condiciones experimentales de trabajo: Temp. = 800°C; t = 5 horas y flujo de aire = 1 l/min, se observó presencia de las *fases cristalinas: ZnO y Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, mezclas de óxidos de cobre I y II (Cu<sub>2</sub>O + CuO); CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; solución sólida de Au-Ag; PbO, MnO<sub>2</sub> y Zn(s)*, este último en bajos contenidos.

Paralelamente, en los difractogramas que corresponden a las dos muestras de precipitados donde se utilizó la cementación-calcinación oxidante con el empleo del NaNO<sub>3</sub>, se identificaron además de las fases ya reportadas con anterioridad, *el silicato complejo Na<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub>*, observándose además abundante *CuO (II)*. Como aspecto de interés se señala que en el tratamiento con NaNO<sub>3</sub> y empleo adicional de un flujo de aire de 1 l/min al reactor, el cobre metálico aparece en concentraciones cercanas al límite de detección de fases cristalinas por DRX (5% m/m), por ello dicho tratamiento se considera el de mejor respuesta en comparación al resto de los que se realizaron, por ello se recomienda la posterior evaluación de parámetros tecnológicos tales como la cantidad de agente oxidante y flujo de aire al sistema para su optimización y posible implementación.

Por último, mediante el programa PC Outokumpu se calcularon los parámetros termodinámicos de interés de las principales reacciones que tienen lugar a temperatura ambiente y 800°C.

### ABSTRACT

The qualitative analysis of phases is reported by means of the use of powders diffraction of Ray-X of five auriferous precipitate samples, with the objective of comparing the efficiency of this treatments through the conversion of the present polluting metals (copper, lead, zinc, etc.) in its respective rusty forms, which are part of the end substantial composition of the scums of the metallurgist process during the recovery gold and silver. Precipitate statements were obtained through cementation treatments with powder of zinc and calcination oxidizer, starting from the cyanided liquors that come from the leaching in lots of a Cuban sulfurous ore.

In the diffractogram that corresponds to the cementation test with powder of zinc, the following phases were reported by order of contents: *Zn(s), ZnO, Cu(s), CaCO<sub>3</sub>, amorphous material, quartz, mixture of copper oxides I and II (Cu<sub>2</sub>O + CuO) in low quantity and solid solution (Au-Ag)*. In the same way, in the registrations of powders that were achieved for the two samples with the combined use of the cementation with zinc and the treatment with MnO<sub>2</sub> as oxidizer agent under the following experimental conditions of work: Temp. = 800°C; t = 5 hours and flow of air = 1 l/min, presence of the crystalline phases was observed: *ZnO and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, mixtures of copper oxides I and II (Cu<sub>2</sub>O + CuO) CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; solid solution of Au-Ag; PbO, MnO<sub>2</sub> and Zn(s)*, this last one in low contained.



Parallelly, in the diffractograms that correspond to the two samples of precipitate where the cementation-calcination oxidizer was used with the use of the  $\text{NaNO}_3$ , they were already identified besides the phases reported previously, the silicate complex  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ , being also observed abundant  $\text{CuO}$  (II). As aspect of interest it is pointed out that in the treatment with  $\text{NaNO}_3$  and additional use of a flow of air of 1l/min to the reactor, the metallic copper appears in near concentrations to the limit of detection of crystalline phases for DRX (5% m/m), for it this treatment is considered as the best answer in comparison to the rest of those that were carried out, for it is recommended it, the later evaluation of such technological parameters as the quantity of oxidizer agent and flow of air to the system for its optimization and possible implementation.

Lastly, by means of the program PC Outokumpu the thermodynamic parameters of interest of the main reactions were calculated that they take place at ambient temperature and 8000C.

## INTRODUCCIÓN

En nuestro país se procesan menas sulfurosas oxidadas con contenidos de metales preciosos mediante la tecnología de lixiviación en lote con el empleo de soluciones diluidas de cianuro y la posterior recuperación del oro y la plata contenido en el licor de lixiviación por el proceso Merrill Crowe de precipitación con polvo de zinc (García I., M. Duménigo, E. Alfonso *et al*, 1998).

El mineral previa trituración, se somete a un proceso de aglomeración (peletización) con el objetivo de formar pilas que posean un adecuado e uniforme nivel de percolación, para lograr altas recuperaciones y bajos contenidos de sólidos en suspensión (García I., M. Duménigo, E. Alfonso *et al*, 1998).

