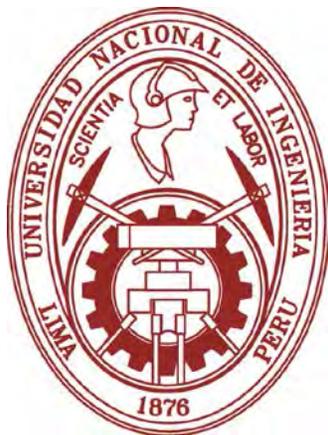


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA**



**“OPTIMIZACIÓN EN LA OPERACIÓN DE UNA PLANTA DE  
PRECIPITACIÓN DE ORO CON POLVO DE ZINC”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO METALURGISTA**

**ELABORADO POR**

**WILLIAM JOSE CARBAJAL MAMANCHURA**

**ASESOR**

**Ing. MARÍA FLOR SUÁREZ SÁNCHEZ**

**LIMA - PERÚ**

**2012**

## Resumen

Antes de iniciar con las pruebas se buscó determinar el tipo de polvo de zinc que permita reducir al mínimo el ratio de zinc, bajo un escenario de turbidez y concentración de oxígeno disuelto inferior a 1 NTU y 1 ppm respectivamente, para obtener una concentración global inferior a 0,014 ppm de oro en la solución barren.

Luego de mantener estas variables operativas estables (oxígeno disuelto y turbidez), se inició con la variación de la concentración de cianuro libre. La planta Merrill-Crowe opera bajo una concentración de 100 ppm de cianuro libre. Con el incremento focalizado de la concentración de cianuro libre se observa el efecto positivo de acelerar la cinética de precipitación de un filtro prensa cosechado a valores inferiores de 0,008 ppm de oro en la solución barren en cuestión de minutos. Además con la reducción de la concentración global de cianuro libre, no se logra incrementar la concentración de oro ( $< 0,014$  ppm) en la solución barren debido a que se reduce el efecto de la redisolución del precipitado en los filtros prensa.

Para disminuir el ratio de zinc en el proceso de cementación es importante reducir el efecto de la redisolución de tal manera que se requiera menor cantidad de zinc para la precipitación adicional del oro y la plata, adicionalmente se evalúa si existe la pasivación del zinc.

### Abstract

Before applying the tests, I considered necessary to determine what kind of zinc dust allows to minimize the ratio of zinc, under a scenario of turbidity and dissolved oxygen concentration below 1 NTU and 1 ppm (mg/l) respectively, in order to obtain an overall concentration below 0,014 ppm of gold in the barren solution.

After holding these operating variables stable (dissolved oxygen and turbidity), I began with the variation of the free cyanide concentration. Merrill-Crowe plant operates with a free cyanide concentration of 100 ppm. Given the focused increase of concentration of free cyanide, it is observed the positive effect of accelerating the kinetics of precipitation of a filter press harvested at values below 0,008 ppm of gold in the barren solution in a matter of minutes. In addition to reducing the overall concentration of free cyanide, It can not achieve to increase the concentration of gold (<0,014 ppm) in the barren solution because it reduces the redissolution effect of the precipitate on filter presses.

To decrease the ratio of zinc in the cementation process, it is important to reduce the stripping effect so that lesser amount of zinc is required for additional precipitation of gold and silver, furthermore, I evaluate whether or not the passivation of zinc is found.

### **Dedicatoria**

A mis padres Facundo y Patricia por todo su entusiasmo, dedicación y compromiso durante mi época de estudiante y la constante motivación para la realización de la presente tesis.

A mis amigos Marco, José Luis y Suly por la iniciativa, persistencia y motivación constante con el inicio y culminación de la presente tesis.

A mis colegas: Fidel Castro, Giler Mendoza, Luis Lazo y Alberto Huamani por el apoyo constante en la iniciación de las pruebas y en la motivación para la culminación del presente trabajo.

**ÍNDICE**

	Página
Prólogo	1
<b>CAPITULO I INTRODUCCION</b>	
<b>CAPITULO II ANTECEDENTES HISTORICOS</b>	
2.1 Historia	6
2.2 Operaciones a nivel mundial	7
2.2.1 África	7
2.2.2 América del norte	8
2.2.2.1 Canadá	8
2.2.2.2 Estados Unidos	8
2.2.2.3 México	8
2.2.3 América del Sur	9
2.2.4 Otros continentes	9
2.3 Avances del proceso de cementación con polvo de zinc	9
<b>CAPITULO III FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	
3.1 Reacción química	11
3.1.1 El comportamiento anódico del zinc en soluciones cianuradas	11
3.1.2 Reacciones catódicas	14
3.1.2.1 La reducción del oro	14
3.1.2.2 La reducción de otros metales	17
3.1.2.3 La reducción del agua y el oxígeno	17
3.2 La cinética de la reacción y factores que afectan la eficiencia	19
3.2.1 Concentración de oro	22
3.2.2 Concentración de cianuro	23

	Página
3.2.3 Concentración de Zinc	24
3.2.4 Tamaño de las partículas de zinc	26
3.2.5 Temperatura	27
3.2.6 Concentración de oxígeno disuelto	28
3.2.7 pH	30
3.2.8 Efecto de ciertos iones polivalentes de metales pesados	31
3.2.9 Efecto de otros iones en la solución	34
3.2.10 Clarificación de la solución preñada	35
3.2.11 Calidad del zinc	36
3.3 Aplicación	37
3.3.1 Alta proporción de plata / oro	37
3.3.2 Alto contenido de mercurio	38
3.3.3 Otras aplicaciones	39
3.4 El diagrama de flujo básico	39
3.5 Consideraciones sobre el proceso de cementación	40
3.5.1 Precipitación de soluciones frías de baja concentración de oro en solución	40
3.5.1.1 Preparación de la solución - clarificación	40
3.5.1.2 De-aeración	41
3.5.1.3 Precipitación	43
3.5.1.4 Filtración del precipitado	44
3.5.1.5 Manejo del precipitado y su tratamiento	45
3.5.1.6 Eficiencia de los procesos	46
3.6 Estudio del proceso Merrill-Crowe, solubilidad del zinc en soluciones cianuradas alcalinas	46
3.6.1 Consideraciones termodinámicas del sistema $Zn - CN^- - H_2O$	46
3.6.2 Resultados y discusión	48
3.6.2.1 La concentración de oxígeno disuelto	48

	Página
3.6.2.2 La concentración de cianuro	49
3.6.2.3 El efecto del pH	51
3.6.2.4 La concentración del plomo	53
3.6.2.5 Resumen y conclusiones	55
<b>CAPITULO IV PRUEBAS EXPERIMENTALES</b>	
4.1 Justificación	57
4.2 Objetivos	58
4.2.1 Objetivos generales	58
4.2.2 Objetivos específicos	58
4.3 Hipótesis	59
4.4 Planteamiento del problema	59
4.5 Línea base operacional de la planta Merrill-Crowe	60
4.5.1 Revisión de la concentración de los iones más influyentes en el proceso de cementación	60
4.5.2 Revisión del efecto de la concentración de cianuro libre sobre el ratio de zinc en el proceso de precipitación	65
4.6 Condiciones operativas antes de las pruebas	68
4.7 Reducción del ratio de zinc	68
4.7.1 Determinación de la pasivación del polvo de zinc	69
4.7.2 Pruebas industriales de aplicación de diversos productos de zinc	69
4.7.2.1 Pruebas industriales de aplicación del zinc tipo B	69
4.7.2.2 Pruebas industriales de aplicación del zinc tipo C	73
4.7.3 Determinación del consumo excesivo de polvo de zinc	78
4.7.3.1 Consumo de zinc incluyendo la reacción del agua	78
4.7.3.2 Consumo de zinc ideal	79
4.8 Pruebas industriales de reducción operativa de la concentración de cianuro libre	81
4.8.1 Antecedentes del efecto de redisolución en los filtros prensa	81

	Página
4.8.2 Pruebas de reducción de la concentración de cianuro libre operativo	82
4.8.2.1 Resultados e interpretación	83
4.9 Pruebas de reducción de la concentración de oro en la solución barren en menor tiempo para un filtro prensa recién cosechado	89
4.9.1 Datos históricos de ingreso a operación de filtros prensa	89
4.9.2 Procedimiento de pre-coteo de los filtros prensa	90
4.9.3 Descripción de ingreso de los filtros prensa	91
4.9.4 Resultados de variación de la concentración de cianuro libre	92
<b>CAPITULO V EVALUACIÓN ECONÓMICA</b>	
5.1 Condiciones finales de operación	96
5.1.1 Condiciones finales de operación en la planta Merrill–Crowe	96
5.1.2 Evaluación de pasivación del polvo de zinc	98
5.1.3 Concentración de cianuro WAD después de la reducción de cianuro libre	98
5.1.4 Concentración de oxígeno disuelto	100
5.2 Evaluación económica de la reducción operativa de la concentración de cianuro libre	100
<b>CONCLUSIONES</b>	103
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	106
<b>ANEXOS</b>	110

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
• Figura 3.1 Diagrama de equilibrio Potencial – pH para el Sistema Zn – CN <sup>-</sup> – H <sub>2</sub> O a 25 <sup>o</sup> C incluyendo el equilibrio entre el Oro, Cianuro y el Agua	13
• Figura 3.2 Diagrama log[CN <sup>-</sup> ] – pH para el sistema Zn – CN <sup>-</sup> – H <sub>2</sub> O a 25 <sup>o</sup> C	15
• Figura 3.3 Diagrama log[Zn] – pH para el sistema Zn – CN <sup>-</sup> – H <sub>2</sub> O a 25 <sup>o</sup> C	16
• Figura 3.4 Dominios de solubilidad e insolubilidad del Zn(II) en soluciones cianuradas a 25 °C	16
• Figura 3.5 Representación esquemática del mecanismo de precipitación del oro sobre el zinc	17
• Figura 3.6 Forma general de las curvas corriente – potencial para la precipitación del oro con el zinc	21
• Figura 3.7 El efecto de la concentración de oro sobre la velocidad de cementación	23
• Figura 3.8 Curvas simplificadas de corriente – potencial para investigaciones realizadas, utilizando electrodos rotatorios de zinc y oro	25
• Figura 3.9 Efecto de la concentración de cianuro sobre la velocidad de cementación (pH = 10,5)	26
• Figura 3.10 Efecto del cianuro de sodio sobre la cementación del oro a pH = 10,5 y rpm = 1000. ( C[0] = Concentración cuando t = 0, C[t] = concentración después de un tiempo t)	27
• Figura 3.11 Representación de la cinética de primer orden, mostrando la velocidad de remoción del oro de una solución cianurada por partículas	

