

2. ANTECEDENTES DE LA CIANURACION Y RECUPERACION DE VALORES

2.1. Cianuración.

La tecnología de lixiviación en terreros para metales preciosos, se desarrolló ampliamente en la década de los 80's, como un método eficiente para la extracción de oro y plata de depósitos pequeños y poco profundos. Además, es un método atractivo para tratar minerales de baja ley y depósitos diseminados. Una lixiviación en terreros tiene varias ventajas comparadas con la molienda convencional. En general, estas ventajas incluyen simplicidad, bajos costos de capital y de operación y tiempos cortos de puesta en marcha.[6]

Los metales preciosos se encuentran en la naturaleza como metales libres, o en varios compuestos, tales como óxidos o aleados con otros metales bases. En los minerales que contienen metales base como hierro, plomo, zinc y cobre, entre otros, las pérdidas de cianuro [cianógeno $(CN)_2$] se reducen significativamente lixivando con soluciones de cianuro muy débiles. No obstante, una solución de cianuro débil tiende a ser mucho más selectivo en atacar al oro y la plata, que una solución concentrada, la cual ataca al metal disponible indiscriminadamente.¹

Algunos elementos minerales que se encuentran en minerales de oro y plata son llamados cianicidas, y son sustancias que consumen cianuro sin beneficios al proceso y que inhiben también la disolución del oro y la plata. Ejemplo de estos son, los minerales que contienen arsénico, antimonio, cobre, hierro y zinc.¹

El oro en su forma pura, como partícula metálica fina, es fácilmente receptivo a cianuración. El oro que se encuentra en minerales de telurios o selenuros, puede ser tostado o procesado químicamente para que sea más satisfactoria la lixiviación de oro en cianuro diluido. El oro puro es soluble a una velocidad alrededor de $3 \text{ mg cm}^2/\text{h}$ con una apropiada aereación. La velocidad de disolución del oro se presenta a un máximo de 85°C , con un contenido óptimo de oxígeno en la solución. No obstante, el calentamiento de la solución no es considerado práctico para minerales.¹

La plata metálica también se disuelve en soluciones de cianuro diluido en presencia de oxígeno, con una velocidad alrededor de $1.5 \text{ mg cm}^2/\text{h}$. La plata es más común encontrarla en minerales sulfurosos.¹

El principio básico del proceso de cianuración, es que los iones de cianuro forman compuestos muy estables con el oro, la plata y otros metales. El cianuro es

¹ Ibidem.

el ingrediente clave de la solución lixivante y que forma complejos con más de 28 metales, con el oro forma un complejo lo suficientemente fuerte para disolver este metal. Las soluciones de cianuros débilmente alcalina tienen una preferente acción disolvente sobre el oro y la plata contenidos en un mineral. La reacción iónica (llamada Ecuación de Elsner) que fué tradicionalmente aceptada como el primer camino para la disolución del oro con cianuro es: [13]



La más reciente información sobre el mecanismo de disolución, indica que la reacción se desarrolla en dos etapas. La mayoría del metal se disuelve por la reacción (2):



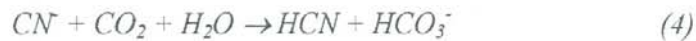
y una pequeña pero significativa porción del oro y la plata se disuelve por la reacción (3). [13]

El oxígeno es un ingrediente esencial en el paso de lixiviación para la disolución de los metales preciosos. La solución debe estar saturada con 8 mg/l de oxígeno. Otros agentes oxidantes como el peróxido de sodio, permanganato de potasio, ferrocianuro de potasio y ozono han sido empleados pero su uso no es muy adoptado.[6]

Las bases como el óxido de calcio (CaO), hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) no solamente se añaden para proporcionar una alcalinidad protectora, sino que al reaccionar con contaminantes ácidos que entran a la solución lixivante (tales como sulfuro de hierro, cobre, antimonio y arsénico) disminuyen el consumo de cianuro. Si se usa demasiado CaO, además de que resulta caro, consume más zinc, cuando se utiliza para precipitar los metales preciosos a partir de soluciones ricas. La alcalinidad de la solución se debe mantener con un pH de 10 a 11 siendo el óptimo de 10.3.[6]