Los precipitados con alto contenido de plomo y zinc se secan y mezclan con distintos agentes oxidantes y fundentes para su fusión directa en un horno de reverbero calentado con diesel (García I., M. Duménigo, E. Alfonso *et al*, 1998).

Este tipo de precipitado se procesa mundialmente de diferentes formas: mediante tratamiento ácido previo para eliminar el zinc y el plomo o a través de un proceso de calcinación oxidante y fusión posterior, este último el de mayor aplicación en las menas sulfurosas cubanas (García I., M. Duménigo, E. Alfonso *et al*, 1998).

Desde el punto de vista teórico la calcinación oxidante remueve la humedad y oxida las impurezas de metales contaminantes tales como el zinc, plomo y cobre. Antes de la fusión y si este proceso se realizó con eficiencia el oro y la plata permanecerán en estado metálico. En estas condiciones, el proceso de fusión del precipitado requiere de la adición de un fundente adecuado que reaccione con los óxidos para formar una escoria estable y fluida (García I., M. Duménigo, E. Alfonso *et al*, 1998).

Los precipitados que se obtienen por lo general presentan un alto contenido de zinc, plomo y cobre y generan grandes volúmenes de estos, que al ser fundidos en forma directa dan como resultado un número alto de fundiciones, con el consiguiente consumo de reactivos, combustible y tiempo.

Por lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar el proceso combinado de cementación y de tostación oxidante a la temperatura de calcinación de 800°C en cinco muestras de precipitados auríferos obtenidos por el proceso Merrill Crowe y con el empleo de los oxidantes  $\text{MnO}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ , considerando además como variables experimentales la cantidad de agente oxidante y la presencia o no de flujo constante de aire adicional al reactor tubular, a fin de monitorear a través del control analítico de fases que se obtiene por difracción de rayos X, cuál de las variantes experimentales objeto de ensayo presenta el mayor índice de conversión de metales contaminantes a sus respectivas formas oxidadas, además de determinar los parámetros termodinámicos de las principales reacciones de oxidación-reducción y al estado sólido que se forman de los metales contaminantes y así predecir el grado de espontaneidad y orden de estabilidad de las diferentes productos que se forman en los precipitados auríferos objeto de evaluación.



## MATERIALES Y METODOS

### Procedimiento para la obtención de las muestras de precipitados auríferos.

Se utilizaron los licores cianurados -con contenidos de oro y plata- obtenidos mediante el empleo de la tecnología de lixiviación en lotes (Heap - Leaching) a partir de una mena sulfurosa cubana. Tales precipitados fueron posteriormente deareados y sometidos a un proceso de cementación con zinc (Merrill Crowe) y de forma paralela tratados por calcinación oxidante con  $\text{MnO}_2$  y  $\text{NaNO}_3$  bajo las siguientes condiciones experimentales: (1) tiempo de tratamiento en el reactor tubular = 5 horas, (2) flujo de aire: =1l/min y sin flujo de aire, y (3) temperatura de calcinación en el reactor tubular de  $800^\circ\text{C}$ , obteniéndose como resultado de dichos tratamientos cinco muestras para su correspondiente evaluación por DRX.

Los precipitados auríferos que se logran se trituraron finalmente en un mortero de ágata de forma manual hasta lograr la homogeneidad granulométrica que se requiere para realizar al análisis de polvos por DRX ( $< 0,315$  mm).

### Condiciones experimentales para difracción de rayos – X (DRX)

Las muestras se analizaron mediante el uso de un difractómetro marca Philips modelo PW-1710, bajo las siguientes condiciones experimentales:

Tabla I Condiciones experimentales seleccionadas para el análisis por DRX

Goniómetro	Vertical
Sistema de focalización	Bragg-Brentano
Radiación $K\alpha$	Fe
Filtros	Mn
Diferencia de potencial aplicada	30 kV
Corriente anódica	20 mA
Calibración del equipo	Se chequea con patrón externo (pastilla de Si)
Registro angular	$6-80^\circ$ ( $2\theta$ )

Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de  $0,05^\circ$  ( $2\theta$ ), tiempo de medición en cada posición angular de 3 segundos cada paso angular.

Los datos obtenidos se procesaron con el programa "Origin 8.0". Las distancias interplanares se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó con la utilización de la base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2003, compatible con Windows 98 para Office 2000.

