UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA GEOLÓGICA MINERA Y METALÚRGICA



PRECIPITACIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES ACIDIFICADAS. PROCESO SART

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE INGENIERO METALURGISTA

PRESENTADO POR: GUSTAVO ADOLFO CUSMA CASTILLO

ASESOR:

Ing. María Flor Suárez Sánchez

LIMA – PERU

2015

Agradecimientos

*Un especial reconocimiento y agradecimiento al Doctor en Ciencias Geológicas CESAR CANEPA IANNACONE, por sus aportes en microscopia óptica y en las observaciones mineralógicas.

*El sincero reconocimiento y agradecimiento a la Doctora GLADYS OCHARAN VELASQUEZ, por su aporte en microscopia electrónica.

*El grato reconocimiento y agradecimiento a la Ing. Geóloga LAURA PLASCENCIA EZAINE, por el aporte en el análisis de las secciones delgadas.

*Agradecimiento a Minera Yanacocha y la familia GOLD MILL, por darme la oportunidad de desarrollar el presente trabajo y formar parte de este maravilloso equipo.

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a las luces de mi vida, mi madre María Luz por darme y enseñarme la vida, a mi hija Luz Asiri por ser mi alegría y energía, mi esposa Rosario Yuly por darme su amor y paciencia, a mi mejor amigo, mi padre Adolfo y a su familia por estar siempre conmigo y a la familia de mi madre, mis hermanos y hermanas, por estar siempre acompañándome en las buenas y en las malas.

SUMARIO

El proceso SART (Sulfurización, acidificación, recirculación y espesamiento) iniciado en Yanacocha-Gold Mill en el año 2008, es la primera planta de esta naturaleza en el Perú. El objetivo de este proceso es disminuir los contenidos de plata y cobre en la solución cianurada rica en oro, proveniente de lixiviación en tanques; luego esta solución es transferida al proceso de CIC La Quinua. Cabe recalcar que esta parte es el inicio del tratamiento de agua, por ello la importancia de reducir los niveles de cobre. Para lograr el objetivo, se acidifica la solución rica a un pH entre 4-4.5, para luego incorporar el sulfhidrato de sodio (NaHS), que produce la precipitación del cobre como sulfuro y de otros sulfuros metálicos; terminada la etapa de precipitación, se realiza la etapa de separación sólido-líquido, obteniéndose, mediante filtración, un precipitado con valores importantes de cobre (25% - 50%), plata (1% - 7%) y oro (10 a 50 ppm); finalmente, la solución clara pasa a una etapa de neutralización, donde se eleva el pH a 10-11 para permitir la recuperación del oro en soluciones cianuradas limpias con carbón activado, en la planta de La Quinua.

SUMMARY

The SART process (sulfurization, acidification, recycling and thickening), started in Yanacocha-Gold Mill in 2008, it is the first plant of its kind in Peru. The objective of this process is to decrease the content of silver and copper, in the cyanide solution rich in gold, from leaching tanks; then this solution is transferred to the CIP process in La Quinua plant. It should be noted that this part is the beginning of the treatment of water; hence the importance of reducing levels of copper. To achieve the goal, the rich solution is acidified to a pH between 4-4.5, and then add the sodium hydrosulfide (NaHS), which causes precipitation of copper sulphide and other metal sulphides; completed the precipitation step , the step of solid-liquid separation is conducted, obtaining, by filtration a precipitate with significant copper values (25% - 50%), silver (1% -7%) and gold (10 to 50 ppm); finally, the clear solution passes a neutralization step, where the pH is raised to 10-11, to allow the recovery of gold in cyanide solutions clean, with activated carbon in plant La Quinua .

INDICE GENERAL

| INTRODUCCIO OBJETIVOS | Ν | 13 14 |
|--|---|--|
| CAPITULO 1 | GENERALIDADES | 15 |
| 1.1 Miner 1.2 Anális 1.3 Anális 1.4 Diagr 1.5 Proce 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 | alogía del mineral procesado en Gold Mill sis vía microscopía óptica del Stock Katya sis vía microscopía electrónica del Stock Katya ama de Flujo esos 5.1 Chancado 5.2 Molienda 5.3 Lixiviación y CCD 5.4 bombeo de arenas de molienda 5.5 SART 5.6 AVR | 15 16 33 42 43 43 43 43 44 45 45 45 |
| CAPITULO 2 | ASPECTOS TEÓRICOS | 49 |
| 2.1 Equili 2.1 2.1 2.2 Facto 2.2 2.2 2.3 2.3 Equili 2.3 2.3 | brio químico 1.1 Constante de Equilibrio 1.2 Cociente de reacción 1.3 Características del Equilibrio res que modifican el equilibrio químico 2.1 Efecto de la temperatura 2.2 Efecto de la presión y el volumen 2.3 Efecto de las concentraciones brios heterogéneos Sólido-líquido 3.1 Solubilidad 3.2 Factores de los que depende la solubilidad de los | 49 51 53 55 55 56 56 56 57 |
| 2.3 2.3 | compuestos iónicos 3.3 Producto de solubilidad 3.4 Relación entre la solubilidad y | 58 59 |
| 2.4 Facto 2.4 2.4 2.4 2.4 2.4 2.5 Diagr 2.5 Diagr | producto de solubilidad res que afectan la solubilidad de precipitados 4.1 Efecto del ion común 4.2 efecto de la acidez (pH) 4.3 formación del ion complejante 4.4 Proceso REDOX amas Eh vs pH 5.1 Diagrama Cu-S | 62 64 64 66 66 67 68 |

| 2.5.2 Diagra 2.5.3 Diagra 2.5.4 Diagra 2.5.5 Diagra 2.5.6 Diagra | ma Ag-S ma Au-S ma As-S ma Cd-S ma Hg-S | 70 73 74 76 78 | | | |
|--|---|----------------------------|--|--|--|
| 2.6 Aspectos termod | inamicos | 80 | | | |
| CAPITULO 3 DESC | RIPCION DE PROCESO | 86 | | | |
| 3.1 Procesos de pre | cipitación de cobre | 86 | | | |
| 3.1.1 Estudio de sulfu | s fundamentales en precipitación iros de metálicos | 86 | | | |
| 3.1.2 Estudio a las pa | de la precipitación de metales enfocado artículas y cinética de cristalización | 90 | | | |
| 3.1.3 Precipit | ación de nanocristales de sulfuro metálicos | 91 | | | |
| 3.2 Fundamentos de 3.3 Parámetros de c | el proceso SART | 93 97 | | | |
| 3.3 Parametros de operacion 3.4 Características de la solución tratada | | | | | |
| 3.5 Caracterización | del precipitado | 102 | | | |
| 3.5.1 Análisis | de imágenes | 103 | | | |
| A. Imá | genes con microscopio óptico | 103 | | | |
| a.1 Se | cciones pulidas | 103 | | | |
| a.2 Se | cciones delgadas | 110 | | | |
| B. Imá | genes con microscopio electrónico (SEM) | 111 | | | |
| CAPITULO 4 ANALI | ZADOR DE SULFUROS | 119 | | | |
| 4.1 Puesta en marc | ha de analizador de sulfuros | 119 | | | |
| 4.1.1 Anteced | Jentes | 119 | | | |
| 4.1.2 Genera | lidades del equipo | 122 | | | |
| 4.1.3 Reactiv | OS | 122 | | | |
| 4.1.4 Software | | | | | |
| 4.1.5 Sistema | a de muestreo | 124 | | | |
| a. Filtr | | 125 | | | |
| D. Filtr | o de cartucho | 126 | | | |
| 4.1.6 Puertos | de ingreso de solución | 126 | | | |
| 4.1.7 Desgas | IIICador al applizador | 127 | | | |
| | | 120 | | | |
| 4.2.1 RESUIN | ا اح ٥ | 120 | | | |
| 4.2.2 Neduliv 1 2 3 Valor og | stándar | 120 | | | |
| 4.2.0 value 4 | entos v accesorios | 120 | | | |
| 4.2.5 Diagram | na del análisis | 130 | | | |
| | | | | | |

| 4.2.6 Principio de trabajo 4.2.7 Acidificación en línea 4.2.8 Parámetros de operación 4.2.9 Preparación de estándares de calibración 4.3 Interpretación de resultados 4.3.1 Lecturas cromatográficas 4.3.2 Lazo de control 4.3.3 Control de la Precipitación | 131 132 132 134 137 137 140 143 |
|---|---|
| CAPITULO 5 ANALISIS DE DATOS | 144 |
| 5.1 Eficiencia de recuperación 5.2 Informe económico | 144 147 |
| CAPITULO 6 CONTROLES AMBIENTALES Y SEGURIDAD INDUSTRIAL | 149 |
| 6.1 Scrubber de gases y polvo. 6.1.1 Descripción del Scrubber a General b Objetivo del Equipo c Funcionamiento C.1 Funcionamiento de la torre y su relleno C.2 Funcionamiento purga y control de pH 6.1.2 Filosofía De Control 6.1.3 Sistema de Control a Instrumentación asociada al sistema a.1 Sensores a.2 Alarmas y Acciones b Condiciones de operación b.1 Condiciones iniciales de partida b.2 Secuencia de partida normal. b.3 Secuencia de parada normal. b.4 Condiciones. 6.1.4 Mantenimiento. | 149 149 152 153 153 154 155 157 159 159 159 161 161 161 162 162 163 163 164 |
| 6.3 EPP (Equipo de Protección Personal) y PST (Procedimiento Estándar de trabajo) 6.3.1 Protección personal 6.3.2 Procedimientos de emergencia 6.3.3 Reporte de emergencias 6.3.4 Reconocimiento de peligros | 166 167 168 169 169 |

| 6.3.5 Ropa y equipo de protección | 169 | | |
|---|-----|--|--|
| 6.3.6 Protección para la cabeza | 171 | | |
| 6.3.7 Protección para los ojos y la cara | 172 | | |
| 6.3.8 Protección respiratoria | 173 | | |
| 6.3.9 Protección para los oídos | 174 | | |
| 6.3.10 Protección para los pies | 174 | | |
| 6.3.11 Salas eléctricas | | | |
| 6.3.12 Escaleras, escaleras portátiles y pasillos | | | |
| CONCLUSIONES | | | |
| BIBLIOGRAFÍA | | | |
| Web grafía | | | |

INDICE FIGURAS

| Figura 1.01 Fracción malla +200 | 20 |
|---|----|
| Figura 1.02 Fracción malla +200 | 20 |
| Figura 1.03 Fracción malla +200 | 21 |
| Figura 1.04 Fracción malla +200 | 21 |
| Figura 1.05 Fracción malla +200 | 22 |
| Figura 1.06 Fracción malla +200 | 22 |
| Figura 1.07 Fracción malla +200 | 23 |
| Figura 1.08 Fracción malla +400 | 25 |
| Figura 1.09 Fracción malla +400 | 25 |
| Figura 1.10 Fracción malla +400 | 26 |
| Figura 1.11 Fracción malla +400 | 26 |
| Figura 1.12 Imagen en nicoles cruzados para malla +200 baritina, | |
| cuarzos, jarosita y hematita | 28 |
| Figura 1.13 Imagen en nicoles cruzados para malla +200 jarosita, | |
| cuarzos y hematita | 28 |
| Figura 1.14 Imagen en nicoles cruzados para malla +400 jarosita, | |
| cuarzos y hematita | 29 |
| Figura 1.15 Imagen en nicoles cruzados para malla +400 jarosita, | |
| cuarzos y hematita | 29 |
| Figura 1.16 Imagen en nicoles paralelos para malla +400 jarosita, | |
| cuarzos, hematita y opacos | 30 |
| Figura 1.17 Imagen en nicoles cruzados para malla +400 cuarzos, | |
| hematitas, zircón y opacos | 30 |
| Figura 1.18 Partícula de acero | 34 |
| Figura 1.19 Espectro de partícula de acero | 34 |
| Figura 1.20 Partícula de covelita | 35 |
| Figura 1.21 Espectro de (I) | 35 |
| Figura 1.22 Espectro de (II) | 36 |
| Figura 1.23 Partícula de enargita | 36 |
| Figura 1.24 Espectro de (III) | 37 |
| Figura 1.25 Espectro de (IV) | 37 |
| Figura 1.26 Partícula de goethita | 38 |
| Figura 1.27 Espectro de goethita | 38 |
| Figura 1.28 Partícula de limonitas | 39 |
| Figura 1.29 Espectro de limonitas | 39 |
| Figura 1.30 Partículas de piritas y rutilo | 40 |
| Figura 1.31 Espectro de piritas (V) | 40 |
| Figura 1.32 Espectro de piritas (VI) | 41 |
| Figura 1.33 Espectro de rutilo | 41 |
| Figura 1.34 Diagrama de flujo del proceso en Gold Mill | 42 |

| Figura 2.01 Velocidad de formación y descomposición del HI | 50 |
|---|-----|
| Figura 2.02 Diagrama del sistema Cu-S (200 ppm de Cu) | 69 |
| Figura 2.03 Diagrama del sistema Cu-S (500 ppm de Cu) | 69 |
| Figura 2.04 Diagrama Ag-S, referido a 200 ppm Cu | 72 |
| Figura 2.05 Diagrama Ag-S referido a 500 ppm Cu | 72 |
| Figura 2.06 Diagrama Au-S para 200 ppm de cobre | 73 |
| Figura 2.07 Diagrama Au-S para 500 ppm de cobre | 74 |
| Figura 2.08 Diagrama As-S para 200 ppm de Cu | 75 |
| Figura 2.09 Diagrama As-S para 500ppm de Cu | 76 |
| Figura 2.10 Diagrama Cd-S para 200 ppm de Cu | 77 |
| Figura 2.11 Diagrama Cd-S para 500ppm de Cu | 78 |
| Figura 2.12 Diagrama Hg-S para 200 ppm de Cu | 79 |
| Figura 2.13 Diagrama Hg-S para 500ppm de Cu | 80 |
| Figura 2.14 Diagrama de predominancia del Cianuro-Agua | 81 |
| Figura 2.15 Diagrama de predominancia del ST ⁻² – Agua | 82 |
| Figura 2.16 Diagrama de Solubilidad del CuS a 278° y 298° K | 86 |
| Figura 2.17 Distintas formas de eliminar Cu ²⁺ | 86 |
| Figura 3.01 Dependencia del pH con la formación de sulfuro | 96 |
| Figura 3.02 Dependencia de la solubilidad de sulfuros metálicos | |
| con el pH | 96 |
| Figura 3.03 Mineral brillante con bordes de probable covelita | 106 |
| Figura 3.04 Masa matriz con tono gris claro y azulino | 106 |
| Figura 3.05 (*) Grano pardo amarillento con poco brillo y | |
| transparencia variable | 107 |
| Figura 3.06 Precipitado gris claro con playa azul celeste, probable | |
| cuprita | 107 |
| Figura 3.07 Partícula de ganga con cobre nativo, color salmón brillante | 108 |
| Figura 3.08 Granos precipitados de diferentes tamaños y coloraciones | 108 |
| Figura 3.09 Agregado grande con pequeñas inclusiones brillantes | |
| y playas oscuras | 109 |
| Figura 3.10 Granos de precipitado con tonos gris a azul, en la parte | |
| central se puede distinguir un tono azul, probable yarrowita | 109 |
| Figura 3.11 Imágenes tomadas en nicoles cruzados | 110 |
| Figura 3.12 Imágenes tomadas en nicoles paralelos | 110 |
| Figura 3.13 Granos diferenciados en tamaño y tonos de grises | 112 |
| Figura 3.14 Espectro de (A) | 113 |
| Figura 3.15 Espectro de (B) | 113 |
| Figura 3.16 Espectro de (C) | 114 |
| Figura 3.17 Identificación de cuerpo opaco y brillante | 114 |
| Figura 3.18 Espectro de (D) | 115 |
| Figura 3.19 Espectro de (E) | 115 |
| Figura 3.20 Particula de sulfato de bario (F) | 116 |
| Figura 3.21 Espectro de (F) | 116 |

| Figura 3.22 Partícula con pequeña fisura, sulfato de bario | 117 |
|--|-----|
| Figura 3.23 Espectro de (G) | 116 |
| Figura 3.24 Vista ampliada del precipitado SART | 118 |
| Figura 4.01 Analizador de Sulfuros 821 COMPACT ONLINE IC | 120 |
| Figura 4.02 Punto de muestreo | 121 |
| Figura 4.03 Laboratorio de análisis de sulfuros | 121 |
| Figura 4.04 Tubing y brida | 124 |
| Figura 4.05 Sistema primario de filtrado (Brida, tubo y filtro) | 124 |
| Figura 4.06 Bomba peristáltica y filtro | 125 |
| Figura 4.07 Recipiente de muestra, capilar de ingreso y depósito | |
| de rechazo | 125 |
| Figura 4.08 Puertos de ingreso | 126 |
| Figura 4.09 Desgasificador y capilar de Carbonato de sodio | 127 |
| Figura 4.10 Esquema de trabajo del Equipo analizador de sulfuros | 130 |
| Figura 4.11 Esquema del Diagrama de control para el proceso. | 131 |
| Figura 4.12 Bolsa de NaHS (1 ton) | 134 |
| Figura 4.13 Abriendo y almacenando cristales | 134 |
| Figura 4.14 Cristales de NaHS en envase hermético | 135 |
| Figura 4.15 Pesando cristales de NaHS | 136 |
| Figura 4.16 Hidróxido de sodio y Estándar de 1000ppm H2S | 136 |
| Figura 4.17 Curva de calibración | 139 |
| Figura 4.18 Área Cromatográfica | 140 |
| Figura 4.19 Over view de la etapa SART | 141 |
| Figura 5.01 Eficiencia de cobre (%) vs exceso de sulfuro (ppm) | 145 |
| Figura 5.02 Eficiencia de plata (%) vs exceso de sulfuro (ppm) | 146 |
| Figura 5.03 Eficiencia de cobre (%) vs producción | |
| de cobre por día (Tn) | 146 |
| Figura 5.04 Eficiencia de plata (%) vs producción | |
| de plata por día (Tn) | 147 |
| Figura 6.01 Vista de elevación 1 | 150 |
| Figura 6.02 Vista de elevación 2 | 151 |
| Figura 6.03 Estanque de recirculación | 151 |
| Figura 6.04 Torre de relleno | 152 |
| Figura 6.05 Ciclos de Purga, Relleno y Adición | 154 |
| Figura 6.06 Scrubbert del área de preparación de NaSH y | |
| componentes | 157 |

INDICE TABLAS

| Tabla N°02 Análisis de elemento por mallas18Tabla N°03 Over flow de ciclones malla +20031Tabla N°04 Over flow de ciclones malla +40032Tabla N°05 Composición química de acero al cromo34Tabla N°06 Composición química de la covelita (I)35Tabla N°07 Composición química de la covelita (II)36Tabla N°08 Composición química de la enargitas (III)37Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (V)40Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°18 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°19 Especies de arsénico formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°12 Composición química de pirta (VI)41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°18 Especies de cobre formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre76Tabla N°22 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°26 Composición química (A)113Tabla N°26 |
|---|
| Tabla N°03 Over flow de ciclones malla +20031Tabla N°04 Over flow de ciclones malla +40032Tabla N°05 Composición química de acero al cromo34Tabla N°05 Composición química de la covelita (I)35Tabla N°07 Composición química de la covelita (II)36Tabla N°08 Composición química de la enargitas (III)37Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°18 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°19 Especies de cobre formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°22 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°04 Over flow de ciclones malla +40032Tabla N°05 Composición química de acero al cromo34Tabla N°06 Composición química de la covelita (I)35Tabla N°07 Composición química de la covelita (II)36Tabla N°08 Composición química de la enargitas (III)37Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°10 Composición química de goethita39Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre73Tabla N°18 Especies de portado de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de asénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°22 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°26 Composición química (C)114 |
| Tabla N°05 Composición química de acero al cromo34Tabla N°06 Composición química de la covelita (I)35Tabla N°07 Composición química de la covelita (III)36Tabla N°08 Composición química de la enargitas (III)37Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°11 Composición química de pirita (V)40Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°17 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°18 Especies de oro formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°26 Composición química (A)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°06 Composición química de la covelita (I)35Tabla N°07 Composición química de la covelita (II)36Tabla N°08 Composición química de la enargitas (III)37Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°11 Composición química de pirita (V)40Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°22 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (C)114 |
| Tabla N°07 Composición química de la covelita (II)36Tabla N°08 Composición química de la enargitas (III)37Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°11 Composición química de goethita39Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con el ion azufre Tabla N°19 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre Tabla N°22 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°08 Composición química de la enargitas (III)37Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°11 Composición química de pirita (V)40Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con el ion azufre Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre Tabla N°20 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre Tabla N°21 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°09 Composición química de la enargitas (IV)37Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°11 Composición química de limonitas39Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°19 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°22 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°26 Composición química (A)113Tabla N°28 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°10 Composición química de goethita38Tabla N°11 Composición química de limonitas39Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con el ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°19 Especies de oro formadas por reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°21 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°11 Composición química de limonitas39Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°22 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°28 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°12 Composición química de pirita (V)40Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Repecies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°28 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°13 Composición química de pirita (VI)41Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°14 Composición química de rutilo41Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias62Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con ion azufre75Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas concentraciones molares y exceso de ion sulfuro68Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre75Tabla N°20 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°21 Especies de mercurio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| molares y exceso de ion sulfuro 68 Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre 68 Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre 71 Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre 73 Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con el ion azufre 75 Tabla N°21Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre 77 Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre 79 Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro 101 Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART 102 Tabla N°25 Composición química (A) 113 Tabla N°28 Composición química (C) 114 |
| Tabla N°17 Especies de cobre formadas por reacción con ion azufre68Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con ion azufre75Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°18 Especies de plata formadas de la reacción con el ion azufre71Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con ion azufre75Tabla N°21 Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°28 Composición química (B)114 |
| Tabla N°19 Especies de oro formadas de la reacción con el ion azufre73Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con ion azufre75Tabla N°21Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°28 Composición química (B)114 |
| Tabla N°20 Especies de arsénico formadas por reacción con ion azufre75Tabla N°21Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°21Especies de cadmio formadas por reacción con el ion azufre77Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°22 Especies de mercurio formadas con la reacción con el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| el ion azufre79Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro101Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART102Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°25 Composición química (A)113Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°26 Composición química (B)113Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| Tabla N°28 Composición química (C)114 |
| |
| I abla N°28 Composicion química (D) 115 |
| Tabla N°29 Composición química (E)115 |
| Tabla N°30 Composición química (F)116 |
| Tabla N°31 Composición química (G)117 |
| Tabla N°32 Test de precisión, estabilidad y recuperación133 |
| |
| Tabla N°33 Concentración de sulfuro versus área cromatográfica139 |
| Tabla N°33 Concentración de sulfuro versus área cromatográfica139Tabla N°34 Términos de ecuación (38), (39) y (40)142 |
| Tabla N°33 Concentración de sulfuro versus área cromatográfica139Tabla N°34 Términos de ecuación (38), (39) y (40)142Tabla N°35 Beneficio en Cobre148 |
| Tabla N°33 Concentración de sulfuro versus área cromatográfica139Tabla N°34 Términos de ecuación (38), (39) y (40)142Tabla N°35 Beneficio en Cobre148Tabla N°36 Beneficio en Plata148 |

INTRODUCCION

El Proyecto Yanacocha Gold Mill inició sus operaciones el 26 de Marzo de 2008, alcanzando su producción comercial a los 5 días de iniciadas sus operaciones; la operación incluye un circuito de chancado primario, molienda SAG, tanques de lixiviación y CCD, para la obtención de una solución rica, la cual tendrá un posterior tratamiento en la planta de adsorción La Quinua, y los relaves son enviados a un depósito de arenas de molienda. La planta SART por sus siglas en inglés, consiste en un circuito de sulfurización, acidificación, recirculación y espesamiento para el tratamiento de minerales de la zona transición entre las zonas de óxidos y de sulfuros secundarios con altos contenidos de cobre. Se tiene un diseño de planta para tratar 6'000,000.00 TM/año de mineral triturado, 365 días al año y con 92% de disponibilidad. Los altos valores de plata y cobre en el mineral alimentado hacia Gold Mill, obligan a trabajar la planta SART a su máxima capacidad, tratando un flujo de solución rica de 1,200.00 m³/h, en donde el control de la dosificación (L/min) de H₂SO₄ y NaHS es fundamental para operar en óptimas condiciones, además de no permitir excesiva variabilidad en el pH, que se debe mantener alrededor de 4.5.