Los cianicidas son metales que consumen cianuro, inherentes a los minerales concentrados. El consumo de cianuro puede mantenerse a un mínimo si la solución permanece básica siempre. Los minerales con alto contenido de cobre reducen el poder disolvente del NaCN. Aún puede afectar tanto la disolución como la precipitación del oro y la plata porque consume NaCN. El arsénico y el antimonio son elementos que se encuentran presentes en la mayoría de los minerales y consumen oxígeno de las soluciones lixiviantes. [6]

Parte del cianuro alcalino usado en soluciones lixiviantes se pierde por arrastre en residuos, parte por acción de cianicidas, alguno como gas cianuro de hidrógeno (HCN) y otro como amoníaco (NH₃) y compuestos con nitrógeno (N). El cianuro reacciona con dióxido de carbono (CO₂) como sigue:



también el cianuro se hidroliza, por consiguiente:



Las pérdidas por reacciones con CO₂ e hidrólisis se reducen manteniendo la protección alcalina, con un pH de 10 a 10.5. En un pH mayor de 10.5 con cal, las velocidades de disolución del oro y la plata son apreciablemente lentas, mientras con un pH de menos de 10, las pérdidas de cianuro por hidrólisis llegan a ser cada vez más evidentes con más bajo pH.²

Por lo general la concentración de la solución disolvente es de alrededor de 0.454 kg (1lb) de cianuro por tonelada corta de agua para el oro (equivalente a 0.05% de cianuro en solución), y por lo menos el doble de esto para la plata. Para este último se requiere una solución más fuerte y mayor tiempo de lixiviación por dos razones, una es que la plata es más difícil de llevar en la solución y la otra es que la cantidad de plata por disolver es mucho mayor que la cantidad de oro disponible en el mineral.

Concentración de cianuro.

Ya que la superficie del metal está expuesta a la solución con cianuro, y la presencia de cianuro es el reactivo limitante, la velocidad de disolución del metal se incrementa directamente proporcional a la concentración de cianuro libre presente en la solución. Esto permanece cierto hasta que un máximo de velocidad de disolución es alcanzado. Al alcanzarse el máximo de disolución, un incremento mayor de la concentración de cianuro tendrá un efecto retardante sobre la velocidad de disolución.

Durante la disolución de oro en soluciones de cianuro, el consumo de cianuro y oro disuelto, es de 2 moles de cianuro a 1 mol de oxígeno, de acuerdo a la ecuación de Elsner y Bodlander.²

Los cianuros de sodio, potasio, amonio, estroncio y bario tienen la misma capacidad disolvente por mol de radical para oro o plata.[6]

² Ibidem

Efecto de la temperatura.

Como la mayoría de las reacciones químicas, la disolución de metales preciosos es también sensible a la temperatura. Existen dos efectos por temperatura: 1) los requerimientos para la energía de activación y 2) el decremento en la solubilidad de oxígeno cuando la temperatura se incrementa. Debe de haber una temperatura óptima para la velocidad de disolución de oro y plata, a una temperatura de 85°C esa velocidad es máxima. La descomposición de cianuro es apreciable arriba de 110°C [6]. Esta temperatura óptima es difícil que sea alcanzada aunque las variaciones, debido a las estaciones, en rangos de temperatura desde 0°C en invierno, hasta 35°C en verano influyen en la velocidad de disolución. En este rango de temperaturas la energía de activación para la lixiviación de oro, plata y cobre con soluciones de cianuro se estima de 2 a 5 kcal/mol. Esto es un valor típico para un proceso controlado por difusión. Ya que un control de temperatura no es comúnmente disponible para este tipo de proceso, se espera que con las condiciones de operación durante el invierno la velocidad de lixiviación sea aproximadamente del 70%. [13]

Efecto del oxígeno disuelto.