### Cálculo de parámetros termodinámicos

Mediante el empleo del programa Outokumpu para PC, compatible con WINDOWS se determinaron los parámetros termodinámicos:  $\Delta H$ ;  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\log K_{eq}$  a fin de predecir el grado de espontaneidad y



orden de estabilidad de las principales reacciones de oxidación-reducción y de estado sólido de los metales y silicatos que tienen lugar durante la formación de los precipitados auríferos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis cualitativo del precipitado aurífero obtenido por el proceso de cementación con polvo de zinc (Merrill Crowe).

En el difractograma que corresponde a la muestra de precipitado aurífero obtenida por el proceso de cementación Merrill Crowe (prueba blanco; b<sub>0</sub>), se aprecia en su composición de fases como una parte del zinc metálico se oxidó parcialmente a ZnO (zincita), identificándose además, cobre metálico, calcita y la mezcla de óxidos de cobre I y II, ambos en baja cuantía. Se observa además de la composición de fases cristalinas que se identifican, la presencia de material amorfo, debido a la elevación del fondo del difractograma en el intervalo angular de 20-60°, el cual se explica por la incipiente formación de pequeños núcleos de cristalización de pequeño tamaño de cristalitos característicos de silicatos metálicos de composición calcio y/o magnesio típicos de estos materiales. Aparece además de las fases reportadas, cuarzo libre -en muy poca cuantía- y como era de esperar la aleación de (oro-plata) que se asocia al cemento (figura 1).

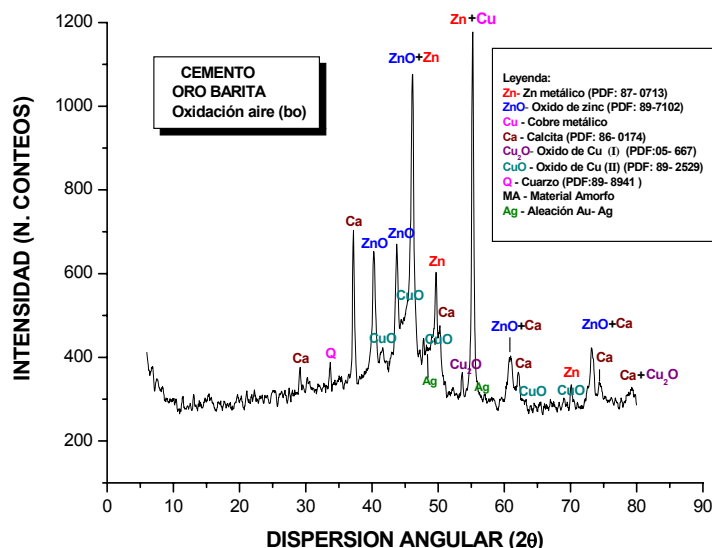


Figura 1 Difractograma del precipitado aurífero (cemento) tratado con polvo de zinc proceso Merrill Crowe

### Análisis cualitativo del precipitado aurífero obtenido por el proceso de cementación con polvo de zinc y calcinación oxidante (MnO<sub>2</sub>)

En el registro difractométrico de polvos que se logró en la prueba 2 (muestra 2185), donde se empleó: la adición de 50g del agente oxidante MnO<sub>2</sub> al cemento a la temperatura de calcinación de 800°C y tiempo de cinco horas de tratamiento en reactor tubular y sin presencia de aire adicional al sistema, se precisa en primer lugar que una gran parte del zinc metálico se oxidó a ZnO y al silicato de zinc (willemita; Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) respectivamente, observándose en mucha menor cuantía zinc en forma metálica respecto a la prueba anterior (figura 1). Por otra parte, el cobre metálico, el cual constituye el principal contaminante del fundido metalúrgico de oro (doré) se presenta en sus respectivas formas Cu<sub>2</sub>O y CuO (I y II), sin embargo la oxidación de este no resultó ser completa pues se identifican los dos máximos principales de difracción del Cu metálico en la muestra por encima del valor del límite de



detección de fases de esta técnica instrumental (5%), de ello se deduce que dicho tratamiento de oxidación en especial para el cobre no resultó ser totalmente eficiente.