OBJETIVOS

+Mediante la microscopía óptica y electrónica, verificar los componentes del mineral de alimentación y el precipitado SART, además de determinar la presencia de oro y junto a que metales se encuentra formando solución sólida o si está presente de manera libre.

+Dar a conocer los fundamentos y principios del proceso SART.

+Explicar los mecanismos que influyen en la precipitación de oro en el proceso SART.

+Describir el principio y puesta en marcha del equipo analizador de sulfuros para la optimización en la dosificación de NAHS.

CAPITULO I GENERALIDADES

1.1 Mineralogía del mineral procesado en Gold Mill^[5]

La mineralogía del material sulfurado procesado en Gold Mill, muestra que está compuesto predominantemente por cuarzo con pequeñas cantidades de pirita y óxidos de hierro. Los análisis revelan que los minerales oxidados de hierro (FeOx) contienen, en promedio, 1% de As y 2% S de la zona explotada. El oro observado en las muestras de todo el mineral de la mina, está presente como calaverita y como inclusiones de oro/electrum en otros minerales. La acantita es la mayor fuente de plata. Los minerales predominantes de cobre son enargita (\leq 1.37%), covelita (\leq 0.34%) y trazas de calcopirita (<0.01%) detectadas puntualmente en algunas partículas de esfalerita donde están

incluidas; la enargita (Cu₃AsS₄) contiene entre el 100% y el 76% de todo el cobre presente. La covelita (CuS) contiene, en promedio, el 24% de todo el cobre. La pirita y los FeO_X son las principales fuentes de hierro y representan el 48% y 50% del total, respectivamente. Se detectó pequeñas concentraciones de arseniatos <u>c</u>omo beudantita y escorodita; también se pudo observar sulfatos y fosfatos como alunita, anhidrita, barita, jarosita, monacita y svanbergita. También se halló trazas de galena y esfalerita en la mayoría de muestras; la beudantita y la galena aportan el plomo, 89%-100% y 11%, respectivamente; la esfalerita proporciona el Zn. Bismutinita, cuprobismutinita, AgPbBiS₃ y (Bi₃(AsO₄)₂O(OH)) son aportantes esporádicos del bismuto. El antimonio está en goldfieldita y frecuentemente en enargita; y el cinabrio es la única fuente de Hg.

1.2 Análisis vía microscopía óptica del Stock Katya

El análisis del precipitado, que se presenta posteriormente, tuvo como mineral de alimentación al molino, sólo el proveniente del denominado stock Katya (otros stocks que también sirven de alimentación son los denominados Camello, Huamanchumo, etc), el cual después de la lixiviación ingresa al proceso SART, debido a su considerable contenido de cobre bajo la forma de covelita y enargita, acompañadas de pirita, y minerales oxidados de hierro (limonitas, goethita), y partículas metálicas de acero, producidas por el desgaste

del molino y las bolas; adicionalmente se observa rutilo y esfalerita con micro inclusiones de calcopirita, junto con gangas como barita, zircón y cuarzo. Para el análisis del stock se tamizó la muestra proveniente del over de ciclones y se obtuvo las fracciones de malla +200, +400 y -400. Posteriormente se analizó las concentraciones de los metales más abundantes por absorción atómica (AAS), los insolubles por vía seca, sulfato y sulfuro total por método LECO y se obtuvo la tabla N°02. Se preparó además dos briquetas y dos secciones delgadas para el respectivo análisis microscópico.

| Mineral Fórmula | | Mineral | Fórmula |
|----------------------------|---|---------------|---|
| Acantita Ag ₂ S | | | |
| Alunita | KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | Jarosita | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| Anhidrita | CaSO ₄ | Kaolinita | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ |
| Apatita | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) | Feldespato-k | KAISi ₃ O ₈ |
| Barita | BaSO ₄ | Kosnarita | KZr ₂ (PO ₄) ₃ |
| Beudantita | PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆ | Molibdenita | MoS ₂ |
| Biotita | K(Mg _{1.7} Fe _{1.3})(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₁₂ | Monazita | (Ce _{0.6} ,La _{0.4})PO ₄ |
| Bismutinita | Bi ₂ S ₃ | Plagioclasa | (Na,Ca)(Al,Si) ₄ O ₈ |
| Calaverita | AuTe ₂ | Preisingerita | Bi ₃ (AsO ₄) ₂ O(OH) |
| Calcita | CaCO ₃ | Pirita | FeS ₂ |
| Calcopirita | CuFeS ₂ | Pirofilita | AlSi ₂ O ₅ (OH) |
| Cinabrio | HgS | Pirrotita | Fe ₇ S ₈ |
| Covelita | CuS | Cuarzo | SiO ₂ |
| Crupobismutita | Cu ₁₀ Bi ₁₂ S ₂₃ | Rutilo | TiO ₂ |
| Diaspora | AIO(OH) | Escorodita | FeAsO ₄ .2H ₂ O |
| Electrum | (Au,Ag) | Sericita | KAI ₂ (AISi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ |
| Enargita | Cu ₃ AsS ₄ | Plata | Ag |
| FeOx | Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ / FeO(OH) con | Esfalerita | (Zn _{0.9} Fe _{0.1})S |
| | 1% As y 2%S sustituciones | | |
| Galena PbS | | Svanbergita | (SrCa)Al ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆ |
| Oro | Au | Tungsteno | W |
| Goldfieldita | Cu ₁₂ (Te,Sb,As) ₄ S ₁₃ | Zircon | ZrSiO ₄ |
| Hessita | AgTe | Zunita | Al ₁₃ Si ₅ O ₂₀ (OH) ₁₆ F ₂ Cl |
| Iodargirita | Agl | Sin nombre | AgPbBiS ₃ y Ag ₃ IS |

| Tabla N°01 Especies Minerales tratadas en Gold Mill v | y fórmulas o | uímicas ^[5] |
|---|--------------|------------------------|
|---|--------------|------------------------|

| Malla | lla .+200 .+400 | | 400 |
|-------------------------------|-----------------|----------|----------|
| Peso % | 52.04 | 36.5 | 11.46 |
| Ag % | 0.04 | 0.05 | 0.05 |
| Au g/t | 0.9 | 1.59 | 2.01 |
| Cu % | 0.15 | 0.36 | 0.44 |
| As ppm | 605.66 | 1366.63 | 1743.74 |
| Fe ppm | 33950.67 | 77865.04 | 89839.14 |
| Insol. % | Insol. % 88.65 | | 67.13 |
| S SO ₄ 0.69 | | 1.88 | 2.93 |
| S Tot % 2.55 | | 7.63 | 8.22 |

Tabla N°02 Análisis de elemento por mallas

Se aprecia en la tabla N°02 el aumento en la cantidad de todos los metales cuando tenemos una malla más fina, para los insolubles tenemos una mayor presencia de estos en la malla +200 y el sulfuro con el sulfato aumentan significativamente con la malla más fina. En la figura 1.01 mostramos con apoyo de la microscopia óptica la imagen a 20X y a una malla +200, la presencia de gangas y minerales metálicos: en (. α) se observa una partícula de enargita que está en proceso de reemplazo por una covelita, en el borde de una partícula de ganga (G); (. β) es una covelita y (. γ) es una pirita, ubicadas ambas en los borde de la partícula de ganga (G), se observa además partículas de gangas con pirita incluidas que rodean a (G). En la figura 1.02 se observa en (. δ) una astilla

metálica, producida por el desgaste probablemente del molino o las bolas, (. ϵ) se observa partículas de rutilo incluidas en ganga y en (. ζ) se observa partículas de pirita ubicadas en el borde la ganga y también incluidas en la misma.

Para la figura 1.03 tenemos la vista de un reemplazamiento autóctono, de la pirita por limonitas, es decir, producida en el mismo lugar en donde se encuentra, este reemplazamiento es incluida en una ganga, en (.**n**) tenemos la imagen de la pirita y en (.**θ**) la limonita; en la figura 1.04 la observación realizada a 20X, se indica la presencia de una partícula de covelita de aproximadamente 200 μ m de tamaño, medido en su vertical, con su característico color azulino y además se observa rodeada de gangas.

En la figura 1.05 se aprecia en (\cdot) una partícula libre de esfalerita con microgramos de calcopirita incluidas y en la figura 1.06 hallamos en (\cdot µ) una partícula metálica proveniente del desgaste del molino o probablemente de una bola de acero, en (\cdot v) se observa granos de rutilo incluidos en ganga y en (\cdot ξ) partículas de pirita incluidas en ganga (G) y también en los bordes de la misma, además playa de pirita en la parte inferior izquierda (G') y algunos cuerpos oscuros, probablemente huecos productos de la preparación de la briqueta. En

la figura 1.07 se muestra en . π la imagen de una partícula de enargita con pirita incluida, ambas dentro de ganga de mayor dimensión.



Fig. 1.01 Fracción +200M. Parte central de la foto partícula grande de ganga (G) rodeada periféricamente por nidos de pirita (γ) y de enargita (α), parcialmente reemplazada por covelita (β); (γ) es la imagen de una pirita, ambas dentro de la ganga



Fig. 1.02 Fracción +200M. Se observa en (δ) una partícula metálica, producida por el probable desgaste del molino o las bolas, hay granos de rutilo (ϵ) y partículas de pirita, disperso en ganga (ζ)



Fig. 1.03 Fracción +200M. Se tiene la vista de un reemplazamiento autóctono, en donde la pirita es reemplazada por limonitas, incluida en una ganga, en (η) la pirita y en (θ) las limonitas



Fig. 1.04 Fracción +200M. Se observa una covelita de aproximadamente 200 $\mu m,$ medido en su vertical, con su característico color azulino



Fig. 1.05 Fracción +200M. En (λ) hay una partícula libre de esfalerita con microgramos de calcopirita diseminada dentro de la misma partícula; ganga con partículas de pirita incluidas (G)



Fig. 1.06 Fracción +200M. Se observa en (μ) una partícula metálica de acero, en (v) se observa granos de rutilo dispersos en ganga; en (ξ) y (G) partículas de pirita incluidas en ganga, además de playa de pirita (G') en la parte inferior izquierda



Fig. 1.07 Fracción +200M. Se muestra en (π) la imagen de una partícula de enargita con pirita incluida, ambas dentro de ganga de mayor dimensión (G), la cual presenta en sus bordes partículas de pirita y enargitas. Alrededor de la ganga mayor (G) se aprecia otras gangas con inclusiones de pirita y algunas cavidades (Zonas oscuras)

Las imágenes presentadas anteriormente pertenecen a la malla +200, en esta parte del trabajo se presentan las imágenes a malla +400, en donde se halla diferencias no solo en tamaño, también se verá una mayor liberación de partículas, se puede mencionar además que la enargita pasa a convertirse en covelita y las piritas a limonitas.

Se verifica en la Fig. 1.08 la imagen de varias partículas liberadas, dentro de las que destacan están partículas libres de ganga y mineral, (**a**) una covelita libre, rodeada por partículas de pirita y de gangas; (**b**) es una partícula libre de rutilo

rodeada por gangas; (c) es la imagen de una partícula de pirita libre y rodeada de gangas también, se observa además abundante partículas de pirita libres e incluidas en algunas gangas.

La Fig. 1.09 se observa varias partículas libres de mineral y ganga; (**d**) es un zircón incluido en una ganga, (**e**) es covelita libre; (**f**) es un rutilo y (**g**) una enargita, estas partículas según la imagen mostrada se encuentran libres; se observa también partículas de pirita libres.

En la Fig. 1.10 se observa partícula libre de esfalerita con microinclusiones de calcopirita (h); (i) se indica la imagen de una esfalerita incluida en una partícula libre de pirita; (j) y (k) son enargita y limonita respectivamente, ambas se hallan como partículas libres; además se observan partículas libres de pirita rodeando a las anteriormente descritas, acompañadas de gangas.

Como se encontró en las figuras para malla +200, para esta fracción de tamaño, figuras 1.11, se observa partículas de metal provenientes del desgaste del molino o de las bolas (.m), se halla este tipo de material para esta granulometría (m+400), las cuales son promotoras de la concentración de fierro y cromo, como se verá más adelante en composición química.



Fig. 1.08 Fracción +400M. Gangas y minerales metálicos como partículas libres, (a) covelita, (b) rutilo; en (c) se observa una partícula de pirita rodeada de gangas



Fig. 1.09 Fracción +400M. Se observa varias partículas libres (minerales metálicos y gangas): (d) zircón, (e) covelita; (f) rutilo y (g) enargita



Fig. 1.10 Fracción +400M. Esfalerita libre con microinclusiones de calcopirita (h); (i) esfalerita incluida en una partícula de pirita; (j) y (k) son enargita y limonitas respectivamente, ambas partículas libres



Fig. 1.11 Fracción +400M. Partícula de metal proveniente del desgaste del molino o de las bolas (m), se observa rodeado de piritas, algunas enargitas, piritas y limonitas

A continuación y complementando el análisis microscópico de las briquetas anteriormente mencionadas, se muestra los resultados del análisis realizado para las secciones delgadas de la misma muestra y para los mismos rangos de tamaño (m+200 y m+400), los cuales dan indicio de otros minerales, que no se pueden observar en las briquetas, pero que se encuentran dentro del stock Katya y que junto con las imágenes anteriormente observadas y descritas, nos dan todo el conjunto mineralógico.

En las figuras a continuación, se muestra las imágenes producidas con nicoles cruzados para un tamaño de malla +200, el porcentaje en volumen para esta fracción de tamaño está dado por la tabla N°03, en donde se describe la especie y el volumen que ocupa durante la observación; también se muestran imágenes de la malla +400, en nicoles cruzados y paralelos, y la tabla N°4 nos indica su porcentaje en volumen y las especies halladas durante la observación, así como una descripción de las mismas. Como característica resaltante de estas observaciones, se encuentra que una buena parte del volumen ocupado, está dado por la presencia de cuarzos (I y II), para ambas fracciones tamaño estudiadas.

Ambas fracciones de tamaño analizadas (m+200, m+400) son el producto del over flow del nido de ciclones, que trabaja junto con el circuito de molienda.



Fig. 1.12 Imagen en nicoles cruzados para malla +200 baritina, cuarzos,



jarosita y hematita

Fig. 1.13 Imagen en nicoles cruzados para malla +200 jarosita, cuarzos y

hematita



Fig. 1.14 Imagen en nicoles cruzados para malla +400 jarosita, cuarzos y



hematitas

Fig. 1.15 Imagen en nicoles cruzados para malla +400 jarosita,

cuarzos y hematitas



Fig. 1.16 Imagen en nicoles paralelos para malla +400 jarosita, cuarzos,

hematitas y opacos



Fig. 1.17 Imagen en nicoles cruzados para malla +400 cuarzos, hematitas,

zircón y opacos

% Vol Observaciones Mineral constituidos *Fragmentos por agregados granulares а microgranulares (de tamaños menores Cuarzo II 58 a 30 micras) de cuarzo II generalmente libres, puede presentar playas de hematita, jarosita o de sericita. *Fragmentos subangulosos de tamaños menores a 100 micras llegando 150 hasta micras. Cuarzo I 24.8 generalmente libre, puede presentar playas de hematita o de sericita o estar asociado con cuarzo II. *Fragmentos subangulosos de tamaños menores a 100 micras llegando hasta 150 micras, puede Opacos 11.5 presentar bordes de hematita o como diseminaciones en cuarzo II. *Ffragmentos subangulosos de tamaños menores a 100 micras, libres Hematita 3.3 y en los bordes de minerales opacos. *Fragmentos angulosos a veces tabulares de tamaños menores a 100 micras, puede encontrarse limonitizado Baritina 0.8 y/o hematizado o asociado con cuarzo I o cuarzo II. *Fragmentos constituidos por agregados microgranulares de Carbonatos 0.5 carbonatos. pueden encontrarse limonitizados. *Fragmentos subanguloso de tamaños 0.3 Jarosita menores a 80 micras libres y asociados con hematita. por *Fragmentos constituidos agregados hojosos de sericita, también Sericita 0.3 en playas en cuarzo I o cuarzo II, ocasionalmente limonitizada. subangulosos *Fragmentos de tamaños menores a 100 micras y Zircón 0.2 asociada con playas de hematita. *Asociado a la sericita, baritina y Limonitas 0.3 carbonatos.

Tabla N°03 Over flow de ciclones malla +200

Tabla N°04 Over flow de ciclones malla +400

| Mineral | % Vol | Observaciones | |
|------------|-------|--|--|
| Cuarzo I | 34 | *Fagmentos subangulosos de tamaños menores a 60 micras llegando hasta 80 micras, generalmente libre, puede presentar playas de hematita o de sericita | |
| Cuarzo II | 34 | *Fragmentos constituidos por agregados granulares a microgranulares (de tamaños menores a 30 micras) de cuarzo II generalmente libres, puede presentar playas de hematita, jarosita o de sericita. | |
| Opacos | 25.5 | *Fragmentos subangulosos de tamaños menores a 60 micras llegando hasta 80 micras, puede presentar bordes de hematita. | |
| Hematita | 5.1 | *Fragmentos subangulosos de tamaños menores a 60 micras, libres y en los bordes de minerales opacos. | |
| Baritina | 0.5 | *Fragmentos angulosos ocasionalmente tabulares de tamaños menores a 60 micras. | |
| Jarosita | 0.3 | *Fragmentos subanguloso de tamaños menores a 60 micras libres y asociados con hematita o minerales opacos. | |
| Zircón | 0.2 | *Fragmentos libres de tamaños menores a 60 micras. | |
| Carbonatos | 0.2 | *Fragmentos constituidos por agregados microgranulares de carbonatos, pueden encontrarse limonitizados. | |
| Sericita | 0.1 | *Fragmentos constituidos por agregados hojosos de sericita, también en playas en cuarzo I o cuarzo II, ocasionalmente limonitizada. | |
| Limonitas | 0.1 | *Asociado a la sericita, baritina y carbonatos. | |

1.3 Análisis vía microscopía electrónica del Stock Katya

Se realiza la observación de los minerales desde el punto de vista de la microscopia electrónica, en donde cada imagen va acompañada de los análisis efectuados con EDAX (espectroscopia de absorción de rayos X) que incluyen el espectrograma y su respectiva composición química. Los minerales compuestos de elementos más pesados presentan más brillo y viceversa, en la Fig. 1.18 se tiene una partícula metálica proveniente probablemente del desgaste del forro interno del molino o de las bolas. En la Fig. 1.20 se analizó los puntos (.I) y (.II), corresponden a una partícula de covelita libre y una covelita asociada a gangas respectivamente (Ver tablas N°06 y N°07). La Fig. 1.23 indica la presencia de una partícula de enargita; las tabla N°08 y N°09 corresponde al análisis de los puntos (.III) y (.IV), parte de una misma partícula; en (.III) se trata de una enargita sin contenido de plata y con una considerable cantidad de estaño, en (.IV) la enargita presenta diferencia de composición, no hay tiene estaño, pero existe plata y oro en mayor proporción. En la Fig. 1.26 se señala la presencia de una goethita (tabla N°09), la cual contiene oro, plata y algo de cobre. En la Fig. 1.28 se observa limonitas, según tabla N°10, que, además de su contenido de hierro, presenta valores de oro y plata, además de una buena cantidad de arsénico. Para la Fig. 1.30 se analizó tres puntos: (.V) pirita libre con Ag (Tabla N°12), (.VI) pirita asociada a gangas, con valores de Ag (Tabla N°13) y (.VII) una partícula de rutilo, asociada a gangas, (Tabla N°14).