La ecuación química que describe la disolución de oro indica que el oxígeno es esencial. Ya que la superficie del oro está expuesta a la solución lixivante la presencia de oxígeno es el reactivo limitante, la velocidad de disolución de oro se incrementa directamente proporcional a la concentración del oxígeno presente en la solución. Esto será hasta que se alcance la máxima velocidad de disolución.³

Efecto de la concentración del ión hidrógeno.

El agua saturada con HCN y oxígeno ataca al oro con formación de AuCN, que es insoluble y peróxido de hidrógeno:



Es esencial que la solución de cianuro sea alcalina por las razones siguientes:

1. Para prevenir la hidrólisis del ión cianuro:



2. Para prevenir la descomposición del cianuro por acción del CO₂ atmosférico:



³ Ibidem

Sin embargo, un exceso en la alcalinidad también disminuye la velocidad de disolución. A mayor alcalinidad la disminución en la velocidad es más abrupta,[6] la velocidad de disolución de oro y plata es inhibida a pH mayor de 12 (0.04 % de NaOH en solución), la velocidad óptima de disolución a menudo se encuentra cerca de 10.5, aunque debe de determinarse experimentalmente de acuerdo al tipo de mena.[13]

Por consiguiente, la alcalinidad en las soluciones de cianuro debe controlarse para alcanzar velocidades altas de disolución de oro y plata.[6]

2.2. Recuperación de valores.

Existen muchos métodos mediante los cuales el oro puede ser recuperado de un licor enriquecido con este. Dos de esos métodos son el proceso Merrill-Crowe (cementación por zinc) y el proceso de adsorción con carbón activado. Estos dos métodos representan las técnicas más frecuentemente usadas en las operaciones de recuperación de valores a partir de licores de lixiviación. Debido a la eficiencia y facilidad de estos dos métodos, es muy probable que estén presentes en la industria minera del oro en los años por venir.[3]

2.2.1. Adsorción sobre carbón activado.

Teoría del carbón activado.

El carbón activado es hecho de materiales orgánicos en medio de una atmósfera oxidante. En el proceso de activación, el carbón desarrolla una estructura celular con un área superficial extendida. En muchas formas el carbón activado es un material único con propiedades que no tiene ninguna otra clase de sustancia orgánica; el carbón activado es el único agente usado para la recuperación, separación y purificación de muchas sustancias. Este comprende una familia de sustancias con fórmulas estructurales no definidas. Las únicas bases para su diferenciación es la medida de su capacidad relativa de adsorción. Los procesos básicos de activación son la carbonización y oxidación. El proceso de carbonización es conducido en ausencia de aire a 600°C, mientras la oxidación se realiza en una atmósfera oxidante a 900°C.[11]

Una de las características más singulares del carbón activado es una estructura porosa. Aunque la estructura submicroscópica no está bien determinada, se asume que puede estar compuesta de partículas amorfas al azar distribuidas para dar una compleja red de forma irregular en parte interconectada con las partículas. Los poros van dentro de las dos distintas clases de tamaños. Los macroporos constituyen aproximadamente el 5% de la superficie activa por lo que los microporos son los que presentan la mayor parte del área disponible.[6]

Es esencial considerar el comportamiento del carbón activado como un complejo polímero orgánico y no como una forma amorfa del elemento carbono.[11]

Para lotes nuevos de carbón activado, deben realizarse pruebas de control de calidad y de eficiencia para la adsorción. Los métodos deben ser simples, rápidos y de preferencia que utilicen el equipo disponible en laboratorio que para que sean lo suficientemente económicos para realizarlos. Pruebas tales como determinación de cenizas, contenido de humedad, hierro, cloruros, plomo, tamaño de partícula, atricción, actividad, etc.[9]