Se aprecia además la presencia de un silicato de calcio y magnesio del tipo akermanita ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$ ) muy cristalino- por el efecto del tratamiento térmico y característico de los procesos de formación de cementos y escorias debido a la presencia de sílice y carbonato de calcio libre en los mismos que propician dicha reacción al estado sólido. Se identificaron además, el óxido de plomo II por la descomposición del sulfato de plomo añadido al material precipitado como plantean *García I et al.* (1998), acompañada también al igual que la muestra anterior de la aleación de oro-plata. Por último es probable la presencia de óxido de manganeso en exceso sin reaccionar en bajos contenidos.

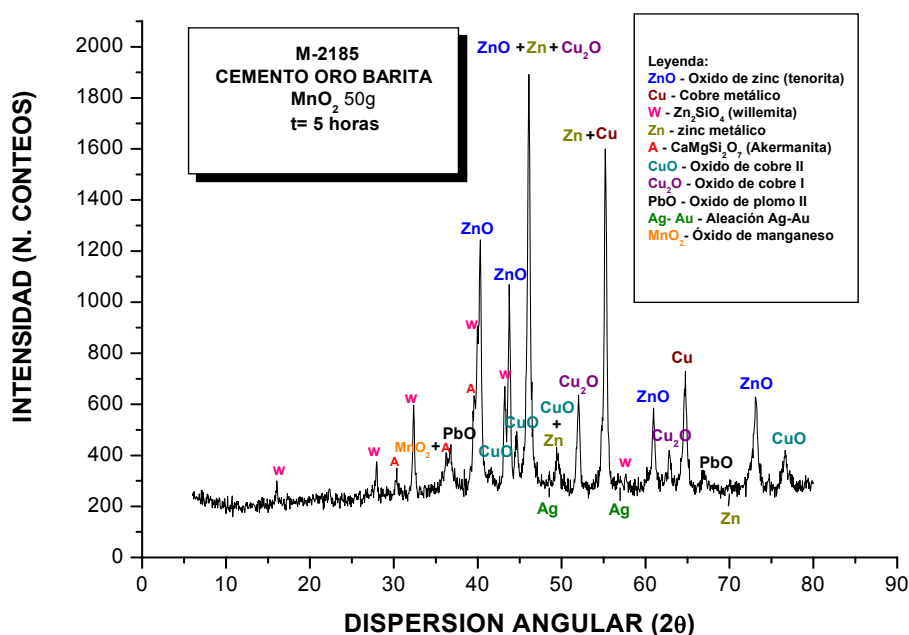


Figura 2 Difractograma de la muestra de precipitado aurífero tratada por cementación + calcinación oxidante con  $\text{MnO}_2$  (50 g) en reactor tubular, tiempo de tratamiento = 5 horas; temperatura de calcinación =  $800^\circ\text{C}$

En la prueba siguiente (figura 3) se presenta el difractograma de polvos donde se empleó una menor proporción del agente oxidante  $\text{MnO}_2$  al cemento (25g), manteniendo constante las condiciones experimentales y de forma adicional la inyección de un flujo constante de aire al reactor (1l/min).

Como se observa, en dicha prueba 3 se logró un resultado similar al de la prueba anterior (muestra 2185), con presencia de menor cantidad aún de cobre metálico en el cemento, sin embargo, se detecta parte de óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) por encima del límite general de detección de fases para la técnica instrumental de rayos-X (5%), por ello si se desea lograr una mayor conversión del Cu metálico a su forma oxidada II, se recomienda realizar una prueba adicional con un flujo de oxígeno mayor -por ejemplo 2 l/min o más- manteniendo constante la concentración del agente oxidante.