	Página
suspendidas de zinc de varios tamaños. ( $C[0]$ = Concentración cuando $t = 0$ , $C[t]$ = concentración después de un tiempo $t$ .)	29
• Figura 3.12 Distribución típica de tamaños de polvo de zinc comerciales	29
• Figura 3.13 Representación de la reacción cinética de primer orden a diferentes temperaturas.	30
• Figura 3.14 Efecto del pH sobre la velocidad de cementación ( $[NaCN] = 0,01 M$ )	31
• Figura 3.15 Efecto de la adición de plomo sobre la cementación de oro a $10^{-3} M$ de cianuro de sodio	32
• Figura 3.16 Diagramas $E_h - pH$ para el sistema $Zn - CN^- - H_2O$ a tres concentraciones de cianuro de sodio, $[Zn(II)] = 1,5 \times 10^{-4} M$ (10 mg/l), $25^\circ C$ ; (a) 0,1 g/l, (b) 0,3 g/l, (c) 0,5 g/l	47
• Figura 3.17 Efecto de la concentración inicial de oxígeno disuelto sobre la solubilidad del zinc; pH 10,9, 0,1 g/l de NaCN, $22^\circ C$	49
• Figura 3.18 Efecto de la concentración de cianuro sobre la solubilidad del zinc, pH 10,5, 0,5 mg/l $O_2$ y $22^\circ C$	50
• Figura 3.19 El análisis de regresión del consumo de cianuro de sodio sobre la eficiencia del zinc	51
• Figura 3.20 Efecto del pH sobre la solubilidad del zinc, 0,5 mg/l $O_2$ , $22^\circ C$	52
• Figura 3.21 Diagrama $E_h - pH$ para el sistema $Zn - Pb - CN^- - H_2O$ ; 0,1 g/l de NaCN, $[Zn(II)] = 1,5 \times 10^{-4} M$ , 10 mg/l de $Pb(NO_3)_2$	54
• Figura 3.22 Efecto de la adición de sal de plomo sobre la solubilidad del zinc, 0,5 mg/l $O_2$ , pH 10,9, $22^\circ C$	55
• Figura 4.1 Variación de la concentración mensual del ión calcio en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	60
• Figura 4.2 Variación de la concentración mensual del ión cobre en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	61

	Página
• Figura 4.3 Variación de la concentración mensual del ión sodio en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	61
• Figura 4.4 Variación de la concentración mensual del ión hierro en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	62
• Figura 4.5 Variación de la concentración mensual del ión níquel en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	62
• Figura 4.6 Variación de la concentración mensual del ión plomo en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	63
• Figura 4.7 Variación de la concentración mensual del ión zinc en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	63
• Figura 4.8 Variación de la concentración mensual del ión plata en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	64
• Figura 4.9 Variación de la concentración mensual del ión mercurio en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011	64
• Figura 4.10 Variación del ratio de zinc mensual con respecto a la concentración de cianuro libre promedio mensual durante los meses del año 2010 y 2011	65
• Figura 4.11 Variación de la concentración mensual de cianuro libre promedio versus la concentración mensual de oro en la solución barren durante los meses del año 2010 y 2011	66
• Figura 4.12 Variación del ratio de zinc mensual con respecto al flujo promedio por guardia mensual durante los meses del año 2010 y 2011	66
• Figura 4.13 Variación de la concentración de los metales más influyentes en el proceso de cementación y su efecto sobre la variación del ratio de zinc, datos promedios mensuales durante los meses del año 2010 y 2011	67

	Página
• Figura 4.14 Variación de la concentración de oro en la solución preñada (Azul-derecha) y en la solución barren (Roja-Izquierda) durante los meses del año 2010 y 2011	67
• Figura 4.15 Variación del ratio de zinc en el tiempo bajo la variación de diferentes parámetros operativos durante el primer día	71
• Figura 4.16 Variación del ratio de zinc con el producto tipo B bajo la variación de los diferentes parámetros operativos durante los días 11 y 12 de Agosto del año 2010	72
• Figura 4.17 Variación del ratio de zinc con el producto tipo A bajo la variación de los diferentes parámetros operativos para el día 13-04-2012	75
• Figura 4.18 Variación de la concentración de zinc disuelto por la variación del ratio de zinc para el día 13-04-2012	76
• Figura 4.19 Variación de la concentración de zinc disuelto versus el ratio para el zinc tipo C	77
• Figura 4.20 Variación de la concentración de oro en solución barren bajo diferentes ratios de zinc para el producto tipo C	78
• Figura 4.21 Efecto de la reducción operativa de la concentración de cianuro libre sobre la concentración de oro en la solución barren global para el primer día	85
• Figura 4.22 Variación de la concentración de oro en la solución barren por filtro prensa a diferentes concentraciones de cianuro libre operativa para el segundo día de reducción	86
• Figura 4.23 Variación de la concentración de oro en la solución barren por filtro prensa a diferentes concentraciones de cianuro libre operativa para el tercer día de reducción	86
• Figura 4.24 Reducción de la concentración de oro en la solución preñada ingresante a cada filtro prensa mediante la reducción operativa de la	

	Página
concentración de cianuro libre para el tercer día de reducción	87
• Figura 4.25 Reducción de la concentración de plata en la solución preñada ingresante a cada filtro prensa mediante la reducción operativa de la concentración de cianuro libre para el tercer día de reducción	88
• Figura 4.26 Reducción de la concentración de oro en la solución barren de un filtro prensa recién cosechado en función del tiempo para las condiciones operativas de los meses de Julio – Agosto del año 2009	90
• Figura 4.27 Variación de la concentración de oro en la solución barren para un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado hasta obtener un valor de 0,01 ppm	92
• Figura 4.28 Variación de la concentración de cianuro libre en la solución barren sobre un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado	93
• Figura 4.29 Variación del pH en la solución barren sobre un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado	93
• Figura 4.30 Variación del ratio operativo del zinc después del ingreso a operación de un filtro prensa recién cosechado en función del tiempo	94
• Figura 5.1 Variación de la concentración operativa de cianuro libre en la planta Merrill-Crowe durante el presente año	96
• Figura 5.2 Representación actual del diagrama de flujo después de realizar las instalaciones respectivas después de la aplicación de reducción de cianuro libre	97
• Figura 5.3 Representación gráfica de los valores de cianuro libre y WAD del proceso destrucción de cianuro durante el año 2011 antes y después de la reducción de cianuro libre	99

	Página
• Figura 5.4 Representación gráfica de los valores de cianuro WAD del proceso destrucción de cianuro durante el año 2012 con la aplicación de la reducción operativa de cianuro libre	99
• Figura 5.5 Variación de la concentración de oxígeno disuelto de la solución preñada durante los años 2010, 2011 y 2012	100
• Figura 5.6 Representación gráfica de la variación del costo unitario por tratamiento de 1,0 m <sup>3</sup> de solución barren en la planta de destrucción de cianuro, antes y después de la reducción de la concentración de cianuro libre	101

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
• Tabla 3.1 Potenciales de equilibrio para la reducción de iones cianurados de diversos metales, (Concentración del ion metálico = $10^{-4}$ mol. dm <sup>-3</sup> , concentración de cianuro libre = 0,04 mol. dm <sup>-3</sup> , 0,2% NaCN)	20
• Tabla 3.2 Efecto de varias especies iónicas sobre la eficiencia de precipitación con zinc para soluciones cianuradas y diluidas de oro ( $10^{-4} - 10^{-5}$ M Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	35
• Tabla 3.3 Reproducibilidad experimental	49
• Tabla 4.1 Resultados del porcentaje en peso de algunos metales contenidos en el precipitado colectado de los 4 filtros prensa	69
• Tabla 4.2 Características técnicas de los tres productos a prueba de zinc	70
• Tabla 4.3 Descripción de variables operativas principales de la reducción del ratio de zinc	71
• Tabla 4.4 Leyes promedio de oro por guardia determinadas por el método Chiddey	71
• Tabla 4.5 Descripción de variables principales de la reducción del ratio de zinc para el segundo y tercer día	72
• Tabla 4.6 Leyes promedio de oro por guardia determinado por el método Chiddey para el segundo y tercer día	73
• Tabla 4.7 Descripción de variables operativas principales de la reducción del ratio de zinc para el primer día	74
• Tabla 4.8 Valores de la variación del ratio de zinc con respecto a la concentración de zinc disuelto	74

	Página
• Tabla 4.9 Descripción de variables operativas principales de la reducción del ratio de zinc para el segundo día	77
• Tabla 4.10 Valores de la variación del ratio de zinc con respecto a la concentración de zinc disuelto	77
• Tabla 4.11 Descripción de la generación de zinc disuelto producto de la precipitación del oro, plata y mercurio incluyendo la reacción de precipitación del agua	79
• Tabla 4.12 Descripción de la generación de zinc disuelto producto de la precipitación del oro, plata y mercurio sin incluir la reacción de precipitación del agua	79
• Tabla 4.13 Monitoreo de la solución preñada por filtro prensa individual, realizado en el ingreso a cada filtro prensa	82
• Tabla 4.14 Datos del efecto de reducción de la concentración operativa de cianuro libre sobre la concentración de oro en la solución barren para el primer día	84
• Tabla 4.15 Datos del efecto de reducción de la concentración operativa de cianuro libre sobre el pH en la solución barren para el segundo y tercer día	84
• Tabla 4.16 Variación de la concentración de oro en la solución barren en función del tiempo para el segundo día de reducción	84
• Tabla 4.17 Variación de la concentración de oro en la solución barren en función del tiempo para el tercer día de reducción	85
• Tabla 4.18 Variación de la concentración de oro en la solución preñada de cada filtro prensa por la variación operativa de la concentración de cianuro libre	85
• Tabla 4.19 Variación de la concentración de plata en la solución preñada de cada filtro prensa por la variación operativa de la concentración de	

	Página
cianuro libre	87
• Tabla 5.1 Descripción de metales en el precipitado del mes de Abril del año 2011	98
• Tabla 5.2 Flujo de caja real por mes, con los indicadores VAN a diferentes tasas anuales y la TIR	101

## PRÓLOGO

A continuación se describirá el trabajo de investigación realizado en la operación de una planta de precipitación de oro con polvo de zinc (Proceso Merrill-Crowe), bajo un escenario de variables operativas estables como la turbidez y la concentración de oxígeno disuelto. Se evalúa la variación de la concentración de cianuro libre sobre la cinética de precipitación del oro en un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado de tal manera que permita maximizar el flujo total de operación. Así también la reducción de la concentración de cianuro libre a un valor mínimo de operación en la planta, provocando la reducción de los costos variables de los diferentes reactivos utilizados en el proceso Merrill-Crowe y en la planta de destrucción de cianuro. Finalmente se evalúa la disminución del ratio de zinc mediante la aplicación industrial de polvo de zinc extrafino de diferentes características.