La adsorción de cianuro de oro sobre las partículas de carbón activado puede ser visualizada en términos de dos procesos que ocurren simultáneamente: 1) la adsorción del cianuro de oro sobre los sitios activos de la superficie externa y 2) la difusión del cianuro de oro a través de los poros del carbón. Se ha propuesto el siguiente esquema de reacción para las diferentes etapas entre el inicio y el punto donde se alcanza del equilibrio: [4]

- *Etapas inicial (rápida)*: el cianuro de oro se adsorbe sobre los sitios activos en la superficie externa de las partículas de carbón. La reacción es muy rápida y es controlada por difusión del oro hacia la superficie de las partículas de carbón y los macroporos que extienden la superficie de las mismas.

- *Etapas intermedia (lenta)*: Al irse ocupando los sitios activos disponibles en la superficie externa de las partículas de carbón, la difusión del cianuro de oro a través de los poros en las partículas de carbón se vuelve el mecanismo controlador. Primero los macroporos y después los microporos son llenados con oro. La velocidad de reacción en esta etapa es mucho más lenta que en la etapa anterior.

- *Etapas final (muy lenta)*: Al irse alcanzando el equilibrio, la difusión en los poros dentro de los microporos se vuelve el mecanismo controlador de la reacción. La velocidad de reacción en esta etapa es extremadamente lenta, y la reacción inversa de desorción comienza a ser importante.

Efecto del tamaño de partícula.

La velocidad de reacción es afectada significativamente por el tamaño de partícula. Para la misma masa de carbón, partículas más pequeñas aumentan la velocidad de adsorción como un resultado del incremento del área superficial exterior producida cuando el tamaño de partícula disminuye. Es decir, la velocidad de adsorción es proporcional al inverso del diámetro de partícula.[4]

Efecto del carbón precargado con oro.

La velocidad de adsorción de oro decrece si hay una mayor cantidad de oro adsorbido en las partículas de carbón al inicio de la reacción. Esto puede ser explicado en términos de la poca disponibilidad de sitios activos en la superficie del carbón, para la adsorción de más oro. Como resultado, de acuerdo a la secuencia de reacción mostrada anteriormente, el mecanismo controlante se lleva a cabo en la parte final de la segunda etapa, y en la inicial de la tercera etapa del esquema de reacción presentado anteriormente, por lo que en este caso el mecanismo controlador de la reacción es la difusión a través de los poros.⁴

Efecto del pH.

Solamente un pequeño cambio en la velocidad de reacción se observa con valores de pH entre 9.5 y 11.5 el cual es el rango dentro del cual trabajan la mayoría de las plantas que usan el método de carbón en pulpa para la recuperación de oro. Se tiene una considerable reducción de la actividad de cianuro cuando el pH cae por debajo de 9.4.[4]

Efecto de la concentración de carbón.

Existe una relación lineal entre la velocidad de adsorción de oro y la cantidad de carbón presente en la pulpa.⁴

Especificaciones del carbón.

El carbón comercialmente disponible el cual es utilizado en la extracción de oro a partir de licores de lixiviación, usualmente viene en dos tamaños (-6 +16 mallas o -12 +30 mallas). Estos productos son disponibles de diferentes proveedores. La siguiente lista son especificaciones típicas para el carbón activado: [13]

Area superficial, m ² /g	1050-1150
Densidad aparente, g/cc	0.48
lb/pie ³	30.0
Densidad de partícula, g/cc	0.85
Vacíos en columna densamente empacada, %	40

⁴ Ibidem

2.2.2. Recuperación de oro en columnas de adsorción.

La solución rica es bombeada desde el estanque hasta el sistema de recuperación mediante carbón activado, donde el flujo pasa a través de 4 columnas con carbón. Cada columna contiene carbón activado granular, hecho de cáscara de coco (-6 +16 mallas ó -12+30). La solución rica, es percolada hacia abajo a través de un lecho fijo de carbón en cada columna o, puede directamente pasar por el carbón a una velocidad que mantiene a éste suspendido (fluidizado). Aunque las columnas con lechos fijos requieren menos carbón para la misma cantidad de solución, estas son más susceptibles a obturación por partículas transportadas en la solución que con lechos fluidizados.[6]