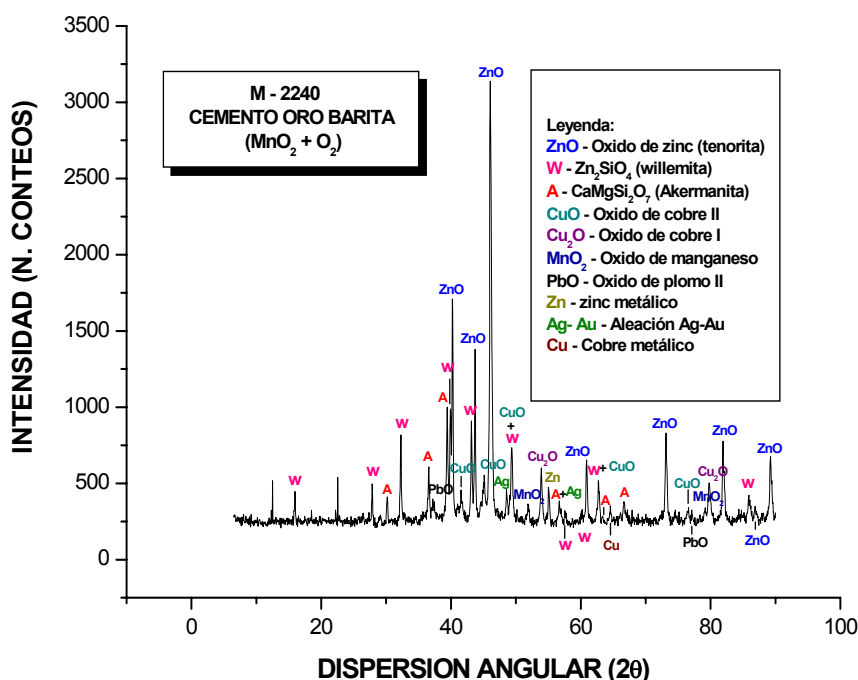


Figura 3. Difractograma de la muestra tratada por cementación con polvo de zinc y calcinación oxidante:  $\text{MnO}_2$  (25 g), tiempo de tratamiento = 5 horas; temperatura de calcinación =  $800^\circ\text{C}$ , flujo de aire 1l/min en reactor tubular.

### Análisis cualitativo del precipitado aurífero obtenido por el proceso de cementación con polvo de zinc y calcinación oxidante ( $\text{NaNO}_3$ )

Por su parte, en la prueba 4 (muestra 2186) la cual se realizó en este caso con  $\text{NaNO}_3$  (50g) como agente oxidante a la temperatura de calcinación de  $800^\circ\text{C}$  y tiempo de tratamiento en reactor tubular de 5 horas, sin flujo adicional de aire al sistema, tiene lugar una mayor oxidación del cobre a  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuO}$ ) respecto a las pruebas anteriores, sin embargo quedan aún trazas del mismo en estado metálico muy cercano al límite instrumental de detección de fases por DRX. Es notable señalar también que en esta prueba aparecen mezclas de dos silicatos de zinc: el ( $\text{Na}_4\text{Zn}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ) y la willemita ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), es decir en este caso el zinc metálico se oxida a su fase óxido pero se forman además dos silicatos con dicho metal por reacciones al estado sólido.

De la misma forma que en la muestra anterior 2240 y 2185 se identificaron el silicato de calcio y magnesio (akermanita) y el óxido de plomo II.