Fig. 1.18 Partícula de acero



Tabla N°05 Composición química de acero al cromo

|) | Elemento |
|---|----------|
| | Cr |
| | Fe |
| | Fe |

Partícula proveniente probablemente del desgaste del forro interno del molino o de las bolas

Fig. 1.19 Espectro de partícula de acero



Fig. 1.20 Partículas de covelitas analizadas en los puntos (I) y (II)



Fig. 1.21 Espectro del punto (I)




Fig. 1.22 Espectro del punto (II)



Fig. 1.23 Partícula de enargita analizada



Tabla N°08Composición químicade las enargitas (.III)IIIElementoContenido (%)S32.37

| S | 32.37 |
|----|-------|
| Ag | 00.00 |
| Sn | 11.48 |
| Fe | 00.56 |
| Cu | 40.14 |
| Au | 00.76 |
| As | 14.69 |
| | |

Partícula de enargita sin plata, buena cantidad estaño y bajo contenido de oro y hierro



Tabla N°09 Composición química de las enargitas (.IV)

| .IV | | | | |
|----------|---------------|--|--|--|
| Elemento | Contenido (%) | | | |
| S | 36.18 | | | |
| Ag | 00.98 | | | |
| Fe | 00.49 | | | |
| Cu | 44.12 | | | |
| Au | 01.21 | | | |
| As | 17.01 | | | |

Partícula de enargita con oro y plata, baja cantidad de hierro y sin estaño

Fig. 1.25 Espectro del punto (IV)

Fig. 1.24 Espectro del punto (III)



Fig. 1.26 Partícula de goethita analizada



Tabla N°10 Composición química de goethita

| Elemento | Contenido (%) |
|----------|---------------|
| 0 | 43.53 |
| S | 00.63 |
| Ag | 00.27 |
| Fe | 53.42 |
| Cu | 00.84 |
| Au | 01.31 |

Se halla una goethita con bajas cantidades de oro, plata y cobre

Fig. 1.27 Espectro de goethita



Fig. 1.28 Partícula de limonitas



Tabla N°11 Composición química de limonita

| Elemento | Contenido (%) |
|----------|---------------|
| 0 | 39.32 |
| S | 06.77 |
| Ag | 00.71 |
| Fe | 42.50 |
| Au | 00.44 |
| As | 10.26 |

Partícula de limonitas con cantidad baja de oro y plata, y una importante cantidad de arsénico

Fig. 1.29 Espectro de limonitas



Fig. 1.30 Partículas de piritas y rutilo



Fig. 1.31 Espectro de pirita (V)



Fig. 1.32 Espectro de pirita (VI)



Tabla N°14 Composición química de rutilo

| .VII | | | | | |
|-----------|---------------|--|--|--|--|
| Elemento | Contenido (%) | | | | |
| 0 | 43.54 | | | | |
| Si | 9.49 | | | | |
| Ti | 46.97 | | | | |
| Partícula | de rutilo con | | | | |

bajo contenido de silicio

Fig. 1.33 Espectro de rutilo

1.4 Diagrama de Flujo



Fig. 1.34 Diagrama de flujo del proceso en Gold Mill

1.5 Procesos

1.5.1 Chancado

El mineral proveniente de mina es chancado en una planta con capacidad para 1,600.00TM/h y el producto es menor de 6 pulgadas, este mineral chancado es transportado por una tercera faja al stock pile con capacidad para 30,000.00 toneladas, teniendo 9 horas como carga viva para el molino.

1.5.2 Molienda

El mineral del stock pile es alimentado por medio de tres alimentadores de placas a la faja de alimentación del molino SAG. El mineral alimentado es molido con solución de cianuro en un molino SAG 32' x 32' de una sola etapa.

La descarga del molino gravita a través de un cilindro lavador y los guijarros gruesos son recirculados a la alimentación del molino. La pulpa de finos del cilindro lavador es clasificada en ciclones y la pulpa de gruesos de los ciclones es recirculada de regreso al molino para su remolienda, el overflow de los ciclones ingresa a las zarandas de limpieza lineales y hacia un espesador de pre lixiviación esta pulpa tiene una granulometría de 60% - malla 140.

1.5.3 Lixiviación y CCD

La pulpa de overflow de los ciclones proveniente del circuito de molienda se deseca en el espesador de pre lixiviación de alta capacidad antes de ser tratada en el circuito de lixiviación. Esta operación de espesamiento reduce la cantidad de tanques de lixiviación necesarios para una alta recuperación de metales y reduce también la cantidad de cianuro necesaria para la lixiviación. Después que la pulpa de overflow de los ciclones se ha espesado, es lixiviada en una serie de seis tanques agitadores usando cianuro de sodio (NaCN) y aire de planta.

Se agrega lechada de cal a cuatro de los seis tanques para mantener condiciones alcalinas que impidan la formación potencial de gas cianhídrico. La pulpa lixiviada es lavada en un circuito de decantación a contracorriente (CCD), esto es para realizar una separación sólido/líquido y recuperar cualquier especie disuelta en una solución para su tratamiento posterior. La descarga de cada etapa es bombeada a la próxima etapa aguas abajo mientras que la solución de overflow de cada espesador es dirigida a la etapa previa aguas arriba. La solución rica del overflow del espesador de primera etapa es bombeada al tanque de precipitación de sulfuros SART si contiene altos niveles de cobre, o al overflow del espesador de yeso (Gypsum) y hacia la planta de adsorción en carbón de La Quinua si no hay presencia de cobre.

1.5.4 Bombeo de arenas de molienda

La pulpa de arenas de molienda del circuito CCD es depositada en un depósito de arenas de molienda ubicado en un área dedicada del sistema de pads de lixiviación de La Quinua. La última etapa del circuito CCD sirve como el espesador de arenas de molienda y es operada a una densidad de pulpa tan alta como sea posible, actualmente es 68%. La pulpa resultante del circuito CCD contiene niveles de cianuro similares a aquellos de la solución estéril de lixiviación en pilas de La Quinua 15 ppm. La pulpa de arenas de molienda es bombeada usando dos sistemas paralelos, cada uno con cuatro bombas en serie. Un sistema opera mientras el otro ofrece un completo sistema de respaldo. Se espera que las arenas de molienda drenen agua intersticial al ser comprimidas contra el dique. Esta agua pasa al sistema de drenaje en la base del dique e ingresa al sistema de soluciones de los pads de lixiviación.

1.5.5 SART

La solución rica del circuito CCD es procesada en el circuito SART cuando se tratan minerales de transición con alto contenido de cobre. El circuito SART tiene el propósito de recuperar el cobre de la solución rica CCD en forma de sulfuro de cobre y convertir el cianuro disociable de ácido débil (CN_{WAD}) en cianuro libre para su posterior recuperación y recirculación en el circuito AVR. El circuito SART consiste en la precipitación, espesamiento y filtración de sulfuros de cobre, como también en la neutralización de la solución rica, la precipitación del yeso (Sulfato de calcio) y espesamiento del yeso. La solución rica con alto contenido de cobre del circuito CCD es bombeada al tanque de precipitación agitado, donde se agrega hidrosulfuro de sodio (NaHS) y ácido sulfúrico (H₂SO₄) para reaccionar con los complejos de cianuro de cobre y plata disueltos, para formar precipitados de sulfuro de soltre. La pulpa de precipitados resultante es espesada en el espesador de sulfuros SART. Una parte de los precipitados de sulfuros en la pulpa de descarga del espesador es tercipitados en la pulpa de descarga del espesador para los procesos de precipitación. La mayor parte de los precipitados en la pulpa de cobre y plata descarga del espesador es bombeada al filtro prensa para producir sulfuro de cobre y plata descarga del espesador es bombeada al filtro prensa para producir sulfuro de cobre y plata descarga.

El overflow del espesador de sulfuros SART, con solución rica acidificada, es bombeado a los tanques de neutralización, la neutralización de la solución rica acidificada tiene lugar en una serie de cuatro tanques de neutralización SART agitados mediante la adición de cal. La solución rica neutralizada, conteniendo precipitados de yeso (CaSO₄) de la reacción de neutralización, es desecada en el espesador de yeso. Parte de los precipitados

de yeso en la pulpa de descarga del espesador son recirculados de regreso a los tanques de neutralización y a la alimentación del espesador de yeso para proveer material generador para los procesos de precipitación y espesamiento. La mayor parte de los precipitados en la pulpa de descarga del espesador de yeso es recirculada al circuito CCD para su retratamiento. Todos los tanques de proceso que contienen solución rica acidificada o pulpa están cubiertos y son venteados hacia un scrubber de gases para impedir el escape del gas cianhídrico.

El aire venteado es depurado con una solución de soda cáustica alcalina antes de ser liberado a la atmósfera. Cualquier NaCN recuperado por la solución de soda cáustica es recirculado de regreso dentro del proceso vía el tanque de agua de dilución del molino.

1.5.6 AVR

El circuito AVR tiene el propósito de recuperar el gas cianhídrico disuelto de la solución rica acidificada y convertirlo en cianuro de sodio (NaCN) para reutilizarlo en el proceso de molienda. El circuito AVR se usa para mantener un balance de cianuro entre los circuitos de molienda y lixiviación en pilas cuando hay una cantidad excesiva de cianuro en la solución rica. Esta condición tiene su origen en el tratamiento de minerales de transición con alto contenido de cobre que requieren una alta concentración de cianuro en la solución rica, o cuando el molino está operando a un bajo flujo en toneladas. El gas cianhídrico disuelto es liberado dentro de la fase gaseosa soplando una gran cantidad de aire de proceso dentro de la solución rica acidificada en una columna de desorción de cama empaquetada.

El gas resultante, una mezcla de aire y gas cianhídrico, se hace pasar luego a través de una columna de absorción de cama empaquetada, donde una solución de soda cáustica alcalina convierte el gas cianhídrico en NaCN en solución. El aire de proceso se hace circular en un circuito cerrado entre la columna de desorción y la columna de absorción, con un pequeño sangrado de aire de proceso limpio usado para mantener condiciones de vacío. El proceso AVR tiene lugar en recipientes cerrados y opera bajo condiciones de vacío para impedir el escape de gas cianhídrico. La solución rica acidificada de la columna de desorción y hacia la planta de adsorción en carbón de La Quinua para la recuperación del oro. La solución de NaCN recuperada de la columna de absorción en el proceso de molienda, este tipo de agua producida en la planta de carbón La Quinua se denomina solución barren.

CAPITULO II ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Equilibrio químico

El equilibrio químico es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que la reacción sigue, desde el punto de vista práctico, indica la tendencia espontánea de la reacción, hacia lo que se espera no consumirá energía, caso contrario debemos proveer energía para invertir el sentido de la reacción. En la mayoría de las reacciones químicas los reactivos no se consumen totalmente para obtener los productos deseados, sino que, por el contrario, llega un momento en el que parece que la reacción ha concluido. Podemos comprobar, analizando los productos formados y los reactivos consumidos, que la concentración de ambos permanece constante. Esto, en términos de velocidad, se puede expresar según consta en la Fig. 2.01. Así pues, si tenemos una reacción:

$$aA + bB \stackrel{Vd}{\underset{Vi}{\leftarrow}} cC + dD$$

Dónde:

V_d = velocidad de formación de productos.

V_i = velocidad de descomposición de productos.

Cuando ambas velocidades son iguales, se considera el sistema en equilibrio.



Fig. 2.01 Velocidad de formación y descomposición del HI^[8]

Se puede deducir que el sistema evolucionará cinéticamente, en uno u otro sentido, con el fin de adaptarse a las condiciones energéticas más favorables. Cuando éstas se consigan, diremos que se ha alcanzado el equilibrio, esto es, $\Delta G = 0$. En un sistema en equilibrio se dice que el mismo se encuentra desplazado hacia la derecha si hay más cantidad de productos (C y

D) presentes en el mismo que de reactivos (A y B), y se encontrará desplazado hacia la izquierda cuando ocurra lo contrario.

2.1.1 Constantes de equilibrio

En el ejemplo estudiado anteriormente se comprueba que las concentraciones de las sustancias que intervienen en el proceso, cuando éste llega al equilibrio, son las mismas, independientemente de la concentración inicial. Esto hace pensar que debe existir una relación entre ellas que permanezca constante, siempre y cuando la temperatura y presión no varíe. Fue así como Guldberg y Waage, en 1864, encontraron, de una forma absolutamente experimental, la ley que relacionaba las concentraciones de los reactivos y productos en el equilibrio con una magnitud, que se denominó constante de equilibrio. Se tiene el siguiente equilibrio:

$$aA + bB \stackrel{Vd}{\underset{Vi}{\rightarrow}} cC + dD$$

Donde la velocidad de la reacción directa o hacia la derecha, si es un proceso elemental, será:

$$V_{d} = K_{d}[A]^{a}[B]^{b}$$
 Ec. (1)

Mientras que, para la reacción inversa, vale:

$$V_i = K_i[C]^c[D]^d$$
 Ec. (2)

En las expresiones anteriores, K_d y K_i son las constantes de velocidad específicas para ambas reacciones, derecha e izquierda respectivamente. Como, por definición, ambas velocidades son iguales en el estado estacionario $v_d = v_i$, se cumple que:

$$K_{d}[A]^{a}[B]^{b} = K_{i}[C]^{c}[D]^{d}$$
 Ec. (3)

Pasando ambas constantes al mismo lado, y las concentraciones al otro:

$$\frac{K_{d}}{K_{i}} = \frac{[C]^{c}[D]^{d}}{[A]^{a}[B]^{b}}$$
Ec. (4)

Como a la temperatura a la que se ha realizado el proceso K_d y K_i es constante, se puede escribir que:

$$\frac{K_d}{K_i} = K_e$$
 y por tanto $K_e = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

Esta constante, K_c, es la que se denomina «**constante de equilibrio**». La magnitud K_c mide el grado en que se produce una reacción, así:

 Cuando K_c > 1, en el equilibrio la mayoría de los reactivos se convierten en productos.

• Cuando K_c = ∞, en el equilibrio prácticamente sólo existen los productos.

 Cuando K_c< 1, indica que, cuando se establece el equilibrio, la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar, formándose sólo pequeñas cantidades de productos.

> Ley de Acción de Masas, (LAM): «En un proceso elemental, el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos elevadas respectivos coeficientes а sus estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una constante para cada temperatura, llamada constante de equilibrio».

2.1.2 Cociente de reacción

La expresión de la Ley de Acción de Masas para una reacción general que no haya conseguido alcanzar el equilibrio se escribe como:

$$Q = \frac{[C]^{c}[D]^{d}}{[A]^{a}[B]^{b}}$$
 Ec. (5)

Donde Q es el llamado cociente de reacción y las concentraciones expresadas en él, no son las concentraciones en el equilibrio. Vemos que la expresión de Q tiene la misma forma que la de K_c cuando el sistema alcanza el equilibrio. Este concepto de cociente de reacción es de gran utilidad pues puede compararse la magnitud Q con la de K_c para una reacción en las condiciones de presión y temperatura a que tenga lugar, con el fin de prever si la reacción se producirá hacia la derecha o hacia la izquierda. Así, por ejemplo, si en un momento determinado Q < K_c, como el sistema tiende por naturaleza al equilibrio, la reacción hacia la derecha se producirá en mayor grado que la que va hacia la izquierda. Al contrario, cuando Q > K_c, la reacción predominante será la inversa, es decir, de derecha a izquierda, hasta alcanzar el equilibrio.

2.1.3 Características del Equilibrio

- El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) no varían con el tiempo.
- El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno, es un estado dinámico donde producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad, por eso no varían sus propiedades macroscópicas.

- 3. La temperatura es la variable que controla el equilibrio, la presión también influye, generalmente se trabaja con la presión atmosférica.
- 4. La K_c corresponde al equilibrio expresado de una forma determinada, de manera que si se varía el sentido del mismo, o su ajuste estequiométrico, cambia también el valor de la nueva constante, aunque su valor esté relacionado con la anterior.

2.2 Factores que modifican el equilibrio químico

Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifican alguno de los factores que influyen en el mismo (temperatura, presión o concentración), el sistema evoluciona de forma que se desplaza en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación.

2.2.1 Efecto de la temperatura

Es la única variable que, además de influir en el equilibrio, modifica el valor de su constante. Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, el sistema, siguiendo el Principio de Le Chatelier, se opone a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido que absorba calor, es decir, hacia el sentido que marca la reacción endotérmica.

2.2.2 Efecto de la presión y el volumen

La variación de presión en un equilibrio químico influye solamente cuando en el mismo intervienen especies en estado gaseoso o disueltas y hay variación en el número de moles, ya que si $\Delta n = 0$, no influye la variación de presión o de volumen. Si aumenta p, el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles para así contrarrestar el efecto de disminución de V, y viceversa.Si se trata de un sistema heterogéneo, para saber el efecto de estas magnitudes sobre el desplazamiento del equilibrio sólo deben tenerse en cuenta el Δn gaseosos o disueltos que se produzca.

2.2.3 Efecto de las concentraciones

La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio no afecta en absoluto al valor de la constante de equilibrio; no obstante, el valor de las concentraciones de las restantes especies en el equilibrio sí se modifica.

2.3 Equilibrios heterogéneos sólido-liquido

A continuación aplicamos las leyes del equilibrio químico a un equilibrio heterogéneo, que es aquel que consta de dos fases: una sólida y otra en

disolución acuosa que contiene iones que están presentes en la fase sólida. Una gran parte de los análisis químicos, tanto cualitativos como cuantitativos, se realizan por precipitación de sales poco solubles en un determinado disolvente, normalmente agua. La clave para una buena separación es el control de las condiciones, de modo que en el equilibrio aparezca la mayor cantidad posible de uno de los compuestos que se quiere separar, bien en la fase sólida o en la fase líquida.

2.3.1 Solubilidad

Solubilidad de un soluto en un disolvente es la concentración, en mol/L, que tiene el soluto dentro del disolvente cuando la disolución está saturada, medida a una temperatura determinada. Es por tanto, la concentración máxima que se puede disolver a esa temperatura. Existen dos tipos de sales:

- Solubles: son aquellas que están totalmente disociadas en sus iones correspondientes.
- Poco solubles: aquellas que alcanzan un equilibrio, expresado mediante la K_s que se estudiará a continuación.

Como todas las sustancias son más o menos solubles y ninguna es soluble hasta el infinito, consideramos poco solubles aquellas sustancias que, en disolución acuosa saturada, tienen disuelto menos de 0,01 moles/L. Se llama sustancias solubles a las que pueden mantener, en disolución acuosa saturada, una cantidad mayor de 0,01 moles disueltos por litro.

2.3.2 Factores de los que depende la solubilidad de los compuestos lónicos

Temperatura: el aumento de temperatura proporciona una energía al cristal que favorece los procesos de vibraciones de sus iones, de manera que las fuerzas interiónicas que mantienen a los átomos unidos están debilitadas, por lo que resulta más sencillo para el disolvente vencerlas.

Factor energético: en todo proceso de disolución hay que vencer las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos los iones en la red, de manera que para separarlos mediante el proceso de disolución hay que proporcionar al sistema una energía mayor que la reticular.

| $\text{LiCl}_{(s)} \rightarrow \text{Li}^+_{(g)} + \text{Cl}^{(g)}$ | $\Delta G = 827,6 \text{ KJ/mol}$ |
|---|--|
| $LiCl_{(g)} \rightarrow Li^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$ | $\Delta G_{solvatación} = -882 \text{ KJ/mol}$ |
| $\text{LiCl}_{(s)} \rightarrow \text{Li}^+_{(aq)} + \text{Cl}^{(aq)}$ | $\Delta G_{disolución} = -882 \text{ KJ/mol}$ |

Como se puede observar, la disolución se realiza cuando energéticamente se favorece la disminución de energía del sistema. Esto ocurre en los procesos de disolución exotérmicos. A medida que se acentúa el carácter covalente de un compuesto iónico se dificulta la solvatación y por tanto su solubilidad.

Factor entrópico: Se sabe que existen también procesos de disolución endotérmicos, como el del NH₄Cl, en los que el factor energético juega en contra de la disolución observada en el cristal. En estos casos hay que indicar que la disolución de una sustancia representa el paso de un sistema ordenado (cristal) a uno desordenado, por lo que el aumento de entropía (estado de desorden) favorece el proceso de disolución. El conjunto de ambos factores, energético y entrópico, determinará la solubilidad mayor o menor de una sal.

2.3.3 Producto de solubilidad

Cuando mezclamos dos disoluciones en las que existen iones susceptibles de formar una sal insoluble y en concentración suficiente, se observa que la precipitación se produce instantáneamente. Por ejemplo, si mezclamos dos disoluciones compuestas por nitrato de plata [trioxonitrato (V) de plata] y yoduro potásico, observamos un precipitado blanco lechoso de yoduro de plata que se produce al instante.

$$AgNO_{3(S)} \rightarrow Ag^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3(aq)}$$
$$KI_{(S)} \rightarrow K + I^{-}_{(aq)}$$
$$Ag^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)} \leftrightarrow AgI_{(S)}$$

Este precipitado de yoduro de plata está en equilibrio con sus iones Ag⁺ y I⁻, de modo que la concentración de éstos en la disolución acuosa dependerá de su solubilidad. Se puede demostrar que la relación entre la solubilidad del sólido y sus iones en la disolución es un equilibrio químico.

Así, si introdujéramos en la disolución una pequeña cantidad de yodo radioactivo (I *), observaríamos cómo al cabo de un cierto tiempo, el I * no solamente está en la disolución sino que aparece también en el precipitado, aplicando el equilibrio estudiado anteriormente:

$$AgI_{(S)} \leftrightarrow Ag^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$$

$$K_c = \frac{[Ag^+(ac)][I^-ac]}{[AgI(s)]}$$
 Ec. (6)

La concentración de la sal sin disolver es constante, decimos que: $K_c[AgI] = K_s$, por tanto la expresión anterior toma la siguiente forma $K_s = [Ag^+_{(aq)}][I^-_{(aq)}]$, donde K_s se le denomina producto de solubilidad de la sal, de lo anterior pueden ocurrir dos circunstancias:

 $K_s > [Ag^+(aq)][I^-(aq)]$, en este caso no se producirá precipitado y por tanto no existirá equilibrio;

ó K_s < [Ag⁺(aq)][I⁻(aq)], en este caso se producirá precipitado de AgI hasta que se igualen ambos términos.

Se mantendrá el equilibrio entre los iones en disolución acuosa y el precipitado, Cumpliéndose la ecuación:

$$Ks = [Ag^+] [I^-].$$
 Ec. (7)

Si el sólido que precipita tuviera una estequiometria superior, el producto de solubilidad Ks se expresaría, siguiendo la LAM del equilibrio, como:

$$Ag_2CrO_{4(s)} \xrightarrow{\rightarrow} 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$K_c = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2^-}]$$
 Ec. (8)

Las constantes, incluidos los productos de solubilidad, tienen normalmente unidades pero, al ser distintas unas reacciones a otras, habitualmente se prescinde de ellas. De todas maneras, en cálculos como la solubilidad, que se verá a continuación, se debe saber poner las unidades de la solubilidad, aunque no den las de los productos de solubilidad. Éstas siempre son moles/L, elevado a un número entero.

| Compuesto | K _s | Compuesto | K _s |
|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| AgI | 8,3 · 10 ⁻¹⁷ | BaS04 | $1,1 \cdot 10^{-10}$ |
| AgCl | $1,7 \cdot 10^{-10}$ | BaCO ₃ | 1,6 · 10 ⁻⁹ |
| AgBr | 5,2 · 10 ⁻¹³ | BaF ₂ | 1,7 · 10 ⁻⁶ |
| Ag ₂ S | 5,5 · 10 ⁻⁵¹ | Al(OH) ₃ | 2,0 · 10 ⁻³³ |
| CaF ₂ | 3,4 · 10 ⁻¹¹ | Cu(OH) ₂ | $1,0 \cdot 10^{-19}$ |
| Ca(OH) ₂ | 8,0 · 10 ⁻⁶ | CuS | 4,0 · 10 ⁻³⁸ |
| CaSO ₄ | 2,5 · 10 ⁻⁵ | Fe(OH) ₃ | $1,1 \cdot 10^{-36}$ |
| $Ca_{3}(PO_{4})_{2}$ | 1,3 · 10 ⁻³² | FeS | $1,0 \cdot 10^{-19}$ |
| Mg(OH) ₂ | 1,2 · 10 ⁻¹¹ | Hg ₂ Cl ₂ | $2,0 \cdot 10^{-18}$ |
| MgCO ₃ | 2,6 · 10 ⁻⁵ | HgS | 2,0 · 10 ⁻⁵² |
| Zn(OH) ₃ | 1,8 · 10 ⁻¹⁴ | PbSO ₄ | 2,0 · 10 ⁻⁸ |
| ZnS | 4,0 · 10 ⁻²⁴ | PbS | 1,0 · 10 ⁻²⁹ |
| ZnCO ₃ | $2,0 \cdot 10^{-10}$ | PbCl ₂ | 1,6 · 10 ⁻⁵ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $1,0 \cdot 10^{-12}$ | PbBr ₂ | 5,0 · 10 ⁻⁶ |
| BaCrO ₄ | 1,9 · 10 ⁻¹² | Ni(OH) ₂ | $1,0 \cdot 10^{-16}$ |
| PbI | 1,0 · 10 ⁸ | - | - |

Tabla N°15 Productos de solubilidad de algunas sustancias [8]

2.3.4 Relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad

Una sal poco soluble en agua y que está en equilibrio con sus iones en disolución tiene una relación con los mismos que llamaremos solubilidad, siendo la solubilidad la cantidad de la sal precipitada que pasa a la disolución

S

S

62

Donde S representa la cantidad de sólido que se disuelve, la cantidad disuelta esta en forma iónica.

Es decir:
$$AgI_{(aq)} \Leftrightarrow Ag^+ + I^-$$

Donde S se expresa en g/L o moles/L. De esto se puede deducir dos casos a

S

S

S

encontrar:

*Sal de tipo AB, donde:

 $\begin{array}{ccc} AB_{(S)} \Leftrightarrow A^{+} + B^{-} \\ S & S & S \end{array}$

Entonces $S = [A^+][B^-] = Ks = S.S = S^2$

$$S = \sqrt{K_s}$$
 Ec. (9)

* Sal de tipo AB₂, donde:

$$\begin{array}{c} \mathsf{AB}_{2(\mathsf{S})} \Leftrightarrow \mathsf{A}^{2+} + 2\mathsf{B}^{-} \\ \mathsf{S} \qquad \mathsf{S} \qquad \mathsf{2S} \end{array}$$

Entonces $S = [A^{2+}][B^{-}]^2 = Ks = [S].[2S]^2$

S =
$$\sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$
 Ec. (10)

*Caso general A_xB_y , donde:

$$\begin{array}{c} A_{x}B_{y(S)} \Leftrightarrow xA^{y+} + 2B^{-x-} \\ S \qquad xS \qquad yS \end{array}$$

Entonces S =
$$[A^{y+}]^{x}[B^{x-}]^{y}$$
 = Ks = $[xS]^{x}.[yS]^{y}$
S = $\sqrt[x+y]{\frac{K_{s}}{\chi^{x}\gamma^{y}}}$ Ec. (11)

2.4 Factores que afectan la solubilidad de precipitados

2.4.1 Efecto del ion común

De la definición de producto de solubilidad se deduce que, al aumentar la concentración de uno de los iones que forman el precipitado, la concentración del otro debe disminuir con el objetivo de que el K_s permanezca constante a una determinada temperatura.

Este fenómeno es conocido como «efecto del ion común». Este efecto es de gran utilidad en análisis químico y se usa para reducir la solubilidad de muchos precipitados, o para precipitar totalmente un ion usando un exceso de agente precipitante.

2.4.2 Efecto de la acidez (pH)

Si se disminuye la concentración de algunos o de todos los iones que forman el precipitado, hasta el punto de que el producto de sus concentraciones

no supere el producto de solubilidad, el precipitado se disolverá. Esta concentración puede disminuir por:

*Formación de un ácido débil

Si se considera una sal poco soluble AB del ácido débil AH, se tiene:

AB (s)
$$\Leftrightarrow$$
 A⁻ + B⁺

Al aumentar la acidez se produce el siguiente equilibrio:

Si la constante de disociación del ácido es lo suficientemente pequeña, el anión A⁻ desaparecerá de la disolución como HA no disociado, lo que originará un desplazamiento del equilibrio de precipitación hacia la derecha hasta alcanzar un nuevo equilibrio:

*Formación de una base débil

El mecanismo es igual que el del proceso anterior, el caso más típico es el de disolución de algunos hidróxidos en sales amónicas. El ion OH⁻ se elimina por formación del hidróxido amónico.

$$NH_4^+ + OH^- \Leftrightarrow NH_4OH$$
 $Ka = 5,5 \cdot 10^{-10}$

El hidróxido de magnesio se puede haber disuelto añadiendo cloruro de amónico, con lo que:

$$Mg(OH)_{2(S)} \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^{-}$$

 $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^{-}$
 $2OH^- + 2NH_4^+ \leftrightarrow 2NH_4OH$

Desaparecen los iones OH⁻ del equilibrio de precipitación, hasta el punto de que no se alcanza el K_s del hidróxido, por lo que éste se disuelve o no precipita.

2.4.3 Formación del ion complejante

Otro método bastante utilizado para disolver precipitados es mediante la formación de iones complejos estables.

2.4.4 Proceso REDOX

El efecto de los sistemas redox en la solubilidad de los precipitados se debe a que algunosde los iones que forman parte de éstos pueden experimentar oxidaciones o reducciones; con lo que su concentración en la disolución disminuirá, desplazándose el equilibrio de precipitación para mantener la constante de equilibrio K_s.

2.5 Diagramas Eh vs pH

Todos los diagramas dispuestos, están referidas a las reacciones con el azufre como ion, producido por la descomposición del NaHS, siendo el metal principal el cobre y la plata.

Debido a que su precipitación tiene un valor comercial, el oro debería permanecer en solución, dado que su tratamiento será en una etapa posterior; el arsénico, cadmio y mercurio son elementos contaminantes del precipitado, por lo que su control será de importancia en el proceso de precipitación.

Los gráficos presentados son elaborados con apoyo del software HSC 6.1, las moles de los elementos fueron calculadas a partir de datos prácticos de planta, para el cobre, plata y oro, los contaminantes (As, Cd y Hg) son el promedio de embarques analizados. La disociación del NaHS sigue la siguiente reacción:

$$H_2S \Leftrightarrow HS^- + H^+$$

$$Kp_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$
 $pK_1 = 6.99$ Ec. (12)

| | | Au | A | ١g | Cu | | As | | Hg | | Cd | | S excess | |
|---------------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|----------|-------|
| | (g) | mol | (g) | mol |
| Bajo cobre | 4 | 0.02 | 5 | 0.05 | 200 | 3.15 | 151 | 2.01 | 208 | 1.04 | 5 | 0.04 | | 6.44 |
| Alto cobre | 5 | 0.03 | 10 | 0.09 | 500 | 7.87 | 151 | 2.01 | 208 | 1.04 | 5 | 0.04 | | 11.21 |

| Tabla N°16 Especies metálicas y sus respectivas | concentraciones molares y |
|---|---------------------------|
| exceso de ion sulfuro, considerando 4 | ppm adicionales |

2.5.1 Diagramas Cu-S

Se estudia al cobre en dos concentraciones, 200 y 500 ppm; en las figuras que se mostraran a continuación, se analizará los compuestos formados y las condiciones de formación de este elemento y sus compuestos sulfurados; así como las relaciones entre la concentración del ion sulfuro para la precipitación de cobre y los demás elementos como la plata, el oro, arsénico, cadmio y mercurio.

Tabla N°17 Especies de cobre formadas con la reacción con el ion azufre

| Fórmula | ΔG°/T1 (kcal/mol) |
|----------------------|----------------------|
| Cu | 0.000 |
| CuS | -13.526 |
| Cu ₂ S | -20.553 |
| CuSO ₄ | -159.144 |
| Cu ^(+2a) | 15.544 |
| Cu ^(+a) | 12.118 |
| CuOH ^(+a) | -30.596 |



Fig. 2.02 Diagrama del sistema Cu-S (200 ppm de Cu)



Fig. 2.03 Diagrama del sistema Cu-S (500 ppm de Cu)

De las figuras 2.02 y 2.03 podemos mencionar que para un pH de 4.5 y Eh (volt) aproximadamente de -0.5 v (-500 mv) se tendrá como especies predominantes al precipitado de cobre de la forma Cu₂S (Calcosita), por encima de la zona de estabilidad del agua (>-250 mv) tendremos al cobre en la forma de CuS (Covelita), es decir que para un exceso de sulfuro, ya sea para cualquiera de las dos concentraciones de cobre (200 ppm y 500 ppm) tendremos las mismas especies predominando.

Teniendo en cuenta la gráfica si hay deficiencia en la dosificación de sulfuro, aumento del voltaje, tendremos al cobre en forma de sulfato. Se puede concluir de la gráfica que si desea la presencia del cobre como calcosita, el rango de trabajo sería entre -300 y -500 mv y para tener cobre como Covelita de cero a -250 mv.

2.5.2 Diagrama Ag-S

Se analiza el contenido de plata para 4 y 10 ppm de concentración, así como su relación de sus compuestos sulfurados con un exceso de sulfuro relacionado directamente con la concentración de cobre, anteriormente descrita, siendo 4 y 10 ppm la concentración de plata, relacionado con 200 y 500 ppm de cobre respectivamente en referencia a la concentración de ion sulfuro.

| Fórmula | $\Delta G^{\circ}/T1$ | | | | |
|--|-----------------------|--|--|--|--|
| | (kcal/mol) | | | | |
| Ag | 0.000 | | | | |
| AgO | 3.255 | | | | |
| Ag ₂ O | -2.777 | | | | |
| Ag ₂ S | -9.591 | | | | |
| $Ag_2S_{(ac)}$ | -9.541 | | | | |
| $Ag_2S_{(ac)}$ | -9.347 | | | | |
| S | 0.000 | | | | |
| Ag ^(+2a) | 64.191 | | | | |
| Ag ^(+a) | 18.659 | | | | |
| Ag(HS) ₂ ^(-a) | -0.221 | | | | |
| Ag ₂ (SO ₄) ^(-a) | -161.941 | | | | |
| HS ^(-a) | 2.750 | | | | |
| S ^(-2a) | 20.31 | | | | |

Tabla N°18 Especies de plata formadas con la reacción con el ión azufre



Fig. 2.04 Diagrama Ag-S, referido a 200 ppm Cu


Fig. 2.05 Diagrama Ag-S referido a 500 ppm Cu

En las figuras 2.04 y 2.05 se encuentra para las condiciones de precipitación de cobre de 0 mv a -250 mv sulfuro de plata en su forma de Acantita, es decir que para pH 4.5 y >-250 mv, la plata precipita sin problemas, ya sea para un exceso considerando 200 ppm o 500 ppm de cobre.

Debemos de tener en cuenta que para un exceso en la dosificación del reactivo reductor, es decir para valores < -250 mv, hallamos a la plata en solución formando complejos de sulfuro, donde el sulfuro principal seguirá siendo Ag₂S y toda la gama de sulfuros de plata, no podemos indicar Acantita, ya que este sulfuro es artificial en su formación.

2.5.3 Diagrama Au-S

Se trata fases formadas por el oro y el azufre, con 4 y 10 ppm de oro, siempre relacionada con el exceso de azufre con 200 y 500 ppm de cobre.

| Fórmula | ΔG°/T1 | | |
|-------------------------------------|------------|--|--|
| Fornula | (kcal/mol) | | |
| Au | 0.000 | | |
| Au_2O_3 | 17.957 | | |
| Au(OH) ₃ | -76.593 | | |
| S | 0.000 | | |
| Au ^(+3a) | 103.132 | | |
| Au ^(+a) | 39.467 | | |
| Au(HS) ₂ ^(-a) | 2.324 | | |
| HS ^(-a) | 2.750 | | |
| S ^(-2a) | 20.131 | | |

Tabla N°19 Especies de oro formadas con la reacción con el ion azufre



Fig. 2.06 Diagrama Au-S para 200 ppm de cobre



Fig. 2.07 Diagrama Au-S para 500 ppm de cobre

Para la condición de <-300 mv se tiene al oro formando óxido áurico, y cuando la electronegatividad es >-300 mv, está el oro en solución, vale mencionar que la marca ubicada entre 0 y -500 mv corresponde a -250 mv, se observa oro en solución; el oro posee valencia +1 y para el proceso es conveniente mantenerlo en solución, el sobre exceso de reactivo hará que precipite en su forma +3.

2.5.4 Diagrama As-S

Se considera una concentración de 151 ppm de arsénico dentro del precipitado, el cual es un valor promedio, calculado de concentrados exportados y analizados en laboratorio.

| Fórmula | ΔG°/T1 | | |
|-----------------------------------|------------|--|--|
| Fornula | (kcal/mol) | | |
| As | 0.000 | | |
| As ₂ O ₃ | -138.449 | | |
| AsS | -8.197 | | |
| As_2S_2 | -16.398 | | |
| As_2S_3 | -21.867 | | |
| As ₄ S ₄ | -31.774 | | |
| AsO ₂ ^(-a) | -84.241 | | |
| AsO ₄ ^(-3a) | -156.821 | | |
| As(OH)4 ^(-a) | -198.382 | | |
| HS ^(-a) | 2.750 | | |
| HS ₂ ^(-a) | 0.521 | | |
| S ^(-2a) | 20.131 | | |

Eh (Volts) 2.0 As - S - H2O - System at 15.00 C AsO4(-3a) 1.5 1.0 As203 0.5 0.0 As2S3 ------0.5 As2S2 -1.0 As -1.5 H20 Limits -2.0 L 0 12 2 4 6 10 14 8 C:\HSC6\EpH\AsS15final.iep pН ELEMENTS Molality 2.010E+00 6.430E+00 Pressure 1.000E+00 1.000E+00 As S

Fig. 2.08 Diagrama As-S para 200 ppm de Cu

| Tabla N°20 Es | pecies de arsér | ico formadas (| con la reacción | con el ion azufre |
|---------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------|
| | | | | con chion azunc |



Fig. 2.09 Diagrama As-S para 500 ppm de Cu

Para las condiciones de trabajo de -250 mv se tiene al arsénico en su forma As_2S_3 ya sea para 200 o 500 ppm de cobre, para cantidades mayores a -250 mv, seguirá en la forma descrita, para cantidades menores a -250 mv y cercanas a -300mv el arsénico tendrá la forma As_2S_2 .

Si el exceso de sulfuro continuase se tendrá al arsénico en su forma elemental como As.

2.5.5 Diagrama Cd-S

Para este elemento se considera una concentración promedio de 208 ppm.

| Fórmula | ΔG°/T1 (kcal/mol) | | |
|--|----------------------|--|--|
| Cd | 0.000 | | |
| (CdO) ₂ *CdSO ₄ | -307.374 | | |
| Cd(OH) ₂ | -113.842 | | |
| CdS | -34.902 | | |
| CdSO ₄ | -197.538 | | |
| Cd ^(+2a) | -18.558 | | |
| CdO ₂ ^(-2a) | -68.441 | | |
| CdOH ^(+a) | -61.933 | | |
| Cd(OH)4 ^(-2a) | -182.754 | | |
| $Cd(S_2O_3)_2^{(-2a)}$ | -276.107 | | |
| Cd(S ₂ O ₃) ₃ ^(-4a) | -401.783 | | |
| HS ^(-a) | 2.750 | | |
| S ^(-2a) | 20.131 | | |

Tabla N°21 Especies de cadmio formadas con la reacción con el ion azufre



Fig. 2.10 Diagrama Cd-S para 200 ppm de Cu



Fig. 2.11 Diagrama Cd-S para 500 ppm de Cu

Se halla en la Fig. 2.12 que el cadmio forma precipitado de CdS, considerando el rango del trabajo para la precipitación de cobre, por encima de 0.0 mv se tiene al cadmio como ion en solución, lo cual significa deficiencia de reactivo, para las condiciones de trabajo cercanas a -250 mv y valores menores que este se tiene al cadmio como precipitado, la cual resulta difícil de eliminar por medio convencionales.

2.5.6 Diagrama Hg-S

Finalmente para este metal se tiene como concentración 208 ppm.

| | ۸ <u>C</u> º/T1 | | | |
|-----------------------------------|-----------------|--|--|--|
| Fórmula | | | | |
| 1 onnaid | (kcal/mol) | | | |
| Hg | 0.000 | | | |
| HgO | -14.259 | | | |
| Hg ₂ O | -13.310 | | | |
| HgS | -12.534 | | | |
| HgS _(A) | -9.643 | | | |
| HgS _(M) | -10.464 | | | |
| Hg ₂ S | -2.971 | | | |
| S _(M) | 0.022 | | | |
| HHgO ₂ ^(-a) | -46.090 | | | |
| HS ^(-a) | 2.750 | | | |
| Hg ^(+2a) | 39.407 | | | |
| $Hg_2^{(+2a)}$ | 36.827 | | | |
| HgOH ^(+a) | -12.918 | | | |
| S ^(-2a) | 20.131 | | | |





Fig. 2.12 Diagrama Hg-S para 200 ppm de Cu



Fig. 2.13 Diagrama Hg-S para 500 ppm de Cu

Se evidencia en las figuras 2.12 y 2.13 la presencia del mercurio como HgS considerando desde el 0 mv a -500 mv.

Para un sobre exceso en el reactivo NaHS encontraremos al mercurio solo en su forma metálica, la cual resulta perjudicial para los operadores dentro de la planta.

2.6 Aspectos termodinámicos

Con ayuda de los diagramas de predominancia podemos determinar las especies predominantes a pH= 4 y a 5° y 25° C, ver figuras 2.14 y 2.15.



Fig. 2.14 Diagrama de predominancia del Cianuro-Agua

Según la Fig. 2.14 en ambos casos tenemos 100% de $H_2S_{(ac)}$ y $HCN_{(ac)}$ para las condiciones de operación mencionadas.

A continuación se presentan las principales celdas electroquímicas generadoras de precipitación de oro y plata, en donde se verifica termodinámicamente que la observación experimental de Peter Moller, tanto para la pirita como la arsenopirita, favorecen la precipitación de oro en su superficie.

Señala Moller que la razón As:S debe ser al menos cercana a 1 y que en ambos casos estequiométricamente son grandes concentradores de oro, para el caso de la pirita la relación molar Au:Pirita es de 15:1 y para la arsenopirita es de 11:1. Igualmente para la plata se encuentra una relación molar Ag:Pirita es de 14:1 y para Ag:Enargita es de 30:1.



Fig. 2.15 Diagrama de predominancia del ST⁻² Agua

En ambos casos se tiene 100% de $H_2S_{(ac)}$ y $HCN_{(ac)}$, en esta parte se presentan las principales celdas electroquímicas generadoras de precipitación de oro y plata.

La observación experimental de Peter Moller, tanto para la pirita y arsenopirita, favorecen la precipitación de oro en su superficie, la razón As:S debe ser al menos cercana a 1 y estequiométricamente son grandes concentradores de oro, Moller indica que para pirita la relación molar Au:Pirita es de 15:1 y la arsenopirita es de 11:1. Para la plata la relación molar Ag:Pirita es de 14:1 y para Ag:Enargita es de 30:1. Celdas electroquímicas en el SART:

Oro Rx. Catódica

$$E^{\circ}$$
th =476mV
 $Au(CN)_2^- + 2H^+ + e^- = Au + 2HCN_{(ac)}$
Ec. (13)

Hierro-Goethita, Rx. Anódica, E°th =-383mV

$$FeS_2 + 10H_2O = FeOOH + 2SO_4^{-2} + 19H^+ + 15e^-$$
 Ec. (14)

Ec. (13) + (14) E°th =93mV

$$FeS_2 + 10H_2O + 15Au(CN)_2^- + 11H^+ = 15Au + 30HCN_{(a)} + FeOOH + 2SO_4^{-2}$$
 Ec. (15)

$$FeS_2 + 8H_2O + 6HCN_{(a)} = Fe(CN)_6^{-4} + 2SO_4^{-2} + 22H^+ + 14e^-$$
 Ec. (16)

 $14Au(CN)_{2}^{-} + FeS_{2} + 8H_{2}O + 6H^{+} = 14Au + Fe(CN)_{6}^{-4} + 2SO_{4}^{-2} + 22HCN_{(ac)}$ Ec. (17)

$$FeAsS + 7H_2O = H_3AsO_3(ac) + Fe^{2+} + SO_4^{-2} + 11H^+ + 11e^{-1}$$
 Ec. (18)

 $11Au(CN)_{2}^{-} + FeAsS + 7H_{2}O + 5H^{+} = 11Au + H_{3}AsO_{3}(ac) + Fe(CN)_{6}^{-4} + SO_{4}^{-2} + H_{1}OHCN_{(a)}$ Ec. (19)

Plata Rx. Catódica
 E°th=689mV

$$Ag(CN)_2^- + 2H^+ + e^- = Ag + 2HCN_{(ac)}$$
 Ec. (20)

 Plata Rx. anódica
 E°th=-404mV

 $FeS_2 + 8H_2O + 6HCN_{(ac)} = Fe(CN)_6^{-4} + 2SO_4^{-2} + 22H^+ + 14e^-$
 Ec. (21)

 Ec. (20) + (21)
 E°th=285mV

 $14Ag(CN)_2^- + FeS_2 + 8H_2O + 6H^+ = 14Ag + Fe(CN)_6^{-4} + 2SO_4^{-2} + 22HCN_{(ac)}$
 Ec. (22)

 Enargita
 Plata Rx. anódica
 E°th=-500mV

 $Cu_3AsS_4 + 19H_2O + 6HCN_{(ac)} = 3Cu(CN)_2^- + 4SO_4^{-2} + H_3AsS_3 + 41H^+ + 30e^- Ec. (23)
 E°th =189mV

 Cu_3AsS_4 + 19H_2O + 19H^+ + 30Ag(CN)_2^- = 30Ag + 3Cu(CN)_2^- + 4SO_4^{-2} + H_3AsS_3(ac) + 54HCN_{(ac)}$
 Ec. (24)

En la Fig. 2.16, el cobre remanente es del orden de 10^{-30.4}M a 10^{-28.5}M, para un rango de temperatura de 5° a 25° C y se espera la precipitación de cobre. En la Fig. 2.17 se demuestra que la manera más eficiente de eliminación del cobre iónico es mediante la formación de sulfuros, se puede generalizar para metales pesados en el ámbito de la remediación ambiental



Fig. 2.16 Diagrama de Solubilidad del CuS $\,$ a 278 $^{\circ}$ y 298 $^{\circ}$ K



Fig. 2.17 Distintas formas de eliminar Cu2+

CAPITULO III DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

3.1 **Procesos de precipitación de cobre**

3.1.1 Estudios fundamentales en precipitación de sulfuros de metálicos

Aunque la física de nucleación y crecimiento de cristales son aparentemente conocidos, los procesos químicos o moleculares implicados en la transformación o la simple disolución de las especies sólidas no es bien entendido (Luther et. al., 1999). Como resultados de estos estudios fundamentales, el enfoque está en la identificación de la reducción de las especies de sulfuro en entorno acuoso. Las especies de sulfuro pueden estar presente en forma de complejo de sulfuro-metal (especies verdaderamente

disueltas donde un potencial químico puede ser definido); nanoclusters (en el intervalo de 2-10 nm; demasiado pequeña para tener a granel, como funciones de onda electrónicas, pero exhiben cristales gruesos como estructura), o coloides (pequeñas partículas en el rango de 1 nm -1 um que forman soluciones sobresaturadas (Sukola et al., 2005). Muchos de los estudios se centran en la formación de metal bi-sulfuro complejos, en parte porque a menudo son intermedios metálicos de precipitación de sulfuro, sino también porque puede explicar concentraciones extrañamente altas de metales en el medio ambiente. El cobre es uno de los metales difíciles de estudiar en este contexto debido a su capacidad de reducirse en soluciones sulfúricas. Por consiguiente, se forma una serie de complejos de bisulfuro, sulfuro y polisulfuro que pueden ser dependiendo del tipo ligando mixto, mononuclear y complejos multinucleares (Luther et al., 1996). Pattrick et al. (1997) detallan la naturaleza compleja del Cu-S, dando una serie de estados estable, metaestable y sistema composiciones intermedias que se producen entre el mineral Cu₂S (calcocita) y CuS (covelina). En la generación de los precipitados mediante la reacción de $Cu(NO_3)$ con Na₂S o H₂S, no se encontraron diferencias en los productos cuando las diferentes fuentes de sulfuro se utilizaron. El color de los precipitados iniciales depende de las concentraciones de reactivos: marrón para bajas concentraciones (0.5-5 mM), un flóculo azul / negro (≥ 10 mm), las concentraciones azul oscuro con un tinte verdoso en el concentraciones más altas (50 mM). Todos los precipitados son transformados a un azul oscuro/verde con el envejecimiento. Curiosamente, el entorno estructural para el Cu en los precipitados era independiente de las concentraciones de reactivos. Una estructura "primitiva" de dos capas de S alrededor de Cu se encontró en todos los precipitados iniciales, independientemente del color. En todos los casos, los precipitados envejecidos desarrollan una estructura, muy similares a CuS (covelina). Aunque esto implica que el color no se puede utilizar para deducir la estructura, el color de azul/negro a azul oscuro/verde aparece de manera correlativa con el cambio de la estructura primitiva. Se considera que los cambios de color no representan un cambio en la forma del estado de oxidación del Cu, como la totalidad de los precipitados sólo contenía Cu (I), también exhibió la gama completa de colores, los colores corresponden a cambios en la estructura electrónica o tamaño de grano. Shea y Helz (1988), midieron la solubilidad de la covelita (CuS) en solución de bisulfito, proponen los siguientes complejos formados: $CuS(HS)_2^{2-}$, $CuS(HS)_3^{3-}$, $CuS(S_5)_2^{3-}$, $Cu(S_4)(S_5)^{3-}y$ $CuS(S_5)^{2-}$, con el siguiente equilibrio:

$$CuS_{(s)} + nHS^{-} \Leftrightarrow CuS(HS)_{n}^{-n}$$
 Ec. (25)

Donde n = 2 y 3.

Según su interpretación, las especies dominantes de cobre por encima de 0,1 M HS⁻ es CuS(HS)₃^{3 -}. La especie CuS(HS)₂ ^{2 -} no llega a ser significativa hasta

que el límite de la concentración de HS⁻ cae por debajo 0,2 M. Van Hille et al. (2005) utilizaron estos resultados como una posible explicación para la presencia de cobre disuelto en el efluente de su reactor de precipitación de sulfuro de cobre. El cobre en solución no se ha removido a los niveles esperados, a pesar de tener un exceso sulfuro disponible, a pesar de la cinética de la reacción instantánea para la reacción de precipitación inicial y a pesar de la solubilidad baja del CuS sobre una gama de pH. Luther et al. (2002) utilizaron una combinación de técnicas de experimentación para demostrar que el Cu (II) se reduce por el sulfuro en solución a Cu (I) antes de la precipitación. Trabajo a nivel micromolar, se infiere que seis miembros de Cu₃S₃ con anillos formado en solución y que estos son los bloques de construcción para los grupos CuS acuosas, que a su vez son los precursores de la precipitación CuS. En otras palabras, los principales elementos estructurales del precipitado de CuS son preformados en solución y determinan el desarrollo del sólido a precipitar. Ciglenecki et. al (2005) proponen las condiciones generales para la formación de nanopartículas (radio 1-1000nm):

$$Cu^{2+} + HS^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2}Cu_2SxS^{\circ}(Sol. marrón) + H^{+} \Leftrightarrow CuS(Sol. verde) + H^{+} Ec.(26)$$

Ciglenecki y sus colaboradores cambiaron la inconsistencia de los resultados de voltimetría basados en estudios de complejos de bisulfuros de cobre e indican que los picos fueron mal interpretados. Ellos proponen que estos picos indican

partículas, como especies acuosas y muestran que las nanopartículas de CuS son electroquímicamente activas.

3.1.2 Estudio de la precipitación de metales enfocado a las partículas y cinética de cristalización

Los estudios que se centran en la cinética de cristalización, son potencialmente más útiles ya que tienen en cuenta el hecho de que la partícula posee una distribución de tamaño, formadas por la reacción de precipitación, será crítico para determinar el éxito (o no) de la subsiguiente separación sólido-líquido, para medir la cinética de cristalización de sales escasamente soluble con las velocidades de reacción rápida, puede ser un reto. Al-Tarazi et al. (2005) también llevó a cabo la precipitación reactor búrbuja con H₂S con 1-100 mM de Cu en solución. El tamaño medio de las partículas producidas apenas varió con la concentración de iones cobre. Sobre la base de la diferencia en los productos de solubilidad de ZnS y CuS (CuS siendo mucho menos soluble), las partículas mucho más pequeñas se esperaba para el cobre. Sin embargo, las partículas de sulfuro de cobre se encontraron ser más activas en superficie y agrupados en la interfase gas-líquido, formando agregados del orden de los 10-15 micras. Sampaio et al. (2009) llevó a cabo la precipitación selectiva de cobre a partir de una solución de sulfato mixto de cobre y zinc de 600 ppm (± 9 mM) en un reactor de tanque continuamente agitado. La recuperación se mide a través del análisis de la solución, que se filtró a través de un filtro de 0,45 micras. Cualquier cosa que pasa a través del filtro se considera soluble. La recuperación de cobre y la pureza se encontró que casi 100% del precipitado en forma de covelina altamente cristalino (CuS).

Bajo niveles de sobresaturación se correlacionaron con las partículas más grandes. Sorprendentemente, la difracción de rayos X (DRX) identificado los precipitados como estructuras altamente cristalinas, con el cobre precipitado como covelita (CuS) y zinc como esfalerita (ZnS).

3.1.3 Precipitación de nanocristales de sulfuro metálicos

La síntesis controlada de nanocristales de sulfuro metálico ha atraído mucha atención en aplicaciones tanto en aspectos de fundamentos y técnicos en los últimos años (Geng et al., 2007). El atractivo de este campo de investigación es las numerosas propiedades ópticas especiales, estructurales y electrónicas de los nanocristales en comparación con los mismos cristales en tamaños más grandes. Las principales razones para estas propiedades especiales son la extremadamente gran relación de superficie a volumen de los nanocristales, así como el efecto cuántico de confinamiento. Para todas estas aplicaciones especiales, altamente partículas cristalinas con un tamaño de partícula casi monodisperso con fase de distribución. Sin embargo, estos nanocristales como

preparados también tienen una tendencia a seguir creciendo por engrosamiento o epitaxial de unión, debido a la falta de fuertes fuerzas de repulsión entre las partículas. Esto da como resultado una mala estabilidad de los nanocristales y por lo tanto afecta a sus propiedades especiales. Por consiguiente, existe todavía un importante esfuerzo de investigación en la exploración de métodos robustos que sean capaces sistemáticamente de modificar la forma y el tamaño de los nanocristales formados.

Síntesis general

Shen et al. (2003) propusieron una ruta general para la síntesis de poliol, una serie de nanocristales metálicos binarios de sulfuro (NiS, Cu_nS, PbS, Ag₂S, In₂S₃, Fe₃S₄). Los sulfuros de los metales fueron obtenidos por calentamiento a reflujo de diferentes sales metálicas con tiourea ((NH₂)₂CS) en glicol. La difracción de rayos X en polvo, análisis de energía dispersiva de rayos X y microscopía electrónica de transmisión se utilizaron para investigar la cristalinidad, tamaño y morfología. Fase hexagonal NiS nanocristales de aproximadamente 35 nm de diámetro, Cu_{1.8}S fase pseudo-cúbicos de aproximadamente 65 nm y fase cúbica de PbS con un tamaño medio entre 15-120 nm fueron formados. No hay información adicional acerca de los nanocristales de sulfuros de plata y hierro. En un trabajo relativamente temprano, Haram et al. (1998), de nanocristales sintetizados de sulfuro de cobre

(CuS), por reacción de un complejo de cobre-amoníaco con tiourea en soluciones acuosas micelares de cationes, no iónicos y tenso activos aniónicos. Un cambio azul en el espectro de absorción reveló la formación de nanopartículas de tamaño cuantificado. El análisis de difracción de rayos X confirmó que las partículas eran de la forma hexagonal de sulfuro cúprico (CuS). Se hace importante el gran reto en el campo que no es la síntesis, es la estabilización de las partículas generada en el tamaño deseado. Mathew et al. (2008) sintetiza nanocristales de sulfuro de cobre a partir de sulfato de cobre acuoso (CuSO₄) y tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) utilizando una fuente de UV para descomponer el tiosulfato. Ellos encontraron que las partículas eran cristalinas y que muestra los característicos picos de difracción de rayos X correspondientes a la estructura hexagonal Cu_xS. Se halla que la cantidad de partículas formada era una función de la duración de la irradiación. Roy y Srivastava (2007) sintetizaron nano barras de CuS utilizando un método químico húmedo a 105° C usando CuCl₂·2H₂O y CS₂. Sugirieron que la morfología se ve afectada por la temperatura de reacción, el crecimiento se favorece a temperaturas más bajas, pero la nucleación comienza a predominar a temperaturas más altas.

3.2 Fundamentos del proceso SART

La precipitación de metales es un importante proceso hidrometalúrgico usado para el tratamiento de minerales y efluentes, aunque la precipitación de hidróxidos metálicos es extensamente usado en la industria, la ventaja de la precipitación por sulfuros está en la baja solubilidad de los sulfuros metálicos precipitados, su selectivo potencial para la precipitación, reacciones rápidas y buenas características para fundición.

La precipitación de sulfuros metálicos no es usada ampliamente debido a las dificultades en el control de la dosificación del ion sulfuro, baja solubilidad del sulfuro metálico y sensibilidad de la dosificación, además de la toxicidad o corrosividad del reactivo (Veeke et al., 2003a).

La precipitación se puede ver afectada al usar sólidos (FeS, CaS), acuosos (Na₂S, NaHS, NH₄S) o sulfuros gaseosos (H₂S). También se puede usar la reacción de degeneración del tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) como una fuente de sulfuro.

El equilibrio termodinámico de la precipitación de sulfuros se expresa como:

$$M^{2+} + S^{2-} \Leftrightarrow MS_{(s)}$$
 Ec. (27)

La concentración de las especies de sulfuro depende del pH como se muestra en la Fig. 3.02. El pK₂ es el valor más confiable que se ha medido por Migdisov et. al. (2002). Las solubilidades de los sulfuros de metálicos como una función del pH son ilustrado en la Fig. 3.02. Calcularon utilizando Analizador de Stream (OLI Systems Inc., 2009), que utiliza la versión revisada de Helgeson-Kirkham-Flores (HKF) modelo para el cálculo de propiedades termodinámicas estándar de especies acuosas. Los sulfuros metálicos son de interés como nanocristales debido a su aplicaciones como semiconductores, absorbentes de la energía solar como radiación, catalizadores, revestimientos de polímero en superficie, materiales catódicos e interruptores a escala manométrica (Mathew et al, 2008.); componentes de celulares solares, dispositivos electro luminiscentes y filtros dieléctricos de multicapa (Pawaskar et al., 2002). El uso del precipitado se da en áreas como:

1 Estudios Fundamentales en precipitación de sulfuro metálico.

2 Estudios de precipitación de sulfuros metálicos en la eliminación de metales y cinética de reacción.

3 Estudios de precipitación de sulfuros metálicos en partículas y cinética de cristalización.

4 La precipitación de sulfuros metálicos como nanocristales.

5 Aplicaciones de precipitación de sulfuros metálicos a medio ambiente y sistemas industriales, como:

- a. Tratamiento de efluentes, tales como drenaje ácido de mina (DAM).
- b. Procesos industriales.



Fig 3.01 Dependencia del pH con la formación de sulfuro



Fig. 3.02 Dependencia de la solubilidad de sulfuros metálicos con el pH

El principal elemento dentro del proceso SART, es el cobre, dado que no se tiene problemas para la precipitación de plata, como se verá más adelante y por

qué además el cobre es un problema para la adsorción de oro en la planta de carbón La Quinua.

3.3 Parámetros de operación

El proyecto Gold Mill ha permitido a Minera Yanacocha tratar minerales con alta ley de cobre plata presente en sus reservas, para sus futuras operaciones donde se tratarán tajos como Chaquicocha, Yanacocha, La Quinua y El Tapado, este proceso permite el tratamiento de minerales con leyes promedio de 2.5 g/t de Au, 37.59g/t de Ag y >100g/t de CuCN (Cobre cianurable). La capacidad de la planta es de 1200 m³/h de solución rica, removiéndose eficientemente valores de cobre y plata, con una eficiencia promedio de 70% y 90% respectivamente; el oro permanece en solución, donde su precipitación no es significativa, además este proceso nos permite convertir el cianuro WAD en cianuro libre, el precipitado filtrado posee valores importantes de cobre (25% -50%), plata (1% - 7%) y oro (10 a 50 ppm). El gas cianhídrico producido durante la acidificación de la solución enriquecida, es recuperado en un circuito de neutralización con ayuda de lechada de cal, donde se eleva el pH hasta 10. La eficiencia en la recuperación de cianuro es mayor a 65%. Adicionalmente un control en la dosificación de anti-incrustante, lavado ácido, regeneración térmica y programa de desorción han permitido mantener una recuperación mayor a 97% y 82% de oro y plata respectivamente en la planta de carbón CIC La Quinua.

El proceso se inicia cuando se adiciona H₂SO₄ y NaHS a la tubería que conduce la solución rica hacia el tanque de precipitación, estos reaccionan con el cobre y la plata, para formar complejos CuS, Cu₂S y Ag₂S, HCN disuelto en solución y pequeñas cantidades de HCN gaseoso. Se tienen como principales reacciones las siguientes:

$$2NaCN + H_2SO_4 = 2HCN(ac) + Na_2SO_4$$
 Ec. (28)

$$NaHS + H_2O = H_2S(ac) + Na(OH) \qquad Ec. (29)$$

$$2Cu(CN)_2^{-1} + SO_4^{-2} + 12H^{+}+8e^{-} = Cu_2S + 4H_2O^{-} + 4HCN(ac)$$
 Ec. (30)

$$Cu(CN)_{2}^{-} + SO_{4}^{-2} + 10H^{+}+7e^{-} = CuS + 4H_{2}O^{-} + 2HCN(ac)$$
 Ec. (31)

$$2Ag(CN)_{2} + SO_{4} + 12H + 8e = Ag_{2}S + 4H_{2}O + 4HCN(ac)$$
 Ec. (32)

Estas reacciones se desarrollan a pH 4 a 4.5 y las dosis de reactivos usadas para este proceso son:

- 0.44 g NaHS/g de Cu
- 0.52 g NaHS/g de Ag
- 0.50 kg H₂SO₄/m³ de solución rica.

Como parte del proceso se adiciona un exceso de 100% de NaHS, debido a la demanda de sulfuro por parte de los demás constituyentes metálicos que conforman la solución rica.

Los sulfuros metálicos son sedimentados en un espesador, en donde una porción de los sedimentos (U/F), es recirculado para asistir la nucleación de nuevas partículas de sulfuro metálico.

Cuando se alcanza un porcentaje de sólidos entre 20% y 30% dentro del espesador, se procede a derivar esta pulpa sulfurada hacia un tanque de almacenamiento de precipitado, para posteriormente pasar a la fase de secado en el filtro prensa.

La solución acidificada con contenido de oro (O/F), pasa una etapa de neutralización con lechada de cal, donde se ajusta el pH hasta 10.5. Las reacciones en esta etapa son las siguientes:

$$2HCN_{ac} + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(CN)_2 + 2H_2O$$
 Ec. (33)

$$Ca^+ + SO_4^{-2} \rightarrow CaSO_4$$
 Ec. (34)

Finalmente el yeso es sedimentado en otro espesador, donde parte de U/F es recirculado para fomentar la formación de nuevas partículas de yeso y parte de esta producción se envía hacia el sistema de CCD de Gold Mill.

La solución rica que sale del espesador de yeso (O/F), es derivada hacia la planta de adsorción con carbón activado de La Quinua (CIC LQ), la solución rica está libre de metales, pero la presencia de carbonatos causado por neutralización impacta la eficiencia del carbón.

Los controles impuestos en esta etapa son la adición de anti incrustante y se replanteo el lavado ácido.La dosificación de floculante que ingresa tanto al espesador de sulfuros como al espesador gypsum es de 0.4 y 0.6 g/m³ respectivamente; así mismo se tienen un consumo promedio de cal en el circuito de neutralización de 706 g/m³.

3.4 Características de la solución tratada

El cianuro, actualmente se utiliza y maneja en forma segura en la lixiviación del Oro y la Plata, en casi todas las empresas mineras.

Las operaciones mineras para la extracción de oro, utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio, típicamente entre 0.01% y 0.05% de cianuro.

En Gold Mill se trabaja con una fuerza de cianuro variable, es decir dependerá de la naturaleza del mineral que entra al proceso, según el plan de se trabaja con un ratio de kilogramos de cianuro por tonelada de mineral tratado (kg/TM), las decisiones se toman en base a la mineralogía.

En el siguiente recuadro se expresa el ratio y al mismo tiempo se indica en términos de fuerza de cianuro, partes por millón (ppm), que es el término usado diariamente en la operación:

| Tipo de mineral | Ratio (kg/Tn) | Fuerza (ppm) |
|--------------------|---------------|-----------------|
| Oxido | 0.5 – 1.2 | 200 - 450 |
| Transicional | 1.5 – 3.0 | 350 - 600 |

Tabla N°23 Relación entre tipo de mineral y fuerza de cianuro

El pH de trabajo se encuentra entre 10 y 11 según el plan de calidad. La química de una solución cianurada es compleja porque durante el proceso de lixiviación, también se disuelven al mercurio, cinc, cobre, hierro, níquel y plomo, dando lugar a la formación de aguas cianuradas difíciles de tratar en los procesos posteriores. Los riesgos en la producción, uso y eliminación del cianuro pueden manejarse bien. Las industrias mineras, como el caso de **Minera Yanacocha**, emplean estrictos sistemas de manejo de riesgo para prevenir lesiones o daños causados por el uso del cianuro. El cianuro de las aguas excedentes del proceso puede ser reciclado o destruido, después de haber extraído el oro. Las plantas de tratamiento de aguas excedentes con cianuro existentes en Minera Yanacocha, son: EWTP, EMS, actualmente están construidas en la planta Gold Mill dos etapas de precipitación de sales por el proceso SART y recuperación de cianuro mediante el proceso AVR.

3.5 Caracterización del precipitado

El precipitado de sulfuro de plata y cobre producido en la planta SART, tiene como característica principal el color negro verduzco, que presenta al ser concentrado y secado en el filtro prensa. De este material preparamos una muestra representativa de la campaña SART Octubre-Noviembre de año 2014, para posteriormente homogenizarla y cuartearla, y así obtuvimos una muestra final de 250 gramos aproximadamente, el siguiente paso consistió en elaborar una briqueta y una sección delgada, para su análisis con microscopía óptica y electrónica. Es necesario recalcar que la mayoría de los compuestos presentes son artificiales, el resto son relictos de sulfuros y gangas no afectados por el proceso de lixiviación. Los productos del proceso se presentan como criptocristalinos, debido a la naturaleza artificial de su formación. Se realiza un análisis químico (Tabla N°24), para los elementos principales se hace un análisis LECO para las especies de sulfuro y sulfato.

Tabla N°24 Análisis químico de la muestra de precipitado SART

| Ag | Au | Cu | Hg | As | Cd | Insoluble | SSO ₄ | STOT | Fe |
|-----|-------|------|-------|-------|-------|-----------|------------------|------|---------|
| (%) | (g/t) | (%) | (g/t) | (g/t) | (g/t) | (%) | (%) | (%) | (g/t) |
| 0.6 | 129.8 | 47.9 | 204.3 | 301.7 | 3.1 | 22.7 | 12.4 | 19.4 | 10120.0 |

3.5.1 Análisis de imágenes

En esta parte se presentan dos tipos de imágenes, las realizadas mediante microscopio óptico (secciones delgadas y pulidas) y electrónico.

A. Imágenes con microscopio óptico

a.1 Secciones pulidas

El aumento de tamaño de las imágenes para esta parte del trabajo es de 20X, para todas las imágenes que se muestra.

Las imágenes obtenidas por este procedimiento nos indican la ocurrencia predominante de tonalidades diferenciadas, desde gris claro a unos tonos azules, los que indican la presencia del cobre como sulfuro y cuyos compuestos de origen artificial, tienen propiedades ópticas similares a los minerales como cuprita, covelita, digenita, calcosina, calcopirita, cobre nativo, por lo que su identificación se infiere a partir de estos minerales de propiedades ópticas ya conocidas; también debemos indicar la presencia de pirrotina, pirita y otras fases de hierro, como óxidos y sulfuros; estas observaciones nos indican la existencia de minerales relícticos, que son más evidentes en las observaciones con microscopía electrónica, en donde hallamos barita, como la más evidente de los minerales relícticos; se podrán hallar además partículas de zircón, identificada en la microscopia electrónica a partir de su composición.

Se debe mencionar que todas las imágenes tienen en común la presencia de cuarzo, el cual se presenta como material de color gris oscuro y débil reflectancia.

Observamos en la muestra, Fig. 3.03 una partícula brillante con bordes de una probable covelita, el cual se encuentra asociada a una masa gris clara y gris azulina, que presenta además inclusiones relicticas de cuarzo, el cuarzo se presenta como zonas oscuras.

Para la Fig. 3.04 vemos una masa matriz con tono gris claro y azulino con puntos brillantes y en el centro granos de cuarzo, partículas oscuras, con inclusiones brillantes.

En la Fig. 3.05 se hallan agregados masivos que van desde el tono gris claro a azulino, mineral brillante con gris azulino y ganga en bordes, en la Fig. 3.05 (*) pertenece a un grano pardo amarillento con poco brillo, dentro de precipitado más grande, con transparencia variable.

En la Fig. 3.06 se halla un precipitado gris claro con playa azul celeste, probable cuprita y pequeñas inclusiones de mineral brillante.

Para la Fig. 3.07 se evidencia agregados variados de color gris a gris azulino, la más llamativa es la partícula de ganga con cobre nativo, color salmón brillante, en proceso de descomposición, luego se observa granos de precipitado de diferentes tamaños y coloraciones; granos de cuarzo con incrustaciones brillantes y brillo diferenciado en la Fig. 3.08.

Agregado grande con pequeñas inclusiones brillantes y nidos de material negro trasparente a la luz es observado en la Fig. 3.09, en la Fig. 3.10 se encuentran granos de precipitado con tonos gris a azul, en diferentes tamaños, cerca al centro hay un tono azul, probable yarrowita.



Fig. 3.03 Partícula brillante con bordes de probable covelita (Relicto de mineral sulfurado brillante con bordes de covelita) en la periferia una masa metálica de mayor tamaño; el cuarzo está presente en zonas oscuras



Fig. 3.04 Masa matriz con tono gris claro y azulino, con partículas oscuras con puntos brillantes y granos de cuarzo en el centro



Fig. 3.05 En (*) se aprecia grano pardo amarillento con poco brillo, con transparencia variable en precipitado más grande; se observa además agregados masivos de tonos desde el gris claro a azulino



Fig. 3.06 Precipitado gris claro con playa azul celeste, probable cuprita y otros óxidos, se evidencia también pequeñas inclusiones de mineral brillante


Fig. 3.07 Partícula de ganga, con inclusiones de características similares al cobre nativo, color salmón brillante, en proceso de descomposición, el resto consiste de agregados variados de color gris a gris azulino



Fig. 3.08 Granos precipitados de diferentes tamaños y coloraciones, también se observa granos de cuarzo con incrustaciones brillantes y brillo diferenciado



Fig. 3.09 Agregado grande con inclusiones brillantes y nidos de material negro transparente a la luz



Fig. 3.10 Grano de precipitado con tonos gris a azul en diferentes tamaños, en la parte central se observa una tonalidad azul (Probable yarrowita)

a.2 Secciones delgadas

En la Fig. 3.11 existen partículas opacas de sulfuro de cobre, material oxidado de color rojizo, cuarzo y sílice, que se diferencia por los lados definidos del cuarzo a diferencia de la sílice, en la figura 3.12, se observa con mayor claridad las partículas de cuarzo y sílice y los opacos de sulfuro de cobre.



Fig. 3.11 Imágenes tomadas en nicoles cruzados



Fig. 3.12 Imágenes tomadas en nicoles paralelos

B. Imágenes con microscopio electrónico (SEM)

Es conveniente recalcar que los granos más brillantes son aquellos en cuya composición participan los elementos de mayor peso atómico. Las observaciones se realizaron con un equipo FEI Quanta 200. En la Fig. 3.13, se distingue tres puntos: (.A), (.B) y (.C), cuya composición se indica en las tablas N°25, N°26 y N°27; el punto (.A) corresponde a una partícula con importante cantidad de cobre y azufre, con contenidos de oro y plata, (.B) Partícula con contenidos de cobre, oro y plata mayores que (.A), lo que concuerda con su brillo ligeramente mayor; en ambos casos, la composición es similar a la de una covelita. El punto C presenta valores significativos de oxígeno (O), Si y Cu, con contenidos de Au y Ag (su composición apunta a una crisocola). En la Fig. 3.17 identificamos en (.D) a una partícula barita (Tabla N° 28), con marcado clivaje; en microscopía óptica este tipo de partícula se confunde con pirita. En (.E) identificamos una partícula de cuarzo (Tabla N° 29), con el bajo brillo característico de las gangas. Para la Fig. 3.20 se muestra en el punto (.F) un relicto de barita, completamente rodeado de sulfuros de cobre; los resultados, mostrados en la Tabla N°30, indican que la composición de la barita está fuertemente contaminada por Cu, Au, Ag, Fe y As, probablemente aportados por los compuestos artificiales que la rodean. En la Fig. 3.22, la composición del punto brillante (tabla N°31) indica una barita; también en este caso, la contaminación por Cu, Au y Ag es atribuible a la masa de sulfuros que la rodea; caso muy diferente al de la Fig. 3.17, donde observa un cristal de barita libre, lógicamente sin contenidos Au y bajo contenido de Ag y Cu.

En la Fig. 3.24, en donde se tiene una vista ampliada y se pueden apreciar una gran cantidad de partículas de sulfuro de cobre y gangas, se aprecia a las partículas, menores a 50 μ m aproximadamente, formando parte de estructuras mayores en tamaño, mientras que las mayores a 50 μ m aproximadamente, se encuentran libres, con sulfuros de cobre en los bordes, tonalidades grises, en algunos casos.



Fig. 3.13 Granos diferenciados en tamaño y tonos de grises, los más brillantes presentan mayor peso atómico y viceversa



Tabla N°25 Composición química (A) .A

| .A | | |
|-----------|---------------|--|
| Elemento | Contenido (%) | |
| Fe | 00.63 | |
| S | 35.16 | |
| Ag | 00.85 | |
| Cu | 63.05 | |
| Au | 00.31 | |
| Partícula | de sulfuro de | |

cobre, con plata y oro

Fig. 3.14 Espectro del punto (A)



Tabla N°26 Composición química (B)

| .В | | |
|----------|---------------|--|
| Elemento | Contenido (%) | |
| Fe | 01.52 | |
| S | 30.66 | |
| Ag | 01.23 | |
| Cu | 65.58 | |
| Au | 01.01 | |
| | | |

Sulfuro de cobre con cantidades de oro, plata y hierro

Fig. 3.15 Espectro del punto (B)



Fig. 3.16 Espectro del punto (C)



Fig. 3.17 Identificación de cuerpo opaco y brillante, en (.D) apreciamos una partícula libre de barita y en (.E) se aprecia de acuerdo a la composición un cuarzo, cuya falta de brillo concuerda con su bajo peso



Tabla N°28 Composición química (D)

| .D | | |
|----------|---------------|--|
| Elemento | Contenido (%) | |
| 0 | 27.46 | |
| S | 15.30 | |
| Ag | 00.18 | |
| Ba | 51.11 | |
| Cu | 05.95 | |
| Au | 00.00 | |

Partícula libre de sulfato de bario, con plata y cobre

Fig. 3.18 Espectro del punto (D)



Fig. 3.19 Espectro del punto (E)

Tabla N°29 Composición química (E)

| .E | |
|----------|----------------|
| Elemento | Contenido (%) |
| 0 | 47.85 |
| Si | 52.15 |
| O Si | 47.85 52.15 |

Partícula de cuarzo, formando parte de un sulfuro de cobre



Fig. 3.20 En (.F) se observa una partícula de sulfato de bario (Barita), la presencia de cobre, hierro, oro y plata se debe a que forma parte de la estructura de un sulfuro de cobre de mayor tamaño



Tabla N°30 Composición química (F)

| Elemento | Contenido (%) |
|----------|---------------|
| 0 | 23.51 |
| S | 16.86 |
| Ag | 00.42 |
| Ba | 45.64 |
| Fe | 00.63 |
| Cu | 10.94 |
| Au | 00.20 |
| As | 01.82 |
| | |

Partícula de sulfato de barrio, con oro, plata y cobre, y baja cantidad de arsénico

Fig. 3.21 Espectro del punto (F)



Fig. 3.22 Partícula con pequeña fisura, sulfato de bario formando parte de una estructura mayor de sulfuro de cobre, lo que explica la presencia de cobre, oro y plata como parte de la composición de esta partícula



Tabla N°31 Composición química (G)

| Elemento | Contenido (%) |
|----------|---------------|
| 0 | 27.19 |
| S | 14.96 |
| Ag | 00.68 |
| Ba | 46.63 |
| Cu | 09.42 |
| Au | 01.11 |

Partícula de sulfato de barrio con fisura, contiene oro, plata y cobre

Fig. 3.23 Espectro del punto G



Fig. 3.24 Vista ampliada de precipitado SART, en donde se aprecia partículas de gangas y sulfuros de cobre, libres. Las gangas, de acuerdo a lo observado, son principalmente partículas de cuarzo y sílice; se aprecia caramente que tales partículas están libres cuando son de tamaño mayores a 50 µm aproximadamente, y cuando son de menor tamaño, quedan atrapadas dentro de las masas de sulfuros.

CAPITULO 4

ANALIZADOR DE SULFUROS

4.1 Puesta en marcha de analizador de sulfuros

4.1.1 Antecedentes:

El equipo tiene la función de analizar sulfuro remanente en solución, con el objetivo de optimizar la precipitación de sulfuros metálicos en el área SART-GOLD MIILL; el punto de recepción de la muestra se encuentra ubicado entre el tanque de precipitación de sulfuros y el espesador de sulfuros en el área SART, es decir el filtro metálico de recolección de muestra se encuentra ubicado en el cajón de alimentación al espesador de sulfuros. El equipo analizador funciona en conjunto con los reactivos, software, bomba peristáltica y filtros. La muestra es bombeada desde el cajón de alimentación al espesador de sulfuros, filtrada en una primera etapa por un filtro metálico ubicado en al cajón de alimentación mismo, para luego ser filtrada nuevamente en otro filtro de polietileno ubicado junto a la bomba peristáltica. La solución clara pasa al equipo analizador, donde se realizarán las lecturas cromatográficas.

La muestra se combinará con Ac. Sulfúrico, en donde se desprenderá el H₂S gaseoso, para luego ser captado por la solución de carbonato de sodio para posteriormente darle la lectura cromatográfica. Debemos tener en cuenta que el sistema de muestreo es complementario al equipo analizador, es decir pertenece a otra empresa.



Fig. 4.01 Analizador de Sulfuros 821 COMPACT ONLINE IC.

El equipo fue adquirido en el 2008 y su ubicación está en el laboratorio de análisis de sulfuro entre el espesador de sulfuros y el tanque de ácido sulfúrico, el funcionamiento de este equipo se inició el 14 de abril de 2010. Iniciándose el funcionamiento del analizador con la limpieza del ambiente y ordenando los equipos del laboratorio, algunos de los cuales no están en funcionamiento debido a que no se han utilizado.

Posteriormente se enciende el equipo y se inicia la actividad dentro del laboratorio con la preparación de los estándares de calibración de 2, 5 y 10 ppm; iniciándose el encendido a las 3 pm y dejándose prendido hasta las 7 pm de la misma fecha, siendo el trabajo de la bomba peristáltica de 27.28 rpm.



Fig. 4.02 Punto de muestreo



Fig. 4.03 Laboratorio de análisis de sulfuros

4.1.2 Generalidades del equipo

Datos técnicos

| Marca del Equipo: | 821 COMPACT ONLINE IC |
|----------------------|-----------------------------------|
| Potencia | 60 HZ |
| Voltaje | 220/240 V |
| | |
| Hardware | Intel Pentium de grado industrial |
| | Monitor de 17 pulgadas. |
| | |
| Exportación de datos | CSV / ASCII |
| Ancho | 64.3 cm |
| Alto | 186 cm |
| Largo | 64.2 cm |
| Peso | 345 kg. |

4.1.3 Reactivos

El equipo analizador funciona con los siguientes reactivos:

| Solución aceptora de carbonato de sodio | 2mmol/L |
|--|----------|
| Solución alcalina de hidróxido de sodio (NaOH) | 1mmol /L |

| Solución ácida de Ac. Sulfúrico (H ₂ SO ₄) | 200mmol/L |
|---|---------------------|
| Solución de Ac. Sulfhídrico (H ₂ S) | 2, 5, 10 y 1000 ppm |

4.1.4 Software

El equipo cuenta con tres software de importancia en las lecturas y su conservación:

TIAMO

Este software se encarga de la dosificación de Ac. Sulfúrico (0.05ml) para lograr la reacción que será leída por el cromatógrafo además de la verificación de las líneas del equipo.

ICE NET

Programa encargado de almacenar todas lecturas cromatográficas acumulando una base de datos de gráficas y de lecturas.

ONLINE

En este software se hacen las gráficas y lecturas cromatográficas, determinando la concentración de H₂S remanente. Adicionalmente se harán las configuraciones y la calibración del equipo mediante este programa.

4.1.5 SISTEMA DE MUESTREO

Complementario al equipo, tiene como partes principales una bomba peristáltica y dos filtros; el filtrado primario se realiza desde el tanque de alimentación al espesador de sulfuros, el cual pasa a un segundo sistema de filtrado, filtro de polipropileno, adjunto a la bomba peristáltica.

Desde este punto se envía solución para el análisis de sulfuro mediante un tubing de plástico (1/4"), la solución se almacena en un recipiente de 50 ml donde está ubicado el capilar de ingreso de solución al equipo (puerto 1), ubicado en el depósito de solución de rechazo el cual almacena solución ya analizada.



Fig. 4.04 Tubing y brida



Fig. 4.05 Sistema primario de filtrado (Brida, tubo y filtro)



Fig. 4.06 Bomba peristáltica y filtro



Fig. 4.07 Recipiente de muestra, capilar de ingreso y depósito de rechazo

El equipo cuenta con dos filtros de diferentes características:

a. Filtro metálico: de acero inoxidable y textura porosa, responde a exigencias mecánicas y químicas severas, se encuentra en contacto con solución ácida proveniente del tanque de precipitación, sometido a

acción mecánica (Vibración por paso de solución) sobre el filtro y su tubería produciéndose con el tiempo fatiga mecánica de las partes.

 b. Filtro de cartucho: de textura suave y porosa, este es la segunda etapa del filtrado; la ubicación de este filtro esta adjunto a la bomba peristáltica.

4.1.6 Puertos de ingreso de solución

Son puntos enumerados en la parte externa del equipo por donde se bombea agua ultrex (puerto 6), solución estándar 2,5 y 10 ppm (puerto 2, 3 y 4 respectivamente) y muestra para análisis (puerto 1). Estos puertos son configurados desde la pantalla y mediante el software ONLINE IC, en la opción "edit cycle" (Editar ciclo). El ingreso de muestra y reactivos se realiza mediante capilares.



Fig. 4.08 Puertos de ingreso

4.1.7 Desgasificador

Esta parte es complementaria del equipo, como su mismo nombre lo dice tiene la función de evitar el ingreso de aire en forma de burbujas dentro de los capilares, recordemos que el análisis utiliza aproximadamente 100 uL de muestra, una burbuja a este volumen se considera una interferencia, siendo la consecuencia inmediata una lectura errónea.

El capilar de carbonato de sodio está conectado al desgasificador, debido a que es la solución aceptora se tiene que usar un volumen determinado y completo de este reactivo. Adicionalmente se conecta el capilar de ingreso de solución para análisis (puerto 1), ya que se necesita una lectura completa y confiable para nuestros análisis.



Fig. 4.09 Desgasificador y capilar de Carbonato de sodio

4.2 Fundamentos del analizador

4.2.1 Resumen

La determinación de sulfuro es llevado a cabo en el sistema 821 Compact Online IC, la muestra ingresa mediante una celda de difusión de gas, como paso de preparación y luego se mide con un detector UV. Con 2.0 mmol/L de carbonato de sodio fue usado como solución aceptora y la detección es llevado a cabo con 240nm.

4.2.2 Reactivos

| -Solución aceptora | 2.0 mmol/L | Carbonato de sodio |
|--------------------|--------------|-----------------------|
| -Acidificación | 100 mmol/L | Ácido sulfúrico |
| -Alcalinización | 1.0 mmol/L | Hidróxido de sodio |
| -Agua ultra pura | Resistividad | > 18 MOhm*cm (25 °C). |

4.2.3 Valor estándar

El sulfuro estándar de 1000 ppm, fue preparado a partir de sulfuro de sodio no hidratado (Sigma-Aldrich 431648). La pureza fue de 99.99%, 753 mg de Na₂S.9 H₂O (sulfuro de sodio nonahidratado) se disuelve y diluye en 100 ml con 1.0 mmol/L de hidróxido de sodio.

Estándares [ppm] en 1.0 mmol/L de hidróxido de sodio.

| Nivel | 1 | 2 | 3 |
|---------|---|---|----|
| Sulfuro | 2 | 5 | 10 |

4.2.4 Instrumentos y Accesorios

| 821 Compact Online | IC 2.821.0014 |
|---|----------------|
| 2500 Smartline UV Detector with optical | |
| Fibers (Knauer GmbH) | A5141 |
| Flow cell (Knauer GmbH) | A4074 |
| Set for Dosino control | 3.811.3280 |
| Dosino | 800 2.800.0010 |
| Dosing unit 2 mL | 6.3032.120 |
| Dialysis cell (gas diffusion cell) | 6.2729.100 |
| Durapore PVDF membrane, 0.22µm pore | |
| Size (Millipore) | GVHP04700 |
| Mixing coil | 6.2758.020 |
| T-piece with mixing coil | 6.2758.000 |
| Backpressure coil (100 cm) | 6.1831.100 |
| Pump tubing (white/white), sample | 6.1826.130 |
| Pump tubing (black/black), acceptor | 6.1826.180 |

En el siguiente gráfico se observa el funcionamiento interno del equipo para el ingreso de la muestra, tratamiento de la misma y lectura cromatográficas.



Fig. 4.10 Esquema de trabajo del Equipo analizador de sulfuros

En el sistema de control de la planta, DeltaV, se genera una conversión lineal de la lectura entregada por el equipo a ppm, para esto se ingresan tres puntos de calibración realizados con patrones de 2, 5 y 10 ppm.



Fig. 4.11 Esquema del Diagrama de control para el proceso

4.2.6 Principio de Trabajo

Usando una bomba peristáltica, la solución muestra es transferida a una celda para la difusión de gas. Usando una segunda bomba peristáltica, se colecta el H₂S en una solución aceptora de 2.0 mmol/L de carbonato de sodio, después de haber pasado por la celda de difusión gaseosa.

La muestra solución es transferida a una válvula tipo bucle de inyección conteniendo 100 uL. Los 100 uL son transferidos a una celda detectora y medida a 240 nm. La celda detectora esta conectada a un espectrómetro mediante una varilla de fibra de vidrio. Para reducir el consumo de solución de carbonato de sodio, el efluente de la celda detectora se usa como solución aceptora en la celda de difusión de gas.

4.2.7 Acidificación en línea

El estándar y la solución de muestra son automáticamente acidificadas usando 100 mmol/L H₂SO₄ en un ratio de 1/100. Al final 1 mmol/L de H₂SO₄ en la muestra hace segura la disposición de sulfuro justo antes de la celda de difusión de gas.

Cálculo

Se realiza una integración automática con IC Net2.3 software usando área de los picos.

4.2.8 Parámetros de operación

| Flujo de muestra | 1.4 mL/min |
|------------------------|--------------|
| Acidificación en línea | 0.014 mL/min |
| Flujo aceptor | 0.7 mL/min |
| Longitud de onda | 240nm |
| Bucle | 100uL |

Integración por defecto

Delay: 0.10 min

| Width: | | 2.00 sec |
|-------------|------------|----------|
| Broadening: | | 4.00 |
| Slope: | | 3.00 |
| Asymmetry: | | 1.50 |
| | | |
| Time event: | peak start | 0.20 min |

peak end 1.50 min

Resultados

El coeficiente de correlación de la calibración en el rango de 2 – 10 ppm fue de 0.99963.

| Tiempo de análisis | Objetivo (ppm) | Detectado (ppm) |
|--------------------|-------------------|--------------------|
| 19/03/2008; | | |
| 15:12:00 | 5.0 | 4.7 |
| 16:10:21 | 5.0 | 4.7 |
| 17:08:41 | 5.0 | 4.8 |
| 18:07:01 | 5.0 | 4.6 |
| 19:05:22 | 5.0 | 4.6 |
| 20:03:43 | 5.0 | 4.8 |
| 21:02:04 | 5.0 | 4.6 |
| Promedio sobre 6 | | |
| horas | | 4.7 |
| Precisión | | 2.1 |
| Recuperación | | 94 |

Tabla N°32 Test de precisión, estabilidad y recuperación

4.2.9 PREPARACIÓN DE ESTANDARES DE CALIBRACIÓN

Para la realización de esta operación se requiere el uso del siguiente EPP: Guantes de nitrilo, casco de protección, lentes de seguridad y máscara o respirador de media cara con cartuchos 3M6002. (Ver PST Preparación de reactivo, anexo1).

Ubicar una bolsa de NaHS (1 tonelada), recomendable abrir bolsa que se va usar en la preparación de batch de NaHS. Con ayuda de un cuchillo pico de loro u otro, abrir la parte superior de la bolsa y sacar la cantidad de cristales que se requiere (5g) y luego cerrarla, recordar que los cristales captan agua del ambiente rápidamente por lo que su recipiente tiene que estar herméticamente cerrado.



Fig. 4.12 Bolsa de NaHS (1 ton)



Fig. 4.13 Abriendo y almacenando



Fig. 4.14 Cristales de NaHS en envase hermético

Con los cristales almacenados se procede a pesar 0.5 g de cristales de NaHS en una balanza analítica y sobre una de reloj.

Los cristales se diluirán en 200 ml de solución de NaOH de 1 mmol/L de concentración.

Esto nos asegura una concentración de 1000 ppm de sulfuro. Nos basamos en el siguiente principio químico, se sabe que:

1NaHS \rightarrow 1NaOH + 1H₂S además 1H₂S \rightarrow 2H⁺+ 1S⁻²

1000 ppm = 1000mg/l = 1 g/L, entonces X molS⁻²= 1/32 = 0.03125 mol-g Por lo tanto masa (NaHS) = 0.03125 mol-g x 56 (Peso molecular) = 1.75 g Pero pureza de NaHS es de 70% → masa real de NaHS = 2.5 g.



Fig. 4.15 Pesando cristales de NaHS



Fig. 4.16 Hidróxido de sodio y Estándar de 1000 ppm H₂S.

La solución de 1000 ppm ya preparada servirá para la preparación de las diluciones de calibración, las concentraciones que se necesitan son de 2, 5 y 10 ppm de sulfuro de sodio, esto se logra con el siguiente principio matemático:

Es decir se quiere preparar un volumen de 50ml con una concentración de 2 ppm de H₂S a partir de 1000 ppm, usamos la fórmula 1:

 $v_1 = 0.1 \text{ ml}$

Es decir se necesita de 0.1 ml de 1000 ppm para prepara una solución de 50 ml de 2 ppm de concentración.

4.3 Interpretación de resultados

4.3.1 Lecturas cromatográficas

La muestra filtrada se combinará con Ac. Sulfúrico, en donde se desprenderá el sulfuro de hidrógeno gaseoso, para luego ser captado por la solución de carbonato de sodio (Sol. Aceptora) para posteriormente darle la lectura cromatográfica. La reacción de análisis se produce en la celda de detectora y las lecturas se visualizan en la pantalla del equipo.

El valor que se visualiza en pantalla es el área cromatográfica, el cual está relacionado con el valor de sulfuro en solución, de ahí la importancia de realizar los puntos de la curva de calibración a partir de los cuales se grafica la curva lineal concentración de sulfuro (ppm) vs área cromatográfica, de aqui se harán los cálculos de concentración de sulfuro.

Se prepara un estándar de 1000 ppm de H_2S , para luego mediante diluciones obtener un volumen de 50 ml de 2, 5 y 10 ppm; estos volúmenes se colocan en los puertos 2, 3 y 4 respectivamente, siendo el puerto 1 para la muestra y el puerto 6 para el agua (blanco).

Se enciende el equipo y empieza en el blanco pasando por cada estándar, puertos 2,3 y 4, y llegar al puerto 1 donde comenzará a leer muestra.

Se tiene los siguientes puntos de calibración presentados en la tabla N°33 en donde se correlaciona el área medida por el equipo (mV.min) y una determinada concentración de ion sulfuro conocida, dando una correlación lineal.

| Concentración | Área |
|---------------|----------------|
| (ppm) | cromatográfica |
| 0 | 0.0 |
| 2 | 0.43 |
| 5 | 0.81 |
| 10 | 1.65 |

Tabla N°33 Concentración de sulfuro vs área cromatográfica

De los puntos se deduce la curva para la determinación de la concentración de sulfuros a partir de las lecturas cromatográficas, la curva tiene por ecuación:

Cc S⁻²(ppm) = 6.0081 x Area y R²= 0.9936



Fig. 4.17 Curva de calibración



Fig. 4.18 Área Cromatográfica

Es decir que para un área de 0.62 le corresponde una concentración de 3.72 ppm de sulfuro remanente en solución.

4.3.2 Lazo de Control

Una vez comprobada la veracidad de las lecturas, se procede a realizar el respectivo lazo con el control room (cuarto de control), lugar desde el cual se monitorea los procesos en Gold Mill; con la finalidad de que el operador de guardia observe el exceso de sulfuro durante la precipitación SART. Este lazo de control permite la visualización del sulfuro en exceso en ppm, ya que se tiene la proporción entre el área cromatográfica y los ppm de ion sulfuro remanentes durante la precipitación.



Fig. 4.19 Over view de la etapa SART

Esto significa que el operador de control room pueden visualizar el exceso, modificando la dosificación de NaHS (L/min). El antiguo control de dosificación de NaHS está basado en las siguientes fórmulas:

$$NaHS = (NaHS_{Cu} + NaHS_{Ag}) \times F_{as}$$
 Ec. (36)

$$NaHS_{Cu} = \frac{Fr \times CC_{Cu} \times 0.001 \times R_{\underline{NaHS}}}{Pur_{\underline{NaHS}} \times 60 \times \rho_{\underline{sol}} \times \% NaHS} \times 100$$
 Ec. (37)

$$NaHS_{Ag} = \frac{Fr \times CC_{Ag} \times 0.001 \times R_{\underline{NaHS}}}{Pur_{NaHS} \times 60 \times \rho_{sol} \times \% NaHS} \times 100$$
 Ec. (38)

Tabla N° 34 términos de ecuación (38), (39) y (40)

| Término | Descripción |
|----------------------|---|
| Fr | Flujo de solución rica (m ³ /hr) |
| CC _{Cu} | Concentración de cobre |
| CC _{Ag} | Concentración de plata |
| R _{NaHS/Cu} | Ratio de NaHS/cobre |
| R _{NaHS/Ag} | Ratio de NaHS/plata |
| Pur _{NaHS} | Pureza de NaHS (72%) |
| ρ _{sol} | Densidad de solución (1.1 g/c.c.) |
| %NaHS | Peso total de NAHS/agua (6.7%) |
| Fas | Factor de aseguramiento |

4.3.3 Control de precipitación

Dada la ubicación del punto de muestreo, el tanque de alimentación al espesador de sulfuros o también a la salida del tanque de precipitación, al hacer las mediciones de la concentración de cobre en la muestra tomada para el analizador, se está controlando directamente la eficiencia de la reacción a la salida del tanque de precipitación.

Esto proporciona una idea real de cómo se viene sucediendo la precipitación de sulfuros metálicos, con NaHS y medio ácido. Tomando la concentración de cobre remanente como referencia, se puede decidir sobre la dosificación de NaHS al mismo tiempo se mide la eficiencia de la formación de sulfuros metálicos a la salida del reactor.

Se observa que el pH dentro del espesador de sulfuros es ligeramente mayor al medido dentro del tanque de precipitación, 4 a 4.5, lo cual producirá la redisolución de una parte del cobre precipitado, que no afecta significativamente el proceso de CIP en la planta de carbón de La Quinua. Los valores aceptables de cobre en la solución rica que ingresa a la planta no deben de exceder las 60 ppm de cobre en solución, además de contribuir al tratamiento de agua los valores mínimos de cobre en solución, entre otros metales.
0CAPITULO V ANÁLISIS DE DATOS

En esta parte del trabajo se analiza y compara la producción de planta SART en mayo 2010 sin equipo analizador, en contraste con la producción en los meses de junio a septiembre del 2010 donde se utilizó el analizador de exceso de azufre.

5.1 Eficiencia de Recuperación

Se observa en la Fig. 5.01 la eficiencia en la precipitación de cobre en relación con la cantidad de exceso ion sulfuro en el sistema, la más baja eficiencia (64%) corresponde al mes de mayo, mes en el que no operaba el equipo de medición de exceso, y es por ello que no se tiene lectura del exceso de sulfuro.

Se observa que un sobre exceso no es beneficioso para el proceso, determinándose las mejores eficiencias, 75% y 73%, para un exceso entre 0.3 y 1.83 ppm respectivamente.

Se aprecia claramente una tendencia inversa que indica que a mayor exceso de sulfuro, la eficiencia de recuperación es menor.



Fig. 5.01. Eficiencia de cobre (%) vs exceso de sulfuro (ppm)

En el caso de la plata representada en la Fig. 5.02 se tiene eficiencias mayores a 90%, es decir que el proceso favorece a la precipitación de plata.

Se halla la más bajas precipitación para el mes de mayo (92%) y la mayor eficiencia (97%) para un exceso de 1.83 ppm. Se aprecia también claramente la tendencia al igual que en el caso del cobre, que a menor exceso de sulfuro la eficiencia es mayor.



Fig. 5.02. Eficiencia de plata (%) vs exceso de sulfuro (ppm)

En las figuras 5.03 y 5.04 se corroboran los datos de eficiencia con la producción obtenida por día trabajado de cada mes, ya que los meses de mayor eficiencia se tuvo mayor producción.



Fig. 5.03. Eficiencia de cobre (%) vs producción de cobre por día (Ton).



Fig. 5.04. Eficiencia de plata (%) vs producción de plata por día (Ton)

5.2 Informe Económico

Finalmente para la empresa lo más interesante es el beneficio económico obtenido, después de haber realizado todas las pruebas anteriormente descritas, en las cuales se controla el exceso de sulfuro y su consecuencia en la concentración de cobre y plata, cabe mencionar que la plata precipita sin ningún inconveniente a diferencia del cobre que es sensible a los cambios en los parámetros de operación.

En la tabla N°35 se calcula el beneficio económico obtenido de haber controlado el exceso de sulfuro en el proceso y cuanto representa de mejora cada mes con respecto al mes de mayo donde no se tuvo un control del exceso de sulfuro, obteniendo un total para los cuatro meses de \$89,802.00 (ochenta y nueve mil ochocientos dos dólares americanos.

| | MAYO | JUNIO | JULIO | AGOST | SEPT | TOTAL |
|----------------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Eficiencia Cu | 64.34 | 75.55 | 71.74 | 70.96 | 73.41 | |
| Δ Efic Cu | 0.00 | 11.21 | 7.39 | 6.61 | 9.06 | |
| Prod Cu [Ton] | 38.06 | 39.18 | 37.61 | 53.14 | 27.55 | 195.54 |
| Δ Ef Cu x Prod [Ton] | | 4.39 | 2.78 | 3.51 | 2.50 | 13.18 |
| Benef \$3.09xLb | | 29913.00 | 18939.00 | 23936.00 | 17011.00 | 89802.00 |

Tabla N°35 Beneficio en Cobre

Tabla N°36 Beneficio en Plata

| | MAYO | JUNIO | JULIO | AGOST | SEPT | TOTAL |
|----------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Eficiencia Ag | 92.14 | 95.20 | 93.77 | 93.75 | 97.65 | |
| Δ Efic Ag | 0.00 | 3.06 | 1.63 | 1.61 | 5.51 | |
| Prod Ag [Ton] | 4.74 | 5.03 | 8.30 | 8.88 | 3.21 | 30.16 |
| Δ Ef Ag x Prod [Ton] | | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.18 | 0.61 |
| Beneficio \$23.06xOz | | 125189.00 | 110074.00 | 116314.00 | 143912.00 | 495491.00 |

En la tabla N°36 se realiza un cálculo similar al anterior pero esta vez con la producción de plata, obteniendo un total de \$ 495,491.00 (cuatrocientos noventa y cinco mil doscientos noventa y tres dólares americanos).

El beneficio total obtenido al mejorar la eficiencia sumando cobre y plata es de \$ 585,293.00 (quinientos ochentaicinco mil doscientos noventa y tres dólares americanos), considerando los precios internacionales del cobre y plata para el año 2010.

CAPITULO VI

CONTROLES AMBIENTALES Y SEGURIDAD INDUSTRIAL

- 6.1 Scrubber de gases y polvo.
- 6.1.1 Descripción del Scrubber
- a.- General

El sistema Scrubber utilizado en esta aplicación es un sistema lavador de gases y polvo compuesto por los elementos siguientes:

- Multiventuri
- Separador Ciclónico
- Torre de Relleno

- Estanque de Recirculación
- Bomba de Recirculación
- Filtro de Carbón Activado
- Ventilador Centrífugo
- Chimenea de descarga
- Circuito de cañerías y válvulas para Relleno, Purga y Adición de agua y soda.
- Instrumentos
- Sistema de Control



Fig. 6.01 Vista de elevación 1



Fig. 6.02 Vista de elevación 2



Fig. 6.03 Estanque de recirculación



Fig. 6.04 Torre de relleno

b.- Objetivo del Equipo

- Capturar gases tóxicos y polvos provenientes de los estanques y filtro prensa del área SART.
- Absorber los gases tóxicos contenidos en el aire y neutralizarlos con agua y soda.
- Evacuar solución de agua contaminada con polvo y gases hacia estanques adecuados.
- Absorber vahos de Mercurio en filtro de carbón activado.

c.- Funcionamiento

c.1 Funcionamiento de la Torre y su Relleno

La configuración de la torre se indica en la Fig. 6.04, en la parte inferior se ubica la entrada de aire contaminado, el cual ya ha pasado por el multiventuri húmedo, por lo tanto el particulado está embebido con agua y su masa aumentada, facilitando la posterior separación inercial.

La entrada es tangencial, por lo cual el aire se induce al interior generando un vórtice que hace que las partículas mas pesadas se proyecten hacia las paredes y decanten al estanque.

Las partículas más livianas y los gases se mantienen al centro del vórtice y suben por la torre debido a la succión del ventilador. En la parte superior de la torre se encuentra un surtidor de agua ya tratada con soda caustica a un pH 10 o superior, el cual mantiene una cortina de agua sobre el relleno. Por bajo del surtidor se sitúa el relleno de anillos Pall, los cuales transforman la pasada del aire en un laberinto, obligando el cambio de dirección continuo de las partículas de gas y aire, favoreciendo de este modo su contacto con agua y soda, la cual reacciona con los gases, transformándolos en productos inocuos (NaCN

y Na₂S y otros). El diámetro de la torre se diseña para una velocidad de aire moderada, entre 1.50 a 3.00 m/seg, existiendo de esta forma un tiempo de permanencia mayor de los gases en contacto con soda y una mejor neutralización de los mismos.

c.2 Funcionamiento de Purga y Control de pH

Para una buena comprensión del ciclo de Purga y tratamiento del agua de recirculación se debe entender el principio de funcionamiento del equipo, el cual se explica a continuación en forma gráfica por medio de la Fig. 6.05.



Fig. 6.05 Ciclos de Purga, Relleno y Adición

1) El estanque se llena con agua fresca hasta aproximadamente la mitad programando la Válvula de Relleno con un Timer.

2) El Sensor de pH indica el valor para el agua fresca, si es bajo, por ej 7, comanda apertura de Válvula de Adición de Soda hasta que el pH llegue al valor deseado, por ej 12.

3) Alcanzando el valor de pH deseado, se cierra la Válvula de Adición y el nivel del líquido en el estanque se encuentra a un nivel algo más alto.

4) Como resultado del proceso de neutralización o lavado de gases, el pH del agua baja (agua se enturbia), y al llegar al valor calibrado abre nuevamente la Válvula de Adición hasta llegar nuevamente al pH deseado.

5) El proceso se repite hasta que se alcanza el nivel alto, se abre la Válvula de Purga vaciando el estanque hasta el nivel bajo, luego abriendo la Válvula de Relleno y volviendo al punto 1.

6.1.2 Filosofía de Control

La filosofía de control del equipo se fundamenta en el manejo de las tres válvulas del circuito de agua y soda y se puede resumir como sigue:

 La bomba de recirculación y el ventilador deberán estar siempre funcionando. De esta forma los gases y polvo estarán ingresando al equipo, Fig. 6.06. 2) Los gases ya liberados del polvo por la acción del "Multiventuri" y el separador ciclónico pasan a continuación por una torre de relleno, donde absorben agua y soda cáustica, siendo disueltos y recirculados en parte para la reneutralización

3) Para la operación de purga, se comandará la apertura de la válvula de purga, hasta que el interruptor de nivel bajo sea actuado. Durante esta operación, el caudal siendo descargado se regula mediante una válvula manual tipo globo ubicada en la línea de purga, manteniendo siempre un caudal en paralelo hacia el lavador

4) Cuando el interruptor de nivel bajo es actuado, la Válvula de Relleno se abre para rellenar de agua el estanque dentro del equipo durante un cierto período de tiempo requerido para que el nivel quede a la mitad de la altura entre los límites alto y bajo. Luego la Válvula de relleno se cierra

5) La válvula de adición de soda se abre o se cierra comandada por el sensor de pH. Si el pH alcanza el valor 7, entonces la válvula se abre agregando soda cáustica al equipo y se cierra cuando el pH alcanza el valor 10

6) Como resultado de la adición de soda, el nivel dentro del equipo sube hasta alcanzar el interruptor de nivel alto y el ciclo de purga recomienza como indicado en el punto 3

7) El comando mostrará siempre un mensaje en pantalla indicando el ciclo de la operación sea "Purga", "Adición de Soda" o "Relleno"



Fig. 6.06 Scrubbert del área de preparación de NaHS y componentes

6.1.3 Sistema de Control

Los equipos asociados a este sistema scrubber están comandados desde un DCS (Sistema de control de distribución) en el cual se puede:

- Definir modalidad de operación del equipo (automático, manual, local)
- En modo automático, dar secuencia de partida y detención
- En modo manual dar comando en forma independiente a cada equipo

componente

- En modo local comandar cada equipo en forma individual
- Supervisar, controlar y mantener un histórico de la información proveniente de la instrumentación y de los estados de los equipos asociados a cada colector
- Ejecutar acciones en respuesta a señales de alarmas y mantener registros históricos de ellas

En general, el sistema lavador de gases y polvo, podrá ser operado en modo Automático o en modo Manual desde el DCS y eventualmente en modo Local mediante pulsador con retorno ubicado en cercanías del equipo. La modalidad de "OPERACION NORMAL" de los Colectores de Polvo, debe ser:

*En forma Automática, al estar en modo Automático, solo con un Partir del Sistema, todos los componentes se pondrán en funcionamiento automáticamente en forma secuencial, y al parar Sistema, todos los equipos se detendrán automáticamente en forma secuencial.

*El modo local debe ser utilizado durante las operaciones de mantenimiento de los equipos con el objeto de garantizar la seguridad de las personas ejecutando estas labores. Durante estas intervenciones, las personas deben asumir el control total sobre la partida y parada, empleando para ello candados de bloqueo en los interruptores generales.

a.- Instrumentación asociada al sistema

a.1 Sensores

- Manómetro para visualización de presión de agua de recirculación
- Interruptor e indicador visual de presión diferencial cuyas sondas se encuentran entre la entrada del venturi y la salida de la torre de relleno. Este interruptor es doble, permitiendo ajustar señales de alarma en situaciones de alta o baja presión diferencial
- Manómetro de Presión Diferencial cuyas sondas se encuentran entre la entrada y salida del filtro de carbón activado
- Interruptor de nivel alto y bajo de líquido en el estanque de recirculación
- Sensor de pH en el estanque de recirculación
- Analizador de H₂S ubicado a la salida de la chimenea

a.2 Alarmas y Acciones

Las alarmas que se presenten se desplegarán en el sistema supervisión y serán las siguientes:

• Alarma de baja presión diferencial en sistema scrubber, la cual indica falla en el suministro de agua al Multiventuri u otra anomalía en este sector. Esta alarma

es generada por el Interruptor de Presión Diferencial PDSH/L-3412205 mediante el interruptor de baja

 Alarma de Alta Presión Diferencial en Sistema Scrubber, la cual indica obstrucción al paso de aire, alarma generada por el mismo instrumento anterior mediante el interruptor de alta

• Alarma de bajo nivel de líquido en estanque de recirculación, cuando esta condición permanece por más de 15 segundos (ver Nota)

• Alarma H₂S alto

Nota: La alarma de bajo nivel de líquido debe detener los motores del sistema luego de 15 segundos de permanencia.