Las columnas de carbón son arrancadas en serie a contracorriente, así que la primera solución fresca entra a la columna que contiene el carbón con más metales preciosos adsorbidos. Como la solución fluye a través del carbón, el oro y la plata son adsorbidos sobre esta superficie. La solución pasa a través de columnas conteniendo carbón con metales adsorbidos hasta que la solución pobre sale de la última. De ahí, la solución pobre es llevada al estanque pobre para ser recirculada a los patios de lixiviación.

Cuando la primera columna de carbón alcanza la capacidad de carga deseada, el carbón es desalojado de la columna para ser despojado, esta columna se alimenta con carbón regenerado quedando ahora como la última en la serie. Los factores que afectan la adsorción del carbón son el grado de la solución, flujo, proporción oro-plata, pH de la solución, tipo de carbón y concentraciones de las impurezas. [12]

2.3. Química de la cementación.

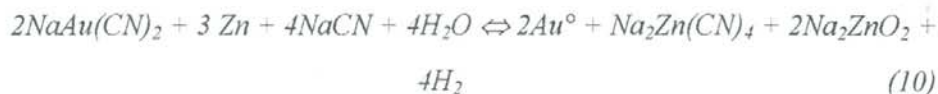
Los agentes precipitantes empleados son principalmente: zinc, aluminio y carbón. Sin embargo, entre los principios que gobiernan los procesos es posible diferenciar a los precipitantes en dos grupos, el primero donde el cambio químico y electroquímico ocurre y el segundo cuando un proceso fisicoquímico de atracción electrostática sucede sin ocurrir un cambio químico determinante.[6]

Dentro del grupo electroquímico está la precipitación con zinc y con aluminio.

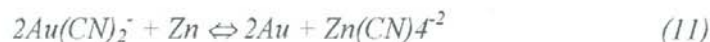
La precipitación de oro y plata a partir de la solución se efectúa mezclando la solución rica, con el zinc en exceso respecto a su contenido de oro y plata. La naturaleza exacta de la reacción química no se ha definido, McFarren propone la reacción siguiente: [6]



Aún cuando Cristy refiere la siguiente reacción: [6]



El mecanismo puede expresarse en forma general:



Esto nos dice que se generan condiciones reductoras, consumo de zinc fuera de la estequiometría, ganancia en el pH, de ahí que sea necesaria una cantidad marginal de NaCN libre para que el proceso ocurra.⁵

Tomando en cuenta que el zinc y oro se encuentran en lados opuestos al punto neutro de la serie electroquímica, y que el oro se disuelve en presencia de oxígeno y es reprecipitado más efectivamente en su ausencia, se consideraría la hipótesis de que la reacción se invierte de flujo anódico a catódico.⁵

Con soluciones de cianuro que contienen oro puro, la mayor recuperación es obtenida cuando el cianuro libre contenido es 3.2 mol/l.[6]

El valor de pH o la alcalinidad total de la solución tiene marcada influencia sobre la precipitación, a valores de pH cercanos a 11.6 da la recuperación máxima.⁵

La concentración de oro en una solución influye ampliamente sobre la precipitación. Todos los demás factores similares al alto contenido de la solución mejora la recuperación.⁵

La cantidad de zinc adicionada a la solución es importante. Una relación molecular menor que 100:1 de zinc-oro baja la recuperación.⁵

Para el propósito de control de la alcalinidad de la solución durante la precipitación, es recomendada la medición del valor del pH a instancias de la determinación volumétrica de la alcalinidad.