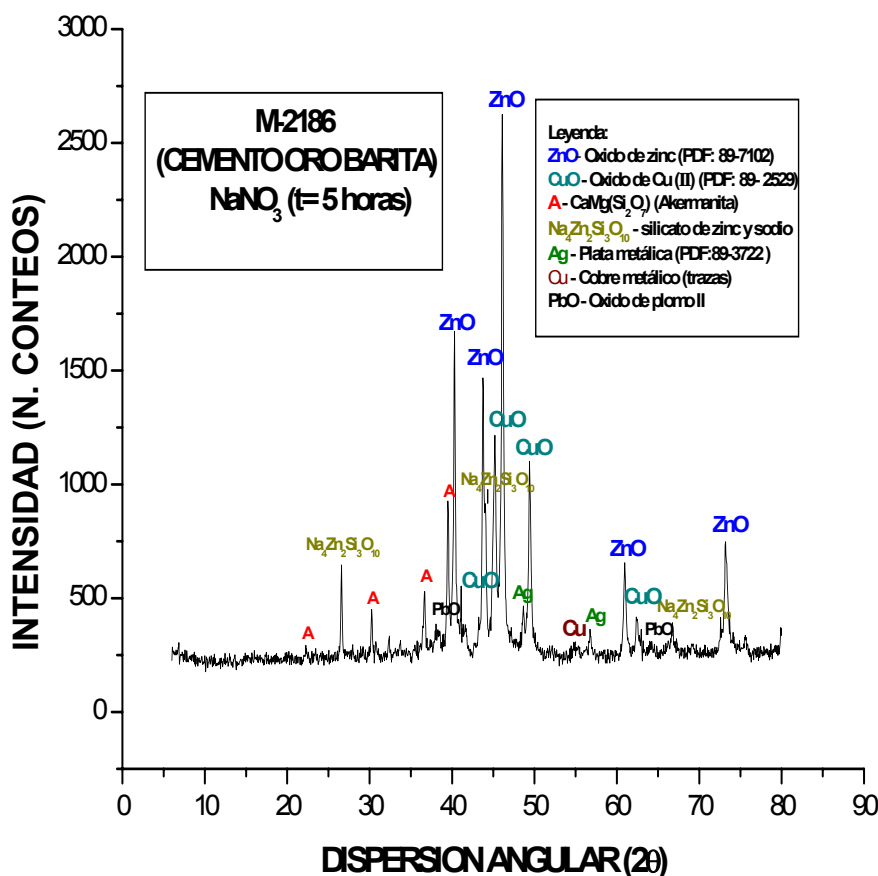


Figura 4 Difractograma de la muestra tratada por cementación con polvo de zinc y calcinación oxidante  $\text{NaNO}_3$  (25g), tiempo de tratamiento = 5 horas; temperatura de calcinación =  $800^\circ\text{C}$ , sin flujo de aire al reactor tubular.

Por último en la muestra 2241 (prueba 5) en la que se empleó una menor cantidad de  $\text{NaNO}_3$  (25g) pero con la inyección de oxígeno de 1 L/ min al sistema se logra la oxidación casi total del cobre a  $\text{CuO}$  (II), a su estado de oxidación más estable (figura 5), no obstante aún queda cobre metálico sin oxidar muy cercano al límite de detección de fases por DRX (5%).

De todo lo visto a través de los diferentes resultados cualitativos por DRX que se lograron, se concluye que es necesario optimizar el proceso combinado cementación + calcinación oxidante del cobre metálico, mediante la realización de otras pruebas adicionales, en este caso con el  $\text{NaNO}_3$ , aumentando por una parte el flujo de aire a 2 l/min con 25 g de  $\text{NaNO}_3$ , o fijar la cantidad de oxidante a 50 g y utilizar entonces un flujo de aire de 1 l/min, manteniendo constante el tiempo y la temperatura en el reactor tubular.

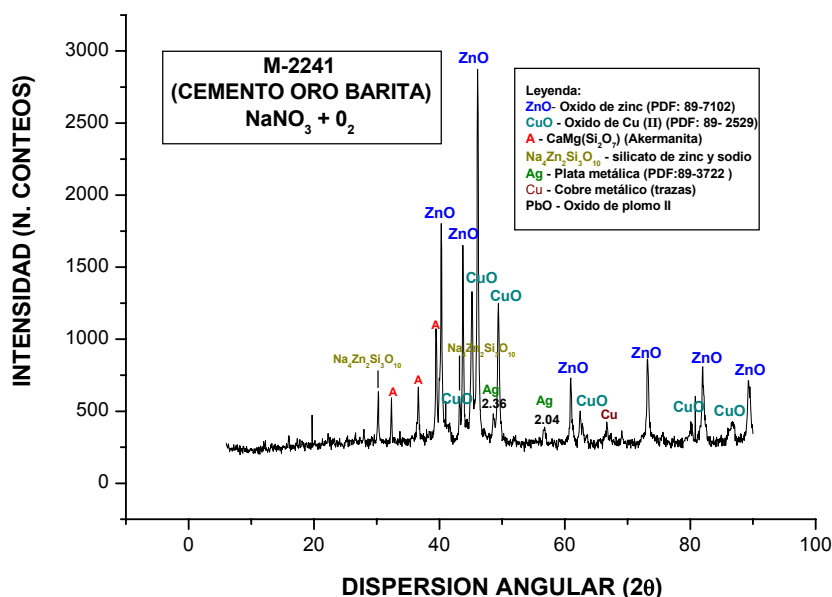


Figura 5 Difractograma de la muestra tratada por cementación + calcinación oxidante con:  $\text{NaNO}_3$  (25g) en reactor tubular, tiempo de tratamiento = 5 horas; temperatura de calcinación =  $800^\circ\text{C}$ , sin flujo de aire al reactor.