La fase de relleno es crítica y debe iniciarse de inmediato al ser actuado el interruptor de nivel bajo, caso contrario el nivel seguirá bajando y puede dañar la bomba de recirculación al entrar aire en la aspiración de la misma y trabajar en vacio.

Las alarmas de presión diferencial alta o baja no son tan críticas, ya que no ponen en peligro inmediato los componentes del equipo, por lo tanto la detención en este caso puede ajustarse a algunos minutos después de accionado el interruptor, dando tiempo al operador a investigar la causa.

b.- Condiciones de operación

b.1 Condiciones iniciales de partida:

- Asegurar el suministro de agua al estanque de recirculación.
- Nivel de líquido en el estanque de recirculación debe estar por sobre el 50%
- Ninguna condición de Falla (instrumentación o algún equipo)
- Parada de Emergencias, No accionadas.

b.2 Secuencia de partida normal:

Una vez con todas las condiciones iniciales de partida dadas, se puede ejecutar el comando Partir (modo automático) desde el DCS. Al dar el comando partir al sistema, se ejecuta la siguiente secuencia de partida:

- 1. Bomba de Recirculación.
- 2. 30 segundos después parte Ventilador Centrifugo.

b.3 Secuencia de parada normal:

Al ejecutar el comando Parar Sistema (modo automático) desde el DCS, se efectuará la siguiente secuencia de parada:

- 1. Parar Ventilador.
- 2. 30 segundos después para la Bomba de Recirculación.

b.4 Condiciones de Parada de Emergencia:

El sistema es detenido (bajo la secuencia de parada) en el momento en que se activa alguna alarma o falla dentro de los mencionados siguientes:

- Actuación manual del (los) botón(es) de Parada(s) de Emergencia.
- Falla de Ventilador (térmico trippeado)
- Falla de Bomba (térmico trippeado)
- Condición de Nivel Bajo de líquido durante un tiempo mayor a 15 segundos.
- Deshabilitación desde el DCS

c.- Señalizaciones

- Señalizaciones de Modos.
 - Modo de operación: Automático
 - Modo de operación: Manual
 - Modo de operación: Local.

6.1.4 MANTENIMIENTO

- 1) Sensores y transmisores de pH. Cada 30 días calibración o cambio
- 2) Sensor de H₂S. Cada 60 días calibración o cambio
- 3) Multiventuri. Limpieza de aspersor y sectores cada 60 días

4) torre y relleno anillos pall. Limpieza o cambio de anillos cada 3 meses, aspersor debe mantenerse libre de sedimentos o incrustaciones

5) Ventiladores. Verificación de vibraciones y consumo de corriente del motor cada 6 meses. Engrase de rodamientos motor cada mes. Limpieza de impulsor e interior de carcasa cada 6 meses. Verificación de bases antivibración cada 6 meses

6) Ductos. Verificación de empaquetaduras y juntas flexibles cada 6 meses,
eliminación de contaminaciones superficiales y posterior decapado.
Inspección de soportes cada 12 meses, cambio de gomas aislantes entre
soportes de acero carbono y ductos inoxidables en caso de deterioro

 Sellos de agua de estanques de recirculación. Limpieza y cambio de agua cada 6 meses

8) Venteos de estanques área SART y NaHS. Verificación mensual, limpieza. Monitoreo Permanente de gases en sus proximidades y también en Reboses que funcionan como venteos. En estos puntos debe existir siempre presión negativa

9) Bombas de recirculación. Inspección de rodamientos y su sistema de lubricación cada 30 días, cambio de sello mecánico cuando presente filtraciones, cambio de aceite y lavado de rodamientos una vez al año
10) Filtro de carbón activado. Limpiar Filtro y recambiar carbón activado cuando el Indicador de Presión Diferencial indique 4" de c.a. Capacidad total del filtro es de 0.165 m3 (3 sacos aprox)

Las características del carbón activado son:

pH : 9.78

Humedad: 3.80%

Absorción de Yodo: 937.86

Nº Abrasión: ASTM 95.35

6.2 Analizadores de gases

Dentro de la operación de Gold Mill se tienen equipos analizadores de gases cianhídricos (HCN) ubicados en el área de molienda, pre lixiviación,

lixiviación, CCD, reactivos y SART, la diferencia entre el área SART con las demás áreas es la presencia de analizadores de gases sulfhídricos (H₂S). Estos equipos tienen dos tipos de alarmas la visual que es una baliza o foco giratorio de color rojo y la sonora, la cual activa un sonido peculiar cuando la presencia de estos gases es evidente. Las alarmas se activan tanto para HCN como para H₂S siguiendo el siguiente tabla:

| Límite (ppm) | Especie | Nivel |
|--------------|---------|----------|
| 5ppm | HCN | alto |
| 10ppm | HCN | muy alto |
| 10ppm | H_2S | alto |
| 20ppm | H_2S | muy alto |

Tabla N°37 Niveles para gases

Cabe mencionar que la presencia de altos niveles es un indicativo de problemas en el proceso o posible fugas, por lo que se debe tener a la mano mascara para gases y evaluar la dirección del viento; cuando la alarma indica niveles muy altos, la evacuación es inmediata siguiendo rutas determinadas. Los analizadores usados en planta son de dos tipos:

Estáticos: aquellos de ubicación fija y estratégica, su ubicación está en referencia al lugar con alta probabilidad de escape de gases, además de ser visible y ubicable fácilmente.

Portátiles: estos son traslados por el personal cuando se desea monitorear áreas específicas (Espacios confinados) o estamos cerca de áreas con potenciales fugas de gas.

6.3 EPP (Equipo de Protección Personal) y PST (Procedimiento Estándar de trabajo)

Estos artículos tienen su uso de acuerdo a una tarea y área específica, vale decir que de acuerdo a lugar y acción a realizar se tendrá un EPP específico para minimizar los posibles impactos sobre el trabajador, además de estar seleccionados bajo la norma ANSI; el tipo de EPP esta especificado en el PST. Podemos mencionar que existen dos tipos de EPP:

-EPP básico: consta de casco, botas punta de acero, chaleco y lentes de seguridad.

-EPP específico: depende de la tarea a realizar y esta especificado de acuerdo al PST.

Los PST tiene su base en Manual de prevención de Perdidas, OIT (Organización Internacional de trabajo), Manual de respuesta a emergencia, Reglamento de Seguridad e Higiene Minera, DS 055-2010-EM y Manual de operaciones Gold Mill. Adicionalmente tenemos estándares de de Salud Ocupacional Exposición a Gas Cianhídrico como:

*OSHA: (USA) Límite de exposición permisible: 8 horas de trabajo en promedio 10 ppm

*Estándares ACGIH: Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno: 5 ppm

*NIOSH: Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional; límite de exposición 8 horas de trabajo promedio 4.7 ppm

*Valores Inmediatamente Peligrosos para la Salud: 25 ppm

Considerando como procedimiento y política general de seguridad al documento YGM-GN-001 se especifica lo siguiente:

6.3.1 Protección Personal

- Use casco, lentes de seguridad y botas con punta de acero según sea necesario.
- Use cinturón de seguridad cuando viaje en vehículos en todo momento.

- Use respirador cuando sea necesario.
- Use protección para los oídos cuando sea necesario.
- Use otro equipo de seguridad cuando sea necesario.
- Coma o fume sólo en las áreas designadas.

6.3.2 Procedimientos de emergencia

En el caso de incendio, emergencia o accidente, llame al número de emergencia de la compañía **(22222)**. Indique la naturaleza y ubicación de la situación. Todos los accidentes deben ser informados al departamento de seguridad después del incidente.

6.3.3 Reporte de emergencias

- Nombre, apellido, área y compañía del reportante.
- Ubicación del evento (punto de referencia).
- Descripción breve del accidente/incidente.
- El número de personas heridas y su condición.
- Derrames (cantidad, tipo).
- Incendio (tamaño, área, material)

- Daños al medio ambiente.
- Número telefónico del cual se comunica (Anexo, RPC, celular u otro equipo).

6.3.4 Reconocimiento de peligros

- Todas las señales de tráfico, protección contra incendios, peligro, advertencias y avisos de seguridad general deben ser respetados.
- Observe el tráfico del equipo móvil.
- Está prohibido el acceso a cualquier área no autorizada.
- Permanezca sólo en el área de trabajo designada.
- Manténgase libre del área de cargas colgantes.
- En cualquier momento que haya duda sobre los procedimientos correctos, solicite la aclaración del supervisor.
- No opere la maquinaria sin la debida autorización.
- Obedezca los límites de velocidad establecidos.

6.3.5 Ropa y equipo de protección

• Ropa de seguridad.

- Use ropa que sea cómoda, sin restricciones y apropiada para el área particular de trabajo.
- ✓ No use ropa suelta, como corbatas o mangas sueltas alrededor de la maquinaria en movimiento.
- Ropa y equipo especial.
 - Se requiere de ropa especial para protegerse contra peligros específicos relacionados con el manejo de ácidos, metales fundidos, químicos, calor, frío, etc.
 - Se determinará la ropa y Equipo especial requerido, y estos artículos serán conseguidos por el Supervisor con la ayuda del personal del departamento de seguridad.
 - ✓ Use la ropa y equipo especial según lo indique el supervisor.
- Guantes.
 - Los Supervisores son los responsables de determinar cuáles son los guantes adecuados para peligros como exposición potencial a químicos, calor o electricidad.
 - La compañía proporcionará los guantes adecuados, los mismos que deberán ser usados por los empleados según sea necesario.

6.3.6 Protección para la cabeza

• Se deben usar los cascos aprobados durante todo el tiempo que se trabaje en cualquier área de operación.

No se requiere de cascos en ciertas oficinas establecidas, salas de control, comedores, áreas metalúrgicas, de laboratorio, o baños. Los cascos no son obligatorios en vehículos ligeros, equipo pesado o vehículos de servicio con cabinas cerradas. Los cascos no son obligatorios mientras los trabajadores estén en camino o salgan del trabajo a menos que el jefe del departamento lo indique de otra forma.

- Los cascos deben mantenerse limpios, almacenados adecuadamente y deben ser inspeccionados por cada empleado de manera regular.
- Se deben usar sujetadores especiales del casco cuando se camine o trabaje en espesadores o tanques abiertos.
- Está prohibido perforar orificios en los cascos o pintarlos.
- Cascos no deben estar expuestos a calor excesivo de la radiación solar.
- Los empleados deben llevar consigo los cascos en todo momento.

6.3.7 Protección para los ojos y la cara

- Se debe usar la protección adecuada para los ojos en todo momento mientras se trabaja en la planta metalúrgica. La protección para la cara como caretas y/o casco de soldador debe usarse en todas las operaciones de soldado, molienda o desbarbado. Estas actividades incluyen, con fines enumerativos más no limitativos:
 - Perforación o desbarbado de mampostería, concreto, pintura o metal.
 - ✓ Extracción de dientes del cargador.
 - ✓ Molienda, pulido o limpieza con cepillo de alambre.
 - ✓ Transferencia o mezcla de químicos.
- Los lentes de seguridad deben usarse con anteojos protectores, caretas o caperuza de soldador.
- No se requiere de protección para los ojos y la cara en áreas de oficina designadas como comedores o baños a menos que se realice un trabajo que requiera su uso.
- No se recomiendan lentes de contacto mientras se está fuera de las áreas de oficina designadas y pueden estar restringidos a ciertas áreas industriales.

 Se permite el uso de lentes oscuros como protección para la vista sólo en exteriores. El uso de lentes oscuros en interiores disminuye la visibilidad y por lo tanto representa un peligro de seguridad potencial. Los empleados que trabajan en interiores deben usar lentes claros como protección para los ojos.

6.3.8 Protección respiratoria

- Los supervisores, apoyados por el personal del departamento de seguridad, determinarán la necesidad de respiradores.
- Los respiradores serán seleccionados en base al tipo y tiempo de la exposición potencial.
- El personal que debe usar los respiradores debe estar física y mentalmente preparado y deben estar afeitados salvo por modestos bigotes o patillas que no interfieran con el sello del respirador en el rostro.
- Todos los empleados que deben usar respiradores serán preparados para su uso por el Supervisor o el funcionario de seguridad. Los empleados deben estar capacitados para el uso y cuidado de los respiradores, además de estar entrenados.

6.3.9 Protección para los oídos

- Se requiere usar protectores para los oídos cuando los niveles de ruido exceden 85 dB.
- El personal del departamento de seguridad es responsable de realizar estudios e identificar todas las áreas en las que se requiere de protección para los oídos.
- Los Supervisores de área son responsables de asegurar que todas las áreas que requieren el uso de protectores para los oídos tengan avisos visiblemente colocados y que el personal use los protectores según sea necesario.
- El personal de seguridad y salud/higiene seleccionará y aprobará los protectores auditivos adecuados que serán usados por los empleados y se asegurará que haya protectores disponibles en almacén.
- Todo el personal potencialmente expuesto al ruido excesivo recibirá capacitación en relación con los peligros de exposición al ruido.

6.3.10 Protección para los pies

 Los zapatos protectores deben cumplir con las normas ANSI y las normas gubernamentales de EEUU/Canadá.

- Los zapatos deben contar con suelas sólidamente fabricadas con soporte, tracción y aditamento o taco adecuados.
- Los zapatos serán confeccionados de cuero o caucho para proporcionar la protección adecuada a los tobillos y la piel.
- La altura y forma de los zapatos deben ser moderadas de manera que proporcionen comodidad, protección adecuada y apoyo a los músculos, tendones y uniones.
- Los requisitos específicos con los que deben cumplir los zapatos se basan en la experiencia y peligros de trabajo en cada planta. Por ejemplo, un zapato de corte bajo con taco cuña puede ser usado en áreas como las salas de control, pero no sería aceptable para caminar en superficies emparrilladas.
- Están prohibidos los zapatos del tipo deportivo, tengan o no puntas de seguridad.
- Los Supervisores son responsables de controlar que todos los empleados usen los zapatos de protección adecuados y que los zapatos estén en buenas condiciones.
- Los Supervisores son responsables de determinar los requisitos para los zapatos de protección adecuados y de asegurarse de que sean proporcionados y usados según sea necesario.

 El personal del departamento de seguridad proporcionará las especificaciones para los zapatos de protección según sea necesario.

6.3.11 Salas eléctricas

- El departamento eléctrico es responsable del mantenimiento, integridad y cuidado semanal del equipo eléctrico e instalaciones dentro de la sala eléctrica. Sólo el personal eléctrico calificado realizará las reparaciones en los dispositivos de centros de control de motores (MCC).
- El acceso a las salas eléctricas/de motores está restringido sólo a personal autorizado. Una *persona autorizada* es aquella con la capacitación y experiencia adecuada que es asignada por la gerencia de la planta para realizar una tarea específica o estar en un lugar específico. El acceso de personal no autorizado será controlado mediante puertas aseguradas.
- Se colocarán los avisos de peligro adecuados en las entradas a las principales instalaciones eléctricas. Los interruptores dentro de compartimientos de metal, las subestaciones de las

unidades, los transformadores, u otro equipo similar deberá estar marcado con los avisos de precaución indicados. Los principales interruptores de energía deben estar identificados para indicar cuáles son las unidades que controlan. Las etiquetas deben ser legibles, durables y distintivas.

- Todas las salas eléctricas deben mantenerse limpias y en orden. Todas las puertas, placas de inspección y placas cobertores en el equipo eléctrico deben mantenerse en su lugar en todo momento durante las pruebas, instalación o reparaciones.
- Las salas eléctricas no deben usarse como instalaciones de taller, áreas de almacenamiento o comedores. Todas las salas eléctricas deberán tener avisos de "No fumar." Los materiales combustibles no deben estar almacenados en ninguna sala eléctrica ni se deben acumular a menos de 25 pies de una subestación eléctrica. Todos los planos de ingeniería deberán ser guardados apropiadamente en rejillas o archivos.
- Las plataformas aisladas, materiales aislantes u otros materiales no conductores de electricidad deben mantenerse

en su lugar en todos los paneles de control o interruptores de control de energía donde existe peligro de choque eléctrico.

- Se debe proporcionar iluminación adecuada para todos los espacios de trabajo alrededor del equipo eléctrico. Las fuentes de luz deberán estar dispuestas de forma tal que las personas que realizan las reparaciones o cambian los focos en el sistema de iluminación no corran peligro de estar expuestos a componentes o equipo activados.
- El espacio de trabajo debe cumplir con los códigos eléctricos aplicables cuando sea necesario el acceso a equipo eléctrico activado.

6.3.12 Escaleras, escaleras portátiles y pasillos

 Se deben respetar las normas gubernamentales para el diseño, construcción, y modificación de escaleras (incluyendo jaulas), escaleras de manos (incluyendo pasamanos) y pasillos (incluyendo barandales). Se deben de considerar el principio de los tres puntos, dos manos y un pie de apoyo o una mano y dos pies de apoyo.

- Los materiales, desechos, equipos, cordones eléctricos y mangueras no serán almacenados, ubicados o instalados dentro o encima de estas estructuras.
- Lave o barra las estructuras periódicamente para evitar la formación de suciedad o corrosión que pudiera causar tropiezo o resbalamiento. Se deben mantener tan secas como sea posible y libre de hielo, nieve o agua estancada cuando estén expuestas al clima.
- Realice las inspecciones de seguridad planificadas en las visitas a la planta para asegurarse que todos los pasamanos, barandales, emparrillados, etc., estén asegurados y en buenas condiciones de trabajo.
- Los Supervisores de área deben realizar inspecciones visuales semanales de las estructuras para determinar si se ha producido algún daño y para asegurarse que no haya desechos, materiales u otro equipo que bloquee alguna parte de esta estructura. Si se detecta daños, asegure inmediatamente las estructuras e informe a la gerencia de planta
CONCLUSIONES

- 1. Observando la mineralogía descrita para el stock Katya se entiende que las principales fuentes de cobre son covelita y enargita, la covelita provee cantidades variables de plata, la enargita aporta oro y plata, pero es la principal portadora de arsénico, razón por la cual su ingreso se controla actualmente mediante una adecuada mezcla de minerales provenientes de diversos stocks de la mina; la calcopirita es una mena de cobre de menor importancia ya que solo se presenta como finas diseminaciones dentro de esfalerita (Fig. 1.05).
- Los elementos portadores de hierro como las goethitas y limonitas (Fig. 1.26 y 1.28), proporcionan oro y plata, en cambio las piritas cantidades variables

de plata (Fig. 1.30), esto es importante observar ya que las piritas se encuentran de manera abundante.

- 3. Minerales como la barita, zircón, rutilo, entre otros, no son afectados durante la etapa de lixiviación, llegando a la etapa SART como relictos, según su tamaño lo permita, para partícula mayores a 50 µm las veremos libres y las menores formando parte de los agregados metálicos (Fig. 3.17 y Fig. 3.24).
- 4. La formación de los compuestos en el proceso SART, se da de manera artificial, en medio ácido, pH 4-4.5, y con el reactivo reductor NaHS, el cual proporciona un medio reductor, Eh<0; los compuestos de cobre, están presentes en forma de sulfuros de cobre, toda la gama de sulfuros de cobre, lo cual aprecia en la microscopía óptica por la variación de tonalidades que van desde el gris al azulino y en la microscopía electrónica revelan composiciones muy similares a la covelita con diferencias de brillo condicionadas a la mayor o menor presencia de oro y plata, esencialmente (ver tablas N°25, N°26 y N°27).</p>
- Concluimos que el oro ocurre asociado al precipitado de sulfuro de cobre (ver tablas N°25, N°26 y N°27 y Fig. 3.13), sea como ión integrante de la estructura

cristalina (reemplazando parte del Cu) o como inclusión ultramicroscópica de oro metálico; para dilucidar esta incógnita se requiere de investigaciones complementarias, muy avanzadas.

- 6. Las lecturas cromatográficas dependen tanto del software para la lectura, así como de los sistema de filtrado, teniendo en cuenta además la frescura de los reactivos y la limpieza de nuestros capilares; se observa que el margen adecuado de exceso de sulfuro va desde 1 ppm hasta 4 ppm.
- 7. El control automático explicado en la sección 4.3.2, "Lazo de control", donde se aplica la fórmula estequiométrica teórica, permite dosificar de forma controlada el NaHS, basado en las leyes medidas de cobre y plata, en partes por millón (ppm) y medida cada dos horas.
- 8. Un adecuado control en la dosificación de reactivo, disminuye la formación de gases sulfurados que pueden saturar el ambiente de trabajo en desmedro de la salud de los operadores y del medio ambiente. El proceso SART tiene como control de seguridad principal la presión de gas negativa dentro de sus tuberías, lo que impide emisiones hacia el medio ambiente, preservando la calidad del aire.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Arsenic Thermodynamic Data. Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment.

[2] Cusma G., Cornejo A., "Control de hidrosulfuro de sodio para mejorar la recuperación de cobre y plata". Perú, XV Congreso Latino Americano de control automático (CLCA-2012) PUCP.

[3] Farhang Hedjazi, Monhemius A. John, "Copper-gold ore processing with ion exchange and SART technology", Minerals Engineering 64 120–125; (2014)

[4] Lewis Alison E. "Review of metal sulphide precipitation". Hydrometallurgy 104; 222–234. 2010

[5] Lopez Daniel, "Mineral characterization of sixty-six Yanacocha sulfide stockpile samples to be processed at the gold Mill plant". EEUU City, Newmont. 2012.

[6] Moller Peter, "Accumulation of Gold on Natural Sulfides: The Electrochemical function of Arsenic in Nature", pp. 639-660. Metallogenesis of Selected Gold Deposits in Africa". Sc. Ed. Thomas Oberthur. Hannover 1994.

[7] Silva Oscar. "The drainage of heavy metals from waste mine as a indicator of sustainability of a mining project" World Forum of Universities of Resources on Sustainability (WFURS) Trondheim Norway on 12 and 13 November at NTNU Norwegian University.

Webgrafía

[8] http://www.mcgrawhill.es/bcv/guide/capitulo/8448157133.pdf

[9] http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470741122.app3/pdf