⁵ Ibidem

El proceso de precipitación con zinc, es el más utilizado para la extracción de los metales preciosos. En éste, la solución lixiviada es filtrada, deareada, contactada con zinc y filtrada de nuevo. Después la solución pobre es retornada para la extracción de más oro. El sedimento de zinc recuperado en el segundo paso filtrante contiene los metales preciosos. Este sedimento posteriormente es secado con aire y retirado del filtro.

La química de la precipitación con zinc depende principalmente del hecho de que los metales de oro y plata son más nobles que el zinc. Es el medio más aceptado para reducir a sus estados nativos (por ejemplo Au y Ag) que quedan en un complejo cianuro-oro-plata.[13]

El proceso de precipitación con zinc para la recuperación del oro y plata es excelente, ya que obtiene el 99% de estos metales en forma de precipitado, a partir de la solución rica. Aquí ocurre un reemplazo del zinc por el oro y la plata, el cual es gobernado por la habilidad de otro metal más alto en la serie de fuerza electromotriz (fem) para sustituirlo, siendo el metal reemplazado más bajo en la serie, causando esto que precipite de la solución como un sólido.

Otras de las condiciones para que ocurra la precipitación es que el metal añadido debe de formar un compuesto con el anión del compuesto metálico el cual se quiere reemplazar, como lo muestra la reacción (10).

La cementación de oro y plata por polvo de zinc es un proceso electroquímico, puede llevarse a cabo localizando las reacciones anódicas y catódicas. Las principales reacciones para la disolución del zinc son las reacciones (11) y (12).

En reacciones alcalinas, el zinc forma numerosos complejos al reaccionar con los iones hidroxil y cianuro. De estos, el hidróxido de zinc, $Zn(OH)_2$, es insoluble, el resto son solubles.[1]

El zinc es oxidado a cualquier valor de pH, mientras que el oxígeno disuelto será reducido. Además el zinc también puede reducir el agua a hidrógeno en todos los valores de pH.[1]

Concentración del oxígeno disuelto.

Una excesiva concentración de oxígeno produce un excesivo consumo de zinc, y al incrementar el nivel de oxígeno, especialmente a concentraciones más grandes, la solubilidad de zinc se incrementa sustancialmente. De hecho, cerca del 50% del zinc se disuelve cuando 0.5 mg/l O_2 y 0.5 g/l NaCN están presente: [1]



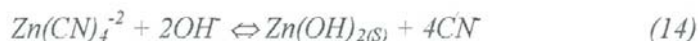
La precipitación se incrementa a bajas concentraciones de oxígeno (menos de 1 mg/l) en solución.[1]

Concentración de cianuro.

Insuficiente cianuro libre en solución es también un problema común, el cual puede resultar en la formación de $Zn(OH)_2$ y consecuentemente produce soluciones con alta concentración de oro. Al incrementar la concentración de cianuro, el rango de pH para la precipitación de $Zn(OH)_2$ disminuye. Cuando la concentración de cianuro de sodio excede de 0.5 g/l, la precipitación de $Zn(OH)_2$ no ocurre para cualquier valor de pH.[1]

En soluciones alcalinas de cianuro, la solubilidad del zinc se incrementa al incrementar la concentración de cianuro debido a la existencia de complejos estables de cianuro-zinc.⁶

A bajas concentraciones de cianuro, el equilibrio entre $Zn(CN)_4^{-2}$ y $Zn(OH)_2$ se considera cuando el hidróxido de zinc está estable:⁶



Es obvio que incrementar la concentración de cianuro resulta en un incremento de $Zn(CN)_4^{-2}$ y, consecuentemente, se reduce la cantidad de $Zn(OH)_2$ formado.⁶

Una alta concentración de cianuro no siempre es benéfica, cuando esta excede el valor requerido para evitar cualquier formación significativa de hidróxido de zinc y hay suficiente cianuro libre para maximizar la velocidad de precipitación de metales preciosos, entonces el exceso de zinc será disuelto y entonces se puede esperar una baja eficiencia de zinc.⁶

⁶ Ibidem