### Cálculo de parámetros termodinámicos de las principales reacciones de oxidación-reducción y de estado sólido de los metales contaminantes

Como último aspecto del trabajo, se calcularon mediante el programa Outokumpu los parámetros termodinámicos a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  para los principales reacciones redox y de estado sólido que tienen lugar entre los metales contaminantes, el polvo de zinc, nitrato de sodio y el dióxigeno durante el proceso de cementación – calcinación oxidante, todo con la finalidad de determinar el grado de espontaneidad y orden de estabilidad de los productos de formación en los precipitados (Maslenitski L y L. V Chugáev; 1972). Los resultados se muestran en la tabla II.

- 1)  $2 \text{Au}(\text{CN})_2^- (\text{ac}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Au}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} (\text{ac})$  (Merrill Crowe)
- 2)  $2 \text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{ac}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} (\text{ac})$  (Merrill Crowe)
- 3)  $2 \text{Cu}(\text{CN})_2^- (\text{ac}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} (\text{ac}) + 2 \text{CN}^- (\text{ac})$  (Merrill Crowe)
- 4)  $\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s})$  (Merrill Crowe,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ )
- 5)  $2 \text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  ( $\text{MnO}_2$ )
- 6)  $\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CuO}(\text{s})$  ( $\text{MnO}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ )
- 7)  $2 \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SiO}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Zn}_2\text{SiO}_4 (\text{s})$  ( $\text{MnO}_2$ )
- 8)  $2 \text{CaO}(\text{s}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{s}) + \text{MgO}(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}_2 \text{Mg} (\text{Si}_2 \text{O}_7) (\text{s})$  ( $\text{MnO}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ )
- 9)  $3 \text{SiO}_2 (\text{s}) + 2 \text{ZnO}(\text{s}) + \text{NaNO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Na}_4\text{Zn}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} (\text{s}) + \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$  ( $\text{NaNO}_3$ )



Tabla II Cálculo de parámetros termodinámicos de las reacciones del proceso Merrill-Crowe y tostación oxidante

Reacción	Temp. (°C)	$\Delta H$ (Kcal)	$\Delta G$ (Kcal)	$\Delta S$ (cal /°K)	Log Keq.	Orden de espontaneidad (estabilidad) de cada reacción
1	25	-54,248	- 49,642	-15,450	36,391	III
2	25	-67,077	-59,486	-25,491	43,608	II
3	25	-26,064	-22,713	-11,241	16,650	IV
4	25	- 83,772	- 76,571	- 24,150	56,133	I
4	800	- 84,989	-57,303	-25,799	11,671	I
5	800	-39,941	-21,590	-17,101	4,397	III
6	800	-35,760	-14,370	-19,932	2,927	IV
7	800	- 8,063	-8,326	0,245	1,696	V
8	800	- 48,630	-40,135	-7,916	8,174	II

De la tabla II se observa que la reacción (4), adición del polvo de zinc a  $T=25^{\circ}\text{C}$  para la precipitación del cemento auro-argentífero, provoca en primer lugar la formación del óxido  $\text{ZnO}$ ; el cual constituye sin dudas la fase principal que se observa en el difractograma de polvos (figura 1), es la reacción en la que se reporta el menor valor de  $\Delta G$  (proceso más espontáneo), menor  $\Delta H$  (reacción más exotérmica), mayor grado de desorden (menor  $\Delta S$ ) y el valor más elevado de la constante de equilibrio ( $\text{Log Keq.} = 56,133$ ) de todas las reacciones que tienen lugar a temperatura ambiente durante el proceso Merrill Crowe, por lo tanto es el producto más estable que se forma a dicha temperatura, aún si se compara con los productos de formación por procesos de tostación oxidante.

Le siguen por su orden a esa misma temperatura, la reacción (2), dada la precipitación de la plata metálica y a continuación, la reacción (1) que corresponde a la precipitación del oro metálico. Se señala como aspecto de interés que a temperatura ambiente y en condiciones atmosféricas normales (TPN), presenta mayor grado de espontaneidad la reacción de precipitación de la plata que la del oro metálico. Por último tiene lugar la precipitación del metal cobre contaminante del doré (reacción 3), que es por demás espontánea y con un valor apreciable de la constante de equilibrio, por ello ocurre también a dicha temperatura, de ahí la necesidad de realizar la tuesta oxidante.