En el segundo capítulo, se detallan los antecedentes históricos del proceso de cementación con polvo de zinc, desde que se inició con el uso de virutas de zinc hasta la actualidad con el uso del polvo de zinc extrafino. Además donde se encuentran ubicadas las operaciones actuales con el uso del proceso de cementación en el mundo y finalmente se detallan los avances logrados hasta la actualidad en el proceso de cementación.

En el tercer capítulo, se describe el fundamento teórico, que va desde reacciones químicas anódicas y catódicas del proceso de cementación, seguido de los factores que afectan la cinética de la reacción como la concentración de cianuro libre, concentración de oro en solución rica (solución preñada), temperatura, tamaño de la partícula de zinc, oxígeno disuelto y pH, además de las condiciones adecuadas para tener una eficiente

precipitación y finalmente se presenta un trabajo de investigación acerca del efecto de la concentración de cianuro libre sobre la solubilidad del zinc.

En el cuarto capítulo, se presenta la justificación, objetivos e hipótesis del presente trabajo y todas las pruebas realizadas en la operación misma de la planta Merrill-Crowe, desde la utilización de polvo de zinc de diferentes características para reducir el ratio, la evaluación de pasivación, la reducción operativa de la concentración de cianuro libre para la precipitación en la planta y finalmente las pruebas de variación de la concentración de cianuro libre focalizado hacia un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado. En todos los casos se observa el efecto directo positivo o negativo sobre la concentración de oro en la solución barren y en la reducción del ratio de zinc.

En el quinto capítulo, se muestran los parámetros finales de operación de la planta Merrill-Crowe y la reducción de la concentración de cianuro WAD que ingresa a la planta de destrucción de cianuro después de efectuar la reducción operativa de cianuro libre. Una parte muy importante de la presente tesis es la evaluación económica donde se podrá apreciar el cálculo del VAN y la TIR por un periodo de 13 meses, mostrando el ahorro principalmente en los consumos de reactivos como metabisulfito de sodio, cal hidratada y en menor proporción en cianuro de sodio y polvo de zinc. Finalmente se mostrará las nuevas condiciones operativas que se tiene en la planta con las respectivas instalaciones realizadas.

## **CAPITULO I INTRODUCCIÓN**

El presente trabajo se realizó directamente en la operación de la planta Merrill-Crowe, perteneciente a una unidad minera aurífera ubicada en la parte norte del Perú, cuya capacidad de tratamiento promedio es de 2200 m<sup>3</sup>/h, la descripción de las instalaciones y parámetros operativos se encuentran en el Anexo 3.

Durante el año, en época de lluvias se provoca la variación de la turbidez que ingresa a planta con valores hasta 20 NTU, generando la inestabilidad de la concentración de oro en la solución barren superando la concentración de 0,014 ppm debido a que no se produce la reacción electroquímica con facilidad, pero durante el periodo de prueba la turbidez de la solución que ingreso a planta fue menor a 1 NTU.

Además se tienen oscilaciones poco frecuentes de la concentración de oxígeno disuelto durante todo el año por diversos factores, esta variación provoca rápidamente el incremento de la concentración de oro en la solución barren, mantener estable esta variable es muy importante, por lo tanto se recomienda mantener valores entre 0,3 – 0,5 ppm de oxígeno disuelto.

Antes de iniciar con las pruebas, el presente trabajo nació tratando de resolver varias interrogantes ¿Por qué se consume tanto zinc, llegando hasta un 500% en exceso?, ¿Se encontrará pasivado el zinc en los filtros prensa?, ¿Se puede llegar a una concentración de 70 ppm de cianuro libre operativa en planta, sin superar una concentración 0,014 ppm de oro en la solución barren?, ¿Se puede disminuir la concentración de oro en la solución barren a 0,014 ppm en menos de una hora, para un filtro prensa cosechado que ingresa a

operación?. Como se comprenderá el presente trabajo nació con la intención de reducir el ratio de zinc y la concentración operativa de cianuro libre en la planta Merrill-Crowe bajo condiciones normales de operación y mantener más estable la concentración de cianuro WAD hacia la planta de destrucción de cianuro.

Se realizaron pruebas con polvo de zinc de diferentes características para determinar cuál es el producto que permita reducir el ratio de zinc a un valor mínimo sin superar 0,014 ppm de oro en la solución barren de los filtros prensa.

Se presentaron problemas después del ingreso a operación de un filtro prensa recién cosechado debido a que la concentración de oro en la solución barren tardaba varias horas en llegar a una valor de 0,014 ppm. Después de la cosecha, los filtros prensa ingresan a operación pero el valor de la concentración de oro en la solución barren fue en promedio 0,06 ppm por el filtro prensa cosechado y tomaba de 5 a 7 horas obtener un valor global de 0,014 ppm de oro en la solución barren, durante este periodo de influencia negativa sobre la concentración de oro en la solución barren provocó la reducción del flujo en el filtro prensa cosechado con el objetivo de no incrementar la concentración global de oro en la solución barren. Por este motivo, revisando la bibliografía [7] se obtiene que el incremento de la concentración de cianuro libre favorece la cinética y por tal motivo se reduciría la concentración de oro al valor mínimo en menos de una hora por lo tanto se probó incrementar la concentración de cianuro libre a más de 100 ppm y ver su efecto sobre la cinética y concentración de oro en la solución barren de un filtro prensa cosechado hasta llegar a un valor de 0,014 ppm de oro y así poder maximizar el flujo por la planta en menor tiempo, los demás filtros prensa trabajan a la mínima concentración operativa de cianuro libre, es necesario mencionar que no se da la redisolución del oro porque recién se está acumulando precipitado entre las placas del filtro prensa.

La planta Merrill-Crowe opera bajo una concentración constante de 100 ppm de cianuro libre. El presente trabajo de investigación busca mostrar el efecto de la variación de la

concentración de cianuro libre sobre el proceso de cementación de los filtros prensa bajo 2 escenarios. El incremento de la concentración de cianuro libre focalizado a un filtro prensa después de ser cosechado con el objetivo de reducir la concentración de oro en la solución barren a 0,014 ppm en el menor tiempo posible. La reducción de la concentración operativa de cianuro libre en la planta sin superar 0,014 ppm de oro en la solución barren bajo un ratio de zinc constante. Ambas pruebas se realizaron bajo una turbidez inferior a 1 NTU y 1 ppm de oxígeno disuelto.

Se menciona el efecto negativo del incremento de la concentración de cianuro libre operacional sobre la redisolución del oro en los filtros prensa "The Chemistry of Gold Extraction" [15], por lo tanto hay una posibilidad de reducir la concentración de cianuro libre operativa si se demuestra este efecto pero no se tienen datos acerca del efecto positivo o negativo de esta reducción sobre la redisolución del precipitado en una planta Merrill-Crowe.

Para la implementación de la oportunidad de mejora se realizó la compra adicional de 3 bombas peristálticas para brindar concentración de cianuro libre diferenciado a los filtros prensa y al punto de dosificación normal (Solución preñada no clarificada), además se realizó la instalación de tuberías de acero inoxidable para la dosificación directa de solución concentrada de cianuro a cada filtro prensa.

El valor máximo operativo en la planta Merrill-Crowe sobre la concentración de oro en la solución barren es de 0,014 ppm.

## **CAPITULO II ANTECEDENTES HISTÓRICOS**

### **2.1 Historia**

El uso del proceso de cementación con polvo de zinc para la recuperación del oro, fue primero patentado en Gran Bretaña por J. Arthur y los doctores R. y W. Forrest en el año 1888. Las aplicaciones iniciales fueron en la mina Crown en Nueva Zelanda y Robinson Deep en Sudáfrica. Pronto se convirtió en una fase principal para la recuperación del oro y una parte integral para el proceso de cianuración. La primera aplicación en Estados Unidos fue por C.W. Merrill en la mina Homestake, Dakota del Sur.

La cementación con zinc fue inicialmente realizada en cajas llenas con virutas atadas de zinc. La solución con oro fue filtrada a través de filtros de arena para remover los sólidos suspendidos. Luego las virutas de zinc fueron recubiertas, esencialmente pasivadas con hidróxidos insolubles de zinc, por lo cual el consumo de zinc era alto. Para aliviar este efecto, se realizaron tres mejoras importantes:

- La primera, fue el uso de una sal de plomo; esto fue mejorado por sumergir los grupos de virutas en acetato de plomo.
- La segunda, fue la sustitución por el polvo de zinc en lugar del uso de virutas de zinc (C.W. Merrill).
- La tercera, fue la introducción de la de-aeración de la solución a través del uso de una torre de vacío (T.B. Crowe).

Estos tres cambios se iniciaron en los años 20, desde entonces los principales avances para el proceso Merrill-Crowe han sido relacionados a los equipos. Con el inicio de un pequeño cambio con la introducción de Filtros Stellar, han simplificado la operación, reduciendo los costos de operación e incremento en el tamaño de las plantas.

El uso del proceso básico ha sido expandido para incluir la recuperación del oro proveniente de la elución del carbón y soluciones originadas de una lixiviación intensiva.

## **2.2 Operaciones a nivel mundial**

El proceso de cementación con polvo de zinc Merrill-Crowe se ha aplicado en todo el mundo en un gran número de operaciones, tanto grandes como pequeñas. Las principales áreas geográficas donde se ha encontrado a gran escala son las siguientes.

### **2.2.1 África**

La industria sudafricana de oro experimentó una gran expansión durante el siglo 19 y gran parte del siglo 20. Hasta antes de la década de 1980 la mayoría de estas plantas utilizaban el proceso Merrill-Crowe. Una de las últimas plantas Merrill-Crowe se construyó en la mina de Anglo American Elandsrand. Se utilizó un filtro de tambor rotativo para la filtración, un clarificador tipo Hopper (con forma de tolva) y la cementación con zinc en filtros tipo vela. El caudal típico en las operaciones de Sudáfrica eran alrededor de 400 m<sup>3</sup>/h, aunque algunas se han diseñado de hasta 850 m<sup>3</sup>/h. El precipitado era filtrado y secado en un filtro rotatorio que usa pre-capa, luego el precipitado filtrado era calcinado durante la noche mediante una correa continua de calcinación. Un número de nuevas plantas CIP (Carbón en pulpa), como President Brand todavía utilizan la precipitación de zinc para la recuperación de oro de la elución, así como también de las soluciones procedentes de la lixiviación intensiva.

En África, el proceso Merrill-Crowe está representado por Ashanti en Ghana y numerosas operaciones más pequeñas.

## **2.2.2 América del norte**

### **2.2.2.1 Canadá**

Un gran número de las plantas de procesamiento de oro, se construyeron a mediados del siglo 20 en las áreas de Kirkland Lake, Timmins, Val d'Or y Red Lakes, todas estas usaron el proceso de cementación con zinc. En British Columbia, la cementación con polvo de zinc es representada por la mina Níckel Plate, se construyó a mediados de los ochenta con un diseño desarrollado algunos años antes. Esta operación se caracterizó por altos valores de cobre soluble.

### **2.2.2.2 Estados Unidos**

Las principales operaciones en Estados Unidos fueron las plantas de lixiviación en pilas y las operaciones con molienda, que fueron construidos en su mayoría en Nevada como Coeur-Rochester y Paradise Peak. La original y operación líder fue propiedad de Homestake, utilizó el proceso Merrill-Crowe, al igual que algunas de las operaciones ubicadas en California.

### **2.2.2.3 México**

El proceso de cementación con zinc Merrill-Crowe, es principalmente aplicado para yacimientos de plata. Sin embargo, algunos yacimientos de oro también utilizan este proceso.

### **2.2.3 América del Sur**

América del Sur tiene numerosas aplicaciones a base de cementación con polvo de zinc, particularmente en el Perú. Aplicaciones actuales de gran capacidad se dio en el rango de 1200 a 1500 m<sup>3</sup>/h en Minera Barrick - Pierina (1998) y Alto Chicama (2005), ambas en Perú. También las minas de Yanacocha y Maqui Maqui en el Perú, que representan a la compañía Newmont. En Chile, Placer Dome tiene la mina La Coipa y Amax tiene la pequeña mina "Guanaco". Una de las mayores plantas de Merrill-Crowe construido hasta la fecha, está ubicada en Argentina perteneciente a la Compañía Minera Barrick Gold, denominada Veladero, que procesa 2000 m<sup>3</sup>/h.

### **2.2.4 Otros Continentes**

El proyecto Zarafshan de Newmont utilizará el proceso Merrill-Crowe con una capacidad de 1065 m<sup>3</sup>/h en su proceso de lixiviación en Uzbekistán. Pequeñas operaciones de Merrill-Crowe existen en la India, Australia, Brasil y Las Filipinas.

## **2.3 Avances del proceso de cementación con polvo de zinc**

Los tres cambios principales en el proceso Merrill-Crowe fueron iniciados en los años 20, la patente inicial fue la introducción de la utilización de sales de plomo, sustitución del polvo de zinc en lugar de virutas de zinc y la introducción de de-aereación mediante el uso de una torre de vacío de de-aereación. Desde estos acontecimientos, los principales avances del proceso han sido relacionados con la mejora de los equipos. Estas modificaciones en curso han simplificado las operaciones, reduciendo los costos operativos y el aumento del tamaño de las plantas. Al igual que con otros avances recientes en tecnología minera y metalúrgica, no es sólo la innovación que se lleva a cabo, sino también la aplicación de cada vez en mayor escala las operaciones. Plantas de cementación operan ahora en exceso a un flujo de 1500 m<sup>3</sup>/h; las plantas fueron planeadas para operar con flujos superiores a 2000 m<sup>3</sup>/h,

ahora están en construcción como el proyecto Pascua Lama de Barrick, que se encuentra ubicada en la frontera entre Chile y Argentina.

El uso del proceso básico se ha ampliado para incluir la recuperación del oro de la elución del carbón activado y soluciones procedentes de la lixiviación intensiva de concentrados gravimétricos. La química de estas soluciones puede ser similar. La de-aereación no es necesaria para la elución, provenientes de la recuperación del oro del carbón activado debido principalmente a su bajo contenido de oxígeno disuelto en el equilibrio. Altos contenidos de cianuro libre del orden de 2 - 5 g/l, se han considerado necesarias para precipitar las altas concentraciones de oro provenientes de la elución, mientras se prevenga la formación del hidróxido de zinc. El nitrato de plomo generalmente no se requiere. Los ratios de zinc están más cerca de los niveles estequiométricos y los precipitados resultantes son más altos en oro (50 - 90%) y más baja en zinc (3 - 10%) en comparación con los precipitados típicos (Marsden y House, 1992). Los productos de la elución que van a electrodeposición, suelen ser recirculados para reducir el consumo de reactivos en general, pero la solución proveniente de la elución que han sido sometidos a la cementación con zinc por lo general requieren de una limpieza para reducir la concentración de zinc soluble.

## **CAPITULO III FUNDAMENTO TEÓRICO**

El uso del zinc en forma de polvo o virutas, es considerado como parte del proceso Merrill-Crowe, incorporando la cementación con zinc para la recuperación de oro y plata de una solución preñada desde 1888. El proceso es una reacción clásica de cementación que envuelve una oxidación y una reducción. Normalmente aplicada para soluciones que provienen de un paso previo de separación sólido - líquido, proveniente de un proceso previo de lixiviación en pilas, también es usado para soluciones provenientes de la elución del carbón activado y soluciones provenientes de una lixiviación intensiva. El proceso de separación sólido - líquido es costoso seguido de una operación de clarificación, el cual es requerido para el proceso Merrill-Crowe, ahora es largamente reemplazado por el uso del proceso carbón en pulpa (CIP). Sin embargo el proceso de cementación con polvo de zinc aún es utilizado para producir entre el 25 a 30% del oro del mundo. Es aplicado para procesos metalúrgicos que contienen ciertas características: cuando el ratio plata / oro en solución preñada es alto, cuando el contenido de mercurio en solución preñada es alto, cuando altas concentraciones de reactivos de flotación u otros orgánicos están presentes o cuando la escala de operación es pequeña.

### **3.1 Reacción química**

#### **3.1.1 El comportamiento anódico del zinc en soluciones cianuradas**

La oxidación anódica del zinc en soluciones acuosas está dada por:

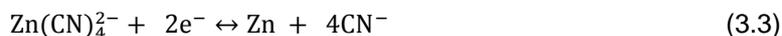


Donde  $E = -0,763 + 0,0295 \log[\text{Zn}^{2+}]$  V.

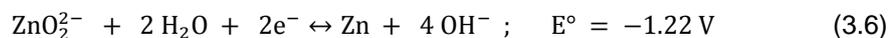
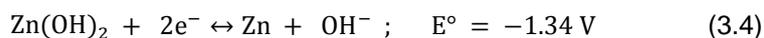
En soluciones cianuradas, el zinc forma un complejo cianurado estable:



Combinando esta con la ecuación (3.1), el resultado es:

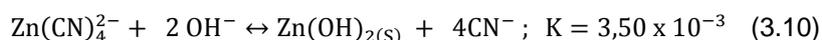
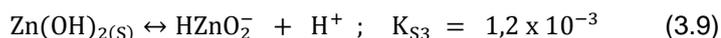
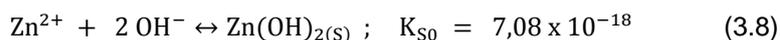


En soluciones alcalinas fuertemente oxidantes y dependiendo de la concentración de cianuro, el zinc puede corroerse para formar otras especies como:



La región de estabilidad de estas especies en solución es ilustrado en los diagramas  $E_h - \text{pH}$  para el sistema  $\text{Zn} - \text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  (Figura 3.1) dado para diferentes concentraciones del ion zinc [5].

Los productos de la oxidación del zinc pueden conducir a un número de otras reacciones en solución acuosa, algunas de las cuales son consideradas como líneas en la Figura 3.1.



La formación del hidróxido de zinc es altamente indeseable debido a que este producto puede recubrir la superficie del zinc, causando la pasivación e inhibición de la precipitación. Es importante considerar el efecto del pH, concentración de cianuro y zinc, sobre la formación del hidróxido de zinc, mostrado gráficamente en la Figura 3.2 y Figura 3.3 [20].

El efecto combinado de la concentración de cianuro y zinc sobre la solubilidad de las especies formadas de zinc, es ilustrado en la Figura 3.4. Aparentemente la formación del hidróxido de zinc es favorecido a valores altos de zinc y a bajas concentraciones de cianuro

libre aplicadas en operaciones comerciales de precipitación. Los factores que afectan la formación de hidróxido de zinc serán discutidas en la sección 3.2.

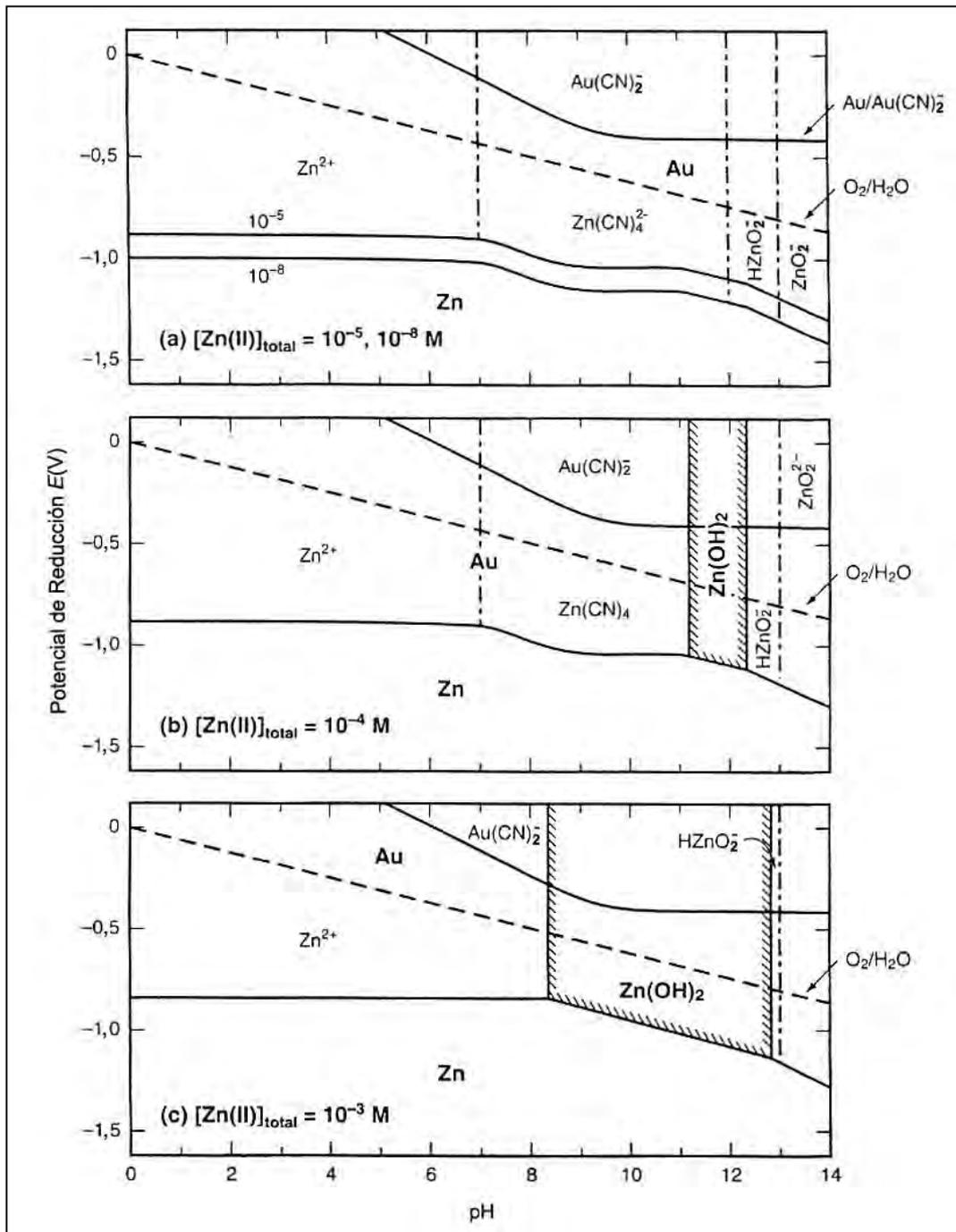


Figura 3.1 Diagrama de equilibrio potencial – pH para el Sistema Zn –  $CN^-$  –  $H_2O$  a  $25^\circ C$  incluyendo el equilibrio entre el Oro, Cianuro y el Agua.  $[CN^-]_{Total} = 10^{-3} M$ .  $[Au(CN)_2^-] = 10^{-4} M$ .  $P(H_2) = 1 atm$ . (a)  $[Zn(II)]_{Total} = 10^{-5} M$  y  $10^{-8} M$ ; (b)  $[Zn(II)]_{Total} = 10^{-4} M$ ; (c)  $[Zn(II)]_{Total} = 10^{-3} M$  [5]

### 3.1.2 Reacciones catódicas

La disolución del zinc para el proceso de cementación es la reacción anódica de un par de reacciones electroquímicas. La reacción catódica que acompaña, es la precipitación deseable del oro, otros metales preciosos y varias posibles reacciones indeseables incluyendo la reducción del agua, oxígeno y otras especies en solución.

#### 3.1.2.1 La reducción del oro

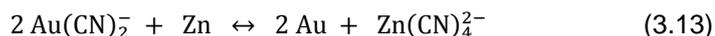
La reducción catódica del oro proveniente de una solución alcalina de cianuro, es expresada como:



Donde  $E = -0,60 + 0,118 \log[\text{CN}^-] + 0,0591 \log[\text{Au}(\text{CN})_2^-] \text{ V}$ .

La línea que representa esta ecuación se ha superpuesto en el diagrama  $E_h - \text{pH}$  para el sistema  $\text{Zn} - \text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$ , descrito en la Figura 3.1. Es evidente que sobre el rango de pH 9,5 a 11,0, se encuentran por lo general las concentraciones de oro, zinc y cianuro libre en la lixiviación con cianuro y las soluciones provenientes de la elución del carbón activado. La diferencia de potencial de las dos reacciones anódica y catódica es superior a 0,5 V, lo que indica una fuerte dirección termodinámica impulsora de la reacción de precipitación.

El mecanismo de reacción de precipitación se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.5. Varias expresiones se han utilizado para describir la reacción general de precipitaciones con zinc, la más usada es [5], [10]:



Aunque esta expresión perfectamente combina las dos semirreacciones y anula las especies de cianuro libre asociado a cada reacción, es probable que sea engañosa ya que las reacciones anódica y catódica no puede ocurrir en una estrecha proximidad física, un requisito es la transferencia directa de los iones de cianuro entre dos especies de oro y una

especie de zinc, descrita por la ecuación (3.13). La transferencia directa es improbable, debido a las concentraciones bajas de oro en la solución (por lo general  $< 0,0005$  M) producido durante la lixiviación, e incluso en la elución del carbón.

La expresión que mejor describe la reacción estequiométrica es [4]:



El átomo de oro acepta un electrón y es reducido del estado de oxidación (+1) al estado de oxidación metálico (0), el átomo de zinc dona dos electrones y es oxidado del estado metálico (0) al estado de oxidación (+2), el oro metálico recubre la partícula de zinc, el cual continua corroyéndose y disolviéndose. Estas reacciones no toman en cuenta la reacción de oxidación y/o reducción del agua.

Esto se ve corroborado por el hecho de que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a la concentración de cianuro, hasta un cierto límite de cianuro (sección 3.2.2).

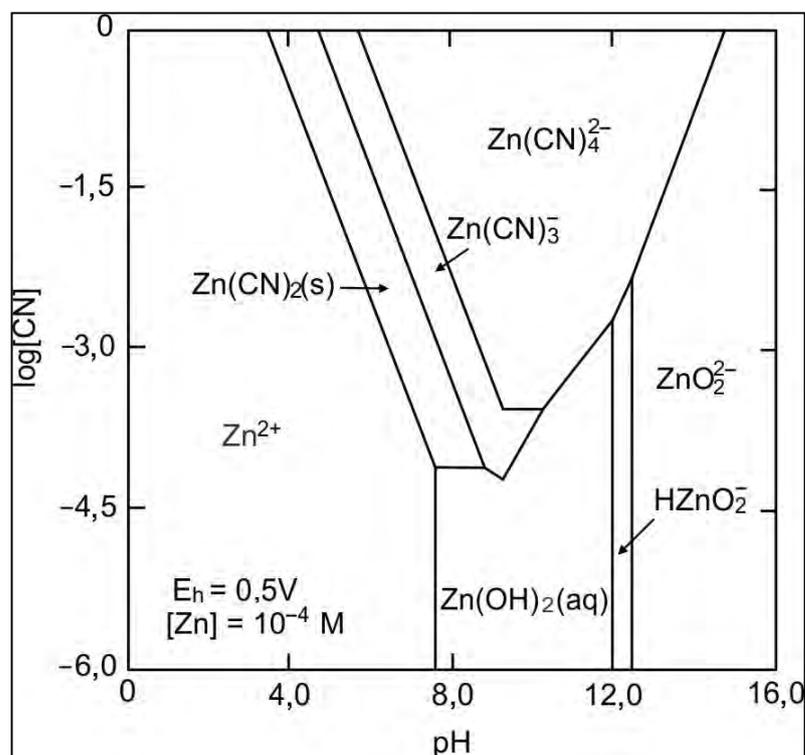


Figura 3.2 Diagrama  $\log[\text{CN}^-] - \text{pH}$  para el sistema  $\text{Zn} - \text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  [20]

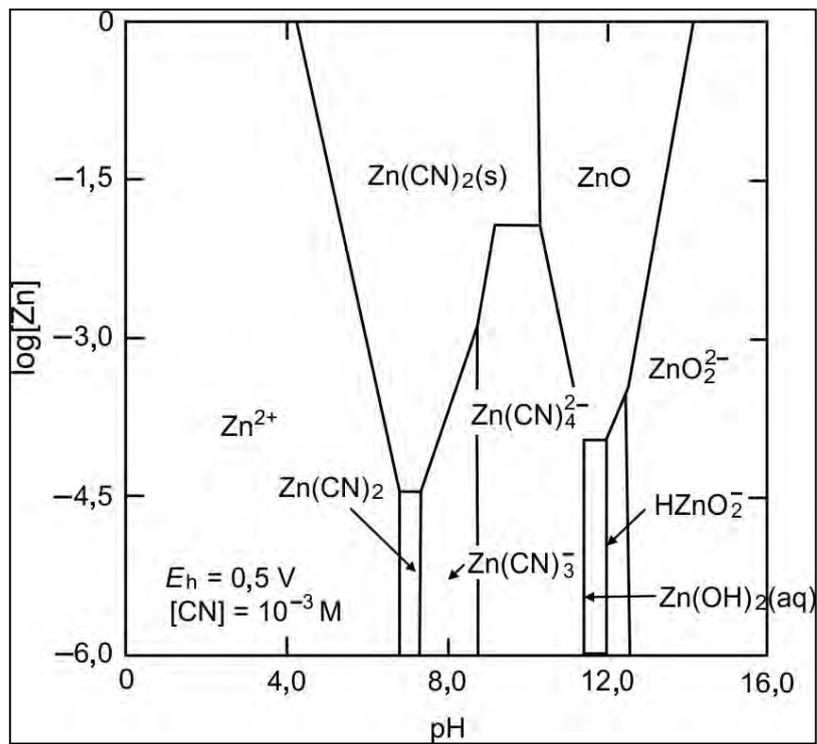


Figura 3.3 Diagrama log[Zn] - pH para el sistema Zn - CN<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O a 25 °C [20]

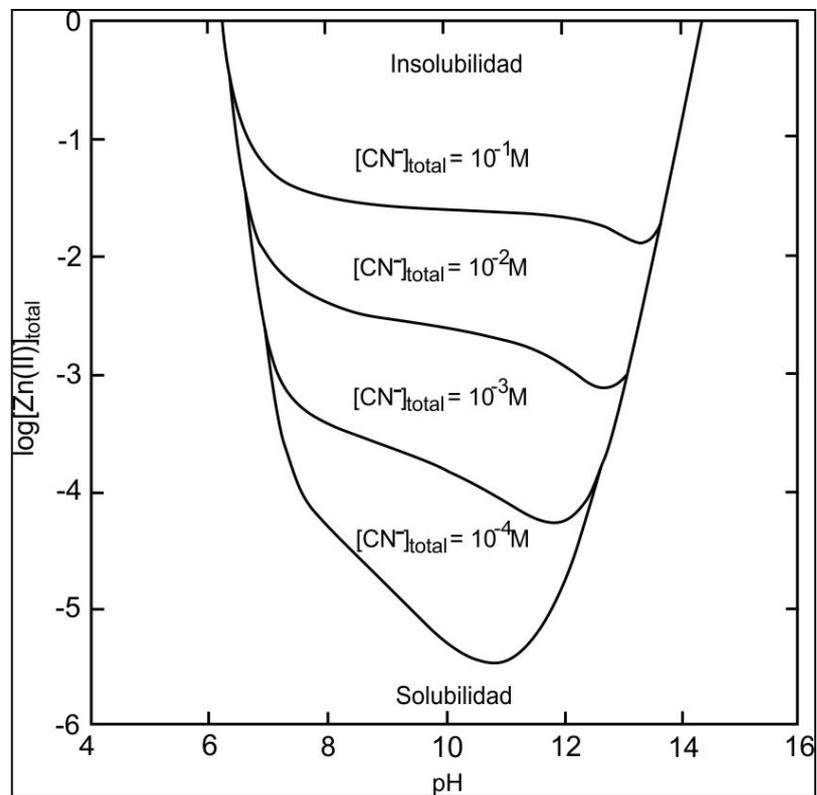


Figura 3.4 Dominios de solubilidad e insolubilidad del Zn(II) en soluciones cianuradas a 25 °C [5]

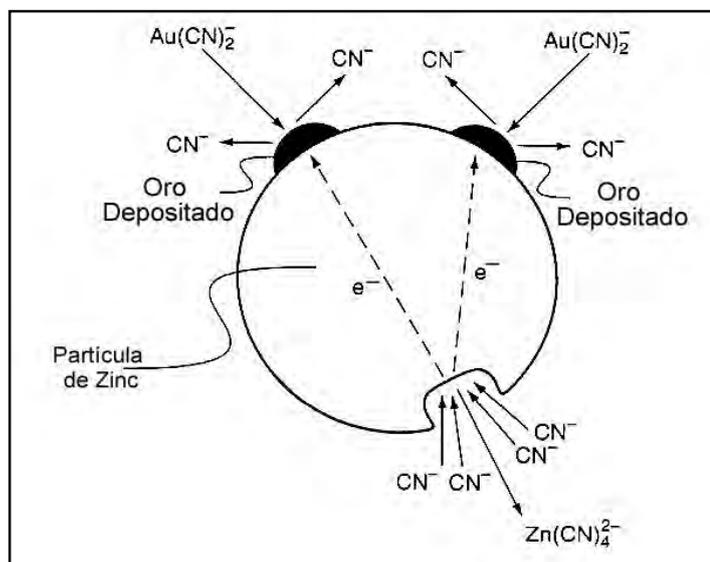


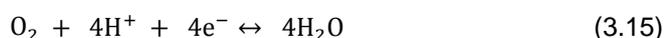
Figura 3.5 Representación esquemática del mecanismo de precipitación del oro sobre el zinc [14]

### 3.1.2.2 La reducción de otros metales

Otros complejos metálicos de cianuro que son más positivos que el zinc en la serie electroquímica, que se muestra en la Tabla 3.1, también se reducirán y posiblemente precipitarán con el oro en el producto sólido. La diferencia de potencial para ambos como la plata y el mercurio son considerablemente más amplios que la del oro y ambos se precipitan con eficacia. El cobre, el níquel y el cobalto son también desplazados por el zinc, pero con menor diferencia de potencial y su precipitación es menos eficiente.

### 3.1.2.3 La reducción del agua y el oxígeno

El zinc se disuelve a potenciales más negativos en comparación con la del oxígeno y las reacciones de reducción de agua, tal como se indica en la Figura 3.1. Las semirreacciones correspondientes son las siguientes:



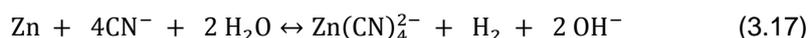
Donde  $E = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log P(\text{O}_2)V$ , y



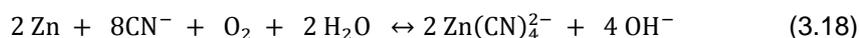
Donde  $E = -0,828 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log P(\text{H}_2) \text{ V}$ .

En las ecuaciones anteriores de Nernst, la presión parcial de oxígeno e hidrógeno generalmente se toma como la unidad en las condiciones atmosféricas (condiciones normales).

En consecuencia, el zinc se puede corroer por mecanismos que involucran la reducción del agua y el oxígeno. La combinación de la reacción con la del agua bajo las condiciones del diagrama  $E_h - \text{pH}$  favoreciendo la formación del complejo  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , es:



La reacción global del oxígeno en condiciones similares es la siguiente:



Estas reacciones de lugar son importantes debido a que consumen zinc, y en la práctica se utiliza entre 5 y 30 veces el requerimiento estequiométrico.

La reacción 3.15 se minimiza en la planta Merrill-Crowe debido a la de-aereación de la solución preñada antes de la adición de polvo de zinc. La reacción 3.16 es menos manejable ya que depende de la concentración de cianuro libre, que está determinada por las condiciones de lixiviación. La reducción de agua es reconocida como la reacción secundaria que consume mayor cantidad de electrones [4]. Desde entonces ha sido la principal explicación de la pérdida de eficiencia de la cementación con zinc. En soluciones preñadas adecuadamente de-aereadas, las ecuaciones 3.12 y 3.16 son las principales reacciones de reducción. Combinado estas reacciones, la reacción global de precipitación del oro será:



Para esta reacción una mol de zinc precipita con una mol de oro. La ecuación 3.19 ha sido verificada no solo en experimentos de laboratorio a altas concentraciones de cianuro [29], [30], también en operaciones de planta [4], [6], [22].

La presencia de oxígeno disuelto también puede dar lugar a la redisolución del precipitado de oro por el mecanismo estándar de lixiviación con cianuro, que se describirá mediante la siguiente ecuación:



Sin embargo, cuando el oro se precipita en contacto eléctrico con el zinc, como suele ser el caso, el zinc se corroe preferentemente. A pesar de esto, la redisolución puede ocurrir en las plantas y no es raro detectar una mayor concentración de oro en soluciones preñadas (solución rica) para la precipitación, en comparación con la alimentación de una solución preñada (solución rica), durante malas condiciones operacionales como turbidez alta o cuando las concentraciones de oxígeno disuelto son elevadas.

### 3.2 La cinética de la reacción y factores que afectan la eficiencia

La precipitación de oro con zinc, procedentes de una solución con cianuro se da a través de los siguientes pasos:

1. Transporte Masivo del complejo cianurado de oro (I) y la especie de cianuro libre hacia la superficie del zinc, proveniente de una solución variada que presenta diferentes concentraciones de iones.
2. Adsorción de complejo cianurado de oro (I) sobre la superficie del zinc que puede implicar la formación de una especie intermedia AuCN.
3. Transferencia de electrones entre el complejo cianurado de oro (I) y el zinc, la disociación simultánea de las especies cianuradas de oro (I) y la formación de complejos cianurados de zinc.

4. La desorción de las especies cianuradas de zinc de la superficie del zinc.
5. Transferencia de masa de las especies cianuradas de zinc hacia la solución variada en iones.

Se realizó una investigación en un disco rotatorio para la evaluación de la cinética de precipitación, se obtuvo en forma general las curvas Corriente - Potencial, que se muestra en la Figura 3.6. Esta investigación ha demostrado que bajo condiciones típicas en aplicaciones industriales, la velocidad de precipitación de oro es controlada por la transferencia de masa, con la difusión de los iones cianurados de oro (I) hacia la superficie del zinc como la etapa determinante para la velocidad de reacción [1], [18]. Esta conclusión se apoya en las mediciones de la energía de activación para la reacción, cuyo valor es de 13 kJ/mol, la cual se encuentra dentro del control por transporte de masas.

Tabla 3.1 Potenciales de equilibrio para la reducción de iones cianurados de diversos metales. (Concentración del ión metálico =  $10^{-4}$  mol.  $\text{dm}^{-3}$ , concentración de cianuro libre = 0.04 mol.  $\text{dm}^{-3}$ , 0,2% NaCN) [2]

Reacción	Numero de electrones involucrados	$E_{eq}, (V)$
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}$	2	- 0,33
$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Pb}$	2	- 0,38
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Ag}$	1	- 0,45
$\text{Au}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Au}$	1	- 0,63
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} \rightarrow \text{Cu}$	1	- 0,75
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}$	2	- 0,99
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Ni}$	2	- 1,07
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}$	2	- 1,22
$\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}^-$	pH = 13	0,45
$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	pH = 13	- 0,78

La cinética de precipitación es generalmente de primer orden, a pesar de la desviación que podría ocurrir, dependiendo de la morfología del precipitado formado y cualquier otra formación de capas de pasivación o revestimientos en la superficie del zinc, es decir el producto sólido  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ . Estos factores se analizarán en detalle en las secciones siguientes 3.2.1 hasta 3.2.11.

La reacción de precipitación procede de un potencial mixto ( $E_m$ ), en el cual la corriente anódica es igual y opuesta a la corriente catódica, la velocidad de reacción electroquímica se relaciona directamente con la corriente y en el potencial mixto las velocidades de reacciones tanto en el medio anódico como en el catódico son iguales. La constante de velocidad de reacción para la precipitación del oro se ha estimado entre 0,004 y 0,017 cm/s [4], [19], [27]. Curiosamente, la velocidad de precipitación de la plata está entre 3 y 4 veces más rápido que la del oro, debido al mayor sobre-potencial de la reacción (ver Tabla 3.1) [4].

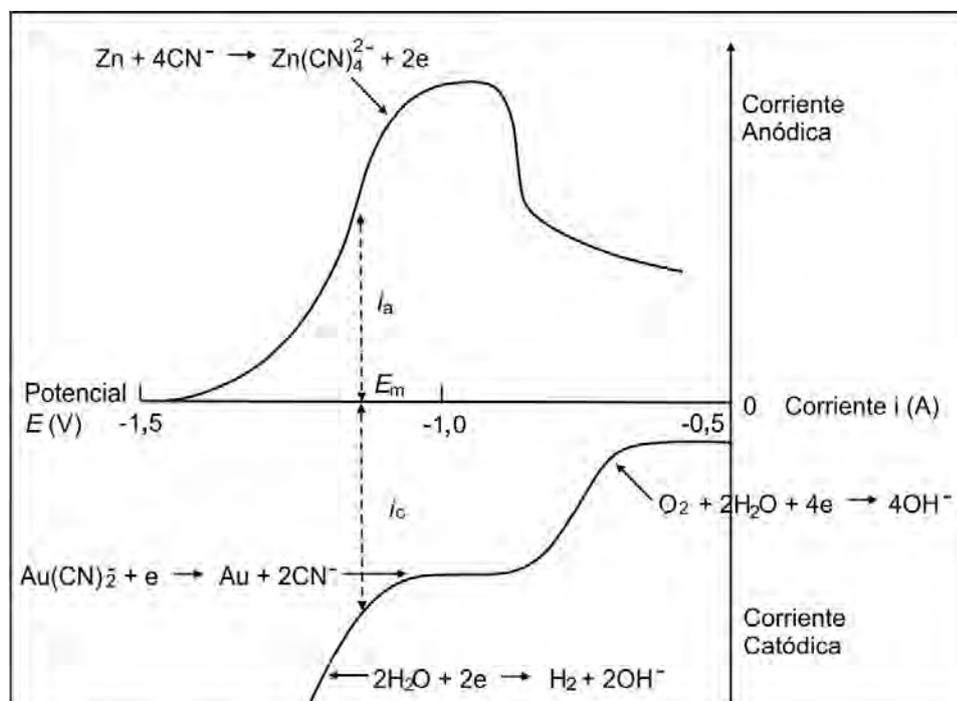


Figura 3.6 Forma general de las curvas corriente – potencial para la precipitación del oro con el zinc [19]

La serie electromotriz es una lista de metales, del cual el orden indica su tendencia relativa para oxidarse y donar electrones. Inicia con los metales más fácilmente oxidables (Li, K, Ca, etc.) y termina con los metales más difíciles de oxidar (Hg, Ag, Pt y Au). El orden corresponde a un incremento del potencial de oxidación expresado en voltios y es una medida de cuan fácilmente oxidable podría ser. En algunas veces denominado la serie de intercambio en el cual algún metal con un bajo potencial de oxidación podría reemplazar a un metal con un alto potencial de oxidación.

La velocidad de reacción anódica sólo afecta a la cinética global si:

- a) La concentración de cianuro es inferior a un valor crítico, como se discutirá en la sección 3.2.2.
- b) La superficie de zinc está bloqueada por un producto insoluble o una película, por ejemplo sílice coloidal, alúmina o hidróxido de zinc.

### 3.2.1 Concentración de oro

En soluciones diluidas de oro, la velocidad de precipitación aumenta con el aumento de la concentración de oro, como se esperaba para una reacción controlada por el transporte de complejos cianurados de oro hacia la superficie del zinc. Este efecto se ilustra en la Figura 3.7, que muestra experimental y teóricamente (calculada de la ecuación de Levich) los datos de velocidad, indicando la estrecha relación conformada para la reacción, por el mecanismo controlante del transporte de masas propuesto anteriormente [18].

Otros autores Parga, Wan, Miller y Howarth [17], [22], [23] han indicado una desviación del comportamiento de primer orden, la velocidad de reacción disminuye con el aumento de la concentración de oro. Este efecto es más frecuente en soluciones de alta ley de oro y se atribuye a la morfología del precipitado formado; o bien a un efecto retardador del oro depositado, es un fenómeno de agregación de partículas (que se produce en altas concentraciones de oro y bajas temperaturas), o una combinación de los dos. Todos estos posibles mecanismos restringen el acceso del complejo cianurado de oro hacia la superficie de zinc. Por ejemplo, Paul y Howarth mediante una investigación han demostrado que la precipitación de una solución que contiene oro 80 g/t produjo una capa porosa alrededor del zinc, mientras que una solución de ley superior (640 g/t) produjo un depósito denso, no poroso [23].

En el extremo, la deposición de una capa densa de precipitado de oro alrededor de las partículas de zinc puede resultar en el cierre anódico, deteniendo completamente la reacción.

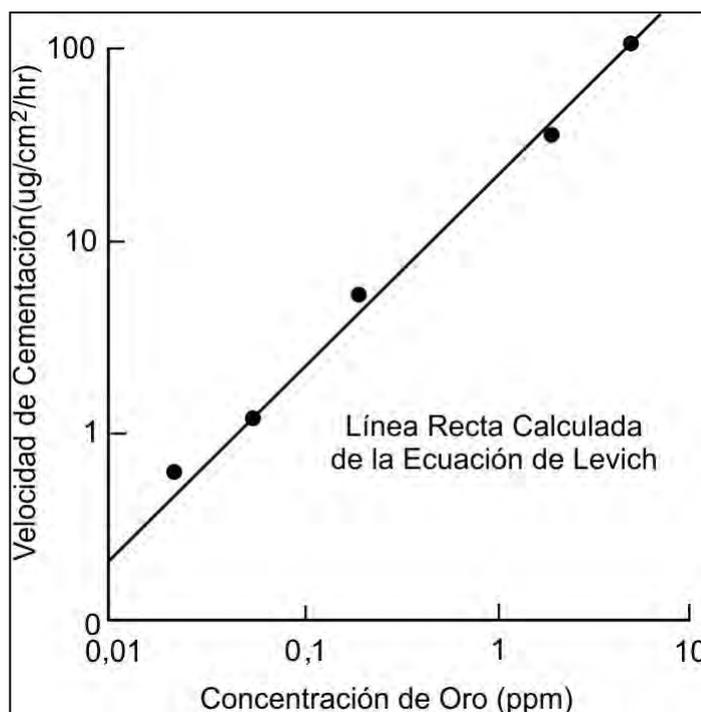


Figura 3.7 El efecto de la concentración de oro sobre la velocidad de cementación [18]

### 3.2.2 Concentración de cianuro

El efecto general de concentración de cianuro libre es ilustrado por la medición electroquímica corriente – potencial, en la Figura 3.8 se muestran las curvas de corriente – potencial tanto para la reacción anódica y catódica, se desplazan negativamente por aproximadamente 0,12 V por un aumento de la magnitud en la concentración de cianuro [18]. En la práctica, la concentración de cianuro libre afecta a la velocidad de precipitación sólo si está por debajo de un determinado valor mínimo, que depende de la concentración de oro (Figura 3.9) y el pH. Por debajo de este valor, la velocidad es aún controlada por la difusión de cianuro a la superficie del zinc o es retrasada por la formación de una capa pasivante de hidróxido de zinc. Para el tratamiento de soluciones diluidas de cianuro

(aproximadamente  $<1$  g/t) a un pH de 10,5, la concentración crítica está entre 0,001 M y 0,004 M de cianuro libre, equivalente a 0,05 y 0,20 g/l de NaCN respectivamente [1], [13], [18], que se ilustra en la Figura 3.10 [17]. La concentración crítica está de acuerdo con el valor derivado de la aplicación de la ley de Fick con la ecuación (3.14).

Durante el tratamiento de soluciones calientes y concentradas (20 - 100 g/t de oro), la formación del hidróxido de zinc insoluble por lo general tiene un efecto primordial sobre la concentración mínima de cianuro, como se considerara en 3.2.3. La concentración mínima de cianuro para el tratamiento de las soluciones que contienen entre 20 y 100 g/t de oro, se ha encontrado que tiene que estar entre 2 y 5 g/l de NaCN [14], [23].

La velocidad de precipitación para ambas soluciones: frío, diluido y caliente, concentrado es independiente de la concentración de cianuro por encima del valor mínimo crítico. Sin embargo, la velocidad de disolución del zinc aumenta al aumentar la concentración de cianuro y por lo tanto no es deseable incrementar la concentración de cianuro significativamente por encima del mínimo requerido para una efectiva precipitación.

### **3.2.3 Concentración de Zinc**

La velocidad de disolución de zinc disminuye con el aumento de la concentración de iones de zinc; sin embargo, se puede demostrar a partir de las ecuaciones (3.3) y (3.12), que aún en concentraciones relativamente altas de zinc, el zinc metálico es todavía lo suficientemente capaz de reducir y desplazar el oro de la solución cianurada.

Las altas concentraciones de zinc pueden formar hidróxido de zinc insoluble, lo que puede provocar la pasivación de la superficie de zinc y reducir la velocidad de precipitación. Sin embargo, las concentraciones de zinc producidos por el tratamiento de las soluciones de la lixiviación (por ejemplo la precipitación con el proceso Merrill-Crowe) son generalmente bajas, como resultado de las bajas velocidades de adición de zinc. Además, el zinc es

continuamente removido del sistema por la precipitación de las sales de zinc en las instalaciones de desechos (relaves) o en las pilas de lixiviación.

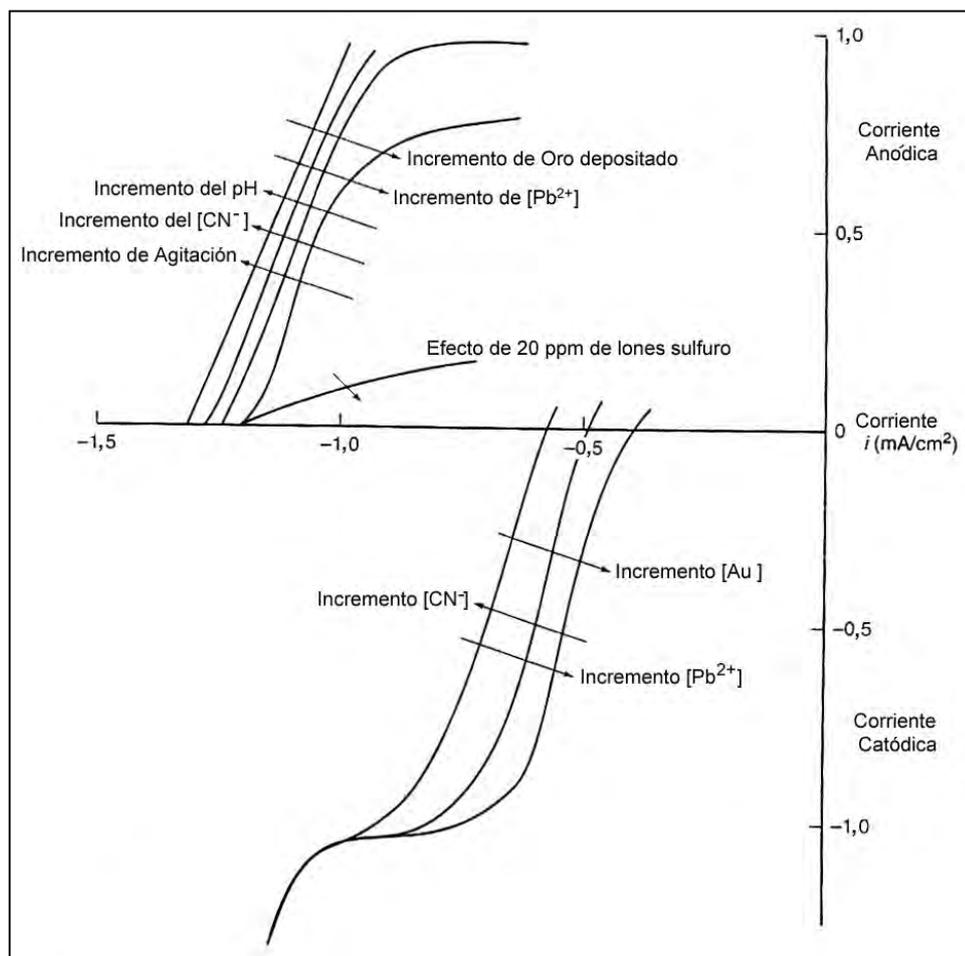


Figura 3.8 Curvas simplificadas de corriente – potencial para investigaciones realizadas, utilizando electrodos rotatorios de zinc y oro, mostrando el efecto general de varios parámetros adaptado de [18] (Nota: Las curvas anódicas y catódicas fueron obtenidas bajo una pequeña variación de las condiciones de las soluciones y solo son representadas esquemáticamente)

Las concentraciones de zinc en solución producida por la precipitación de la elución del carbón, suelen ser mucho más alta debido a las altas velocidades de adición de zinc por unidad de volumen de solución y como resultado de la operación en circuito cerrado, se han registrado concentraciones de zinc tan altas de hasta 2 g/l [14]. La máxima concentración recomendada de zinc varía, dependiendo del pH y la concentración de cianuro, por ejemplo 0,75 g/l Zn<sup>2+</sup> para una solución que contiene 3 g/l NaCN a un pH de 11 [14].

### 3.2.4 Tamaño de las partículas de polvo de zinc

Como la precipitación de zinc es una reacción controlada por el transporte de masas, con un incremento del área de superficie disponible del zinc aumentara la cinética (Figura 3.11). La finura del zinc se puede utilizar en sistemas industriales, estará limitada por requerimientos de filtración como las propiedades de filtración del precipitado y por la disponibilidad de productos de polvo de zinc de diferentes tamaños. Mayor superficie también aumenta la velocidad de las reacciones secundarias, lo que aumenta el consumo de zinc.

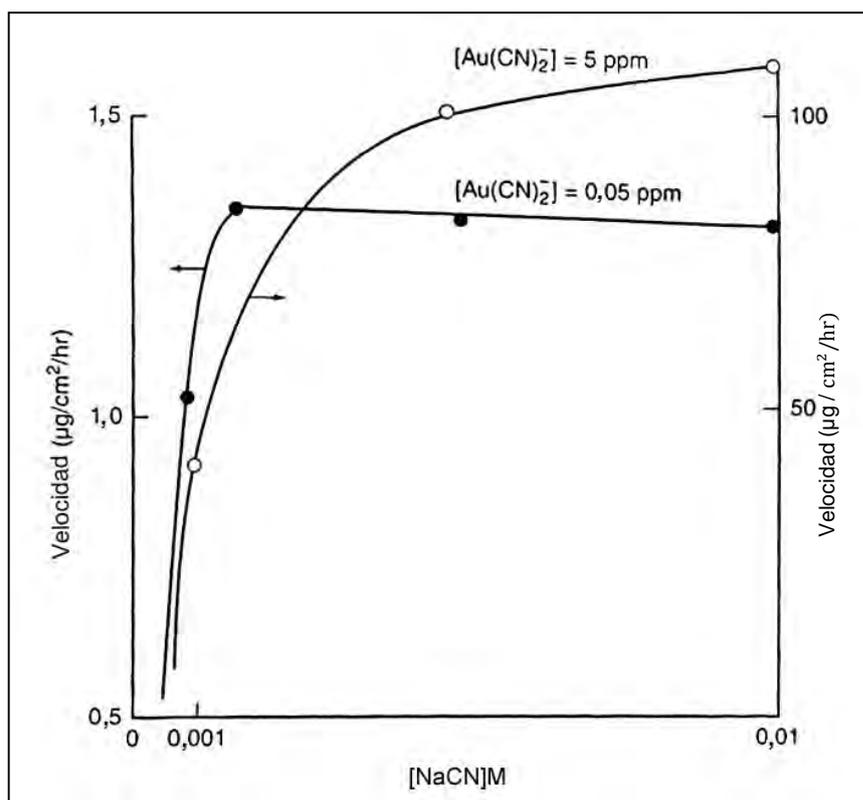


Figura 3.9 Efecto de la concentración de cianuro sobre la velocidad de cementación ( $\text{pH} = 10,5$ ) [18]

Una distribución típica comercial de tamaños de partículas disponible de polvo de zinc, se muestra en la Figura 3.12. El polvo de zinc tiene una superficie de aproximadamente 500 veces mayor que la de las virutas de zinc, lo que ilustra la importancia del cambio de virutas

por el polvo de zinc a inicios del año 1900. Las virutas de zinc todavía se utilizan en algunas plantas pequeñas debido a la simplicidad del sistema cuando la filtración no es necesaria para recuperar el precipitado de oro [9], [13].

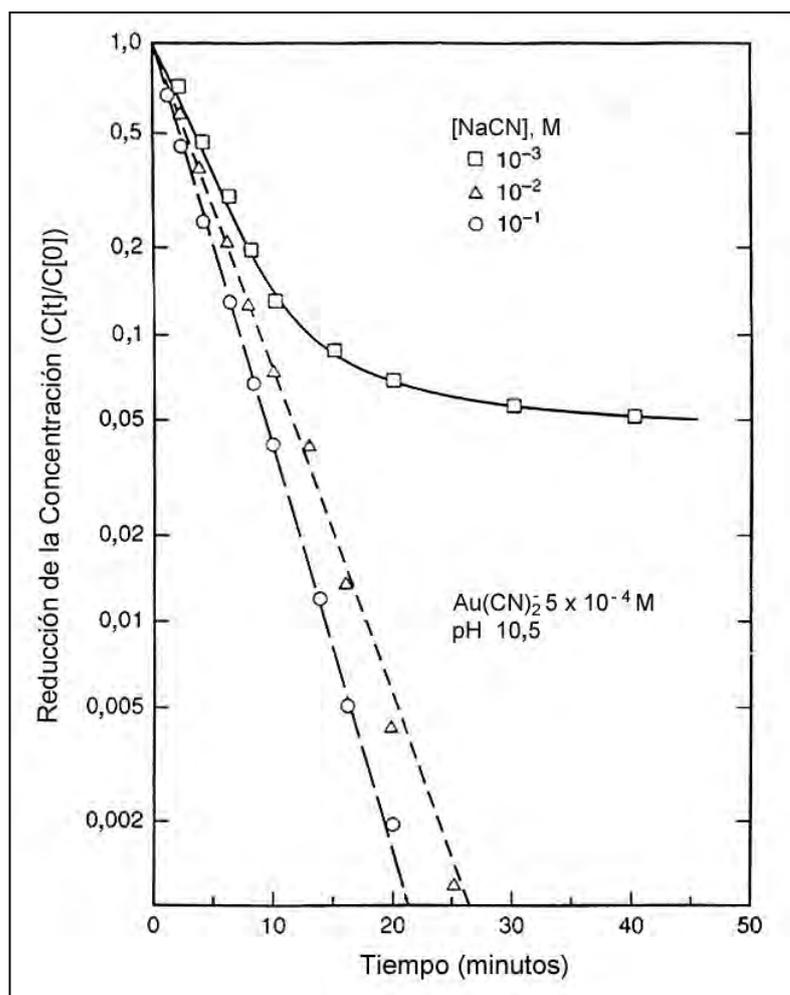


Figura 3.10 Efecto del cianuro de sodio sobre la cementación del oro a pH = 10,5 y rpm = 1000 [17]. ( $C[0]$  = Concentración cuando  $t = 0$ ,  $C[t]$  = concentración después de un tiempo  $t$ .)

### 3.2.5 Temperatura

El efecto acelerador de la elevada temperatura en la cinética de precipitación, fue observado durante las primeras investigaciones dentro de la reacción electroquímica. En un caso se observó que la misma cantidad de oro se precipita en 2 horas a 35 °C como el que se precipitó en 24 horas a 20 °C [13]. El efecto se ilustra claramente en la Figura 3.13, que

muestra los gráficos de primer orden para una solución de ley relativamente alto de oro que contiene 80 g/t [17].

Las temperaturas elevadas aumentan la velocidad de disolución de zinc y la evolución del hidrógeno, con una asociada disminución en la eficiencia de precipitación [23]. Bajo estas circunstancias, la adición de sales de plomo, el ión  $Pb^{2+}$  puede reducir el consumo de zinc y mejorar la eficiencia de precipitación. En sistemas de alta temperatura para el tratamiento de la elución del carbón, como efectos adversos no tienen un efecto significativo en la eficiencia general de precipitación [14].

### **3.2.6 Concentración de oxígeno disuelto**

La presencia de oxígeno disuelto disminuye la cinética de precipitación debido a que la reducción del oxígeno compite con la reducción del oro. La gravedad de este efecto depende de la concentración de oxígeno disuelto y otras condiciones de precipitación, principalmente la temperatura y la concentración de oro. En soluciones diluidas del complejo cianurado de oro a temperatura ambiente, como las aplicadas en la precipitación de la planta Merrill-Crowe, el efecto llega a ser significativo en concentraciones de oxígeno disuelto por encima de 0,5 – 1,0 mg/l. Como resultado, las soluciones deben ser de-aereadas antes de la precipitación para reducir el oxígeno disuelto por debajo de 1,0 mg/l y preferiblemente por debajo de 0,5 mg/l.

Existe alguna evidencia de que las bajas concentraciones de oxígeno disuelto (es decir 0,5 – 1,0 mg/l) mejora la precipitación de las soluciones frías diluidas de cianuro. Esto se atribuye a la acción despolarizante del oxígeno en las zonas catódicas de la superficie de zinc por la reacción con el hidrógeno de manera gradual.

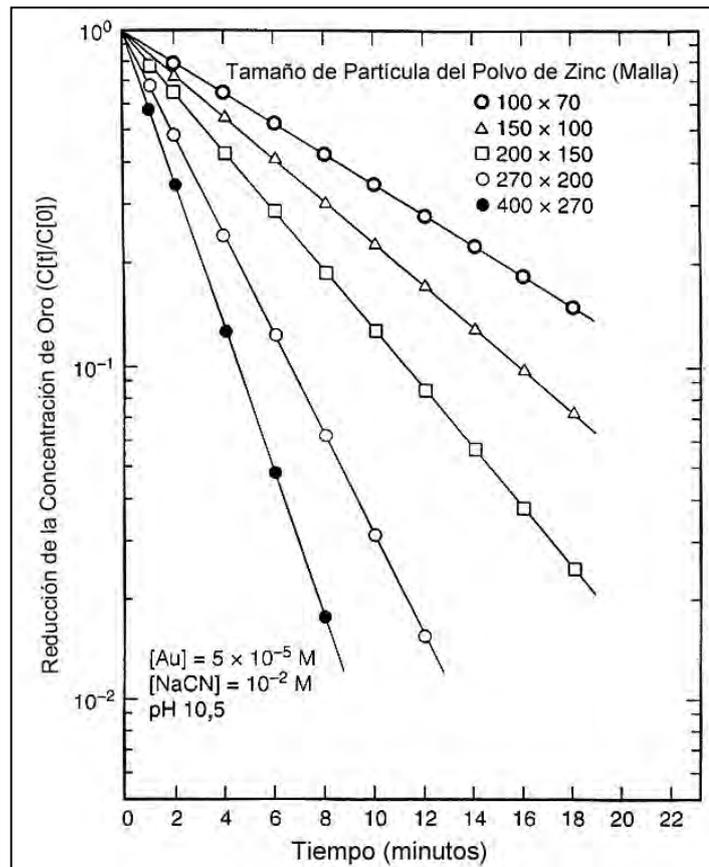


Figura 3.11 Representación de la cinética de primer orden, mostrando la velocidad de remoción del oro de una solución cianurada por partículas suspendidas de zinc de varios tamaños [17]. ( $C[0]$  = Concentración cuando  $t = 0$ ,  $C[t]$  = concentración después de un tiempo  $t$ .)