A la temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$  (tostación oxidante), la reacción (4) es sin dudas la más espontánea, por oxidación del polvo de zinc a óxido. Más tarde el producto más estable es el silicato de calcio y magnesio akermanita (reacción 8) -dada la presencia de sílice libre en la muestra-. Luego se suceden los procesos de oxidación del cobre metálico a  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  (reacciones 5 y 6) respectivamente y finalmente ocupa el último orden de espontaneidad y estabilidad el producto de cristalización silicato de zinc;  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (reacción 7).

Se destaca que al proceso de cristalización -por reacción de estado sólido- que corresponde al silicato de sodio y zinc  $\text{Na}_4\text{Zn}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  (reacción 9), no fue posible realizarle los cálculos termodinámicos, por no encontrarse datos individuales de este silicato en la base de datos del programa Outokumpu, sin embargo, pensamos que sus parámetros termodinámicos deben ser mayores que los del silicato de zinc willemite, dada la complejidad de esta reacción específica y el gran desprendimiento de oxígeno que ocurre durante su transcurso.



## CONCLUSIONES

- 1) Mediante el empleo de la difracción de rayos-X, se realiza el control analítico de fases de precipitados auríferos obtenidos por los procesos Merrill Crowe y calcinación oxidante cuyos resultados son satisfactorios, pues señalan el índice de eficiencia del proceso de conversión de los metales contaminantes (Zn, Cu) en óxidos, los cuales formarán parte de la composición sustancial final de las escorias de fundición.
- 2) En los difractogramas que se logran para la prueba Merrill Crowe a temperatura ambiente, se reportaron las siguientes fases por orden de contenidos: *Zn(s)*, *ZnO*, *Cu(s)*, *CaCO<sub>3</sub>*, *material amorfo*, *cuarzo*, *mezcla de óxidos de cobre I y II (Cu<sub>2</sub>O + CuO) en baja cuantía y solución sólida (Au-Ag)*.
- 3) Los registros de polvos que se logran para las dos muestras a través del empleo combinado de cementación con polvo de zinc y tostación oxidante con *MnO<sub>2</sub>* (*T*= 800°C; *t*= 5 horas y flujo de aire =1l/min), presentan la siguiente composición de fases cristalinas: *ZnO* y *Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>* (no reportada), *mezclas de óxidos de cobre I y II (Cu<sub>2</sub>O + CuO)*; *CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*; *solución sólida de Au-Ag*; *PbO*, *MnO<sub>2</sub>* y *Zn(s)*, este último en bajos contenidos.
- 4) Los difractogramas que corresponden a las dos muestras de precipitados donde se utilizó la cementación-calcinación oxidante (con *NaNO<sub>3</sub>* como agente oxidante), se identificó una nueva fase no reportada para estos procesos: *el silicato complejo Na<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub>* y presencia abundante de *CuO (II)*, además de las fases reportadas en los tratamientos anteriores.
- 5) El empleo del oxidante *NaNO<sub>3</sub>* y flujo adicional de aire al reactor provoca el mayor grado de conversión del cobre metálico contaminante a *CuO* (en contenidos muy cercanos al límite de detección de fases cristalinas por DRX del 5% m/m), por lo que se considera el tratamiento de mejor respuesta respecto al resto de los que se realizaron.
- 6) Se calcularon mediante el empleo del programa Outokumpu los parámetros termodinámicos de las principales reacciones que tienen lugar, determinándose el grado de espontaneidad y orden de estabilidad en que estas ocurren tanto durante el proceso Merrill Crowe a *T*=25°C y tostación oxidante a *T*=800°C.

## RECOMENDACIONES

- 1) Se recomienda realizar pruebas adicionales con el agente oxidante *NaNO<sub>3</sub>* para optimizar parámetros tecnológicos tales como cantidad de agente oxidante y/o flujo de aire al reactor.

## BIBLIOGRAFIA

- García I., J. Castellanos y otros 1998. Ajustes en la fundición de precipitados auríferos de la planta oro Castellanos. Memorias del evento Geología y Minería' 98, 267-269, Palacio de Convenciones, La Habana, 24-27 Marzo.
- García I., M. Duménigo, E. Alfonso y otros, 1998. Tratamiento ácido y/o tostación oxidante de una muestra de precipitado aurífero de la planta Oro-Castellanos. Memorias del evento Geología y Minería' 98, 270-272, Palacio de Convenciones, La Habana, 24-27 Marzo.
- Maslenitski I.N., L. Chugáev, 1972. Metalurgia de los metales nobles. ed. Metalurgia: Moscú: 459 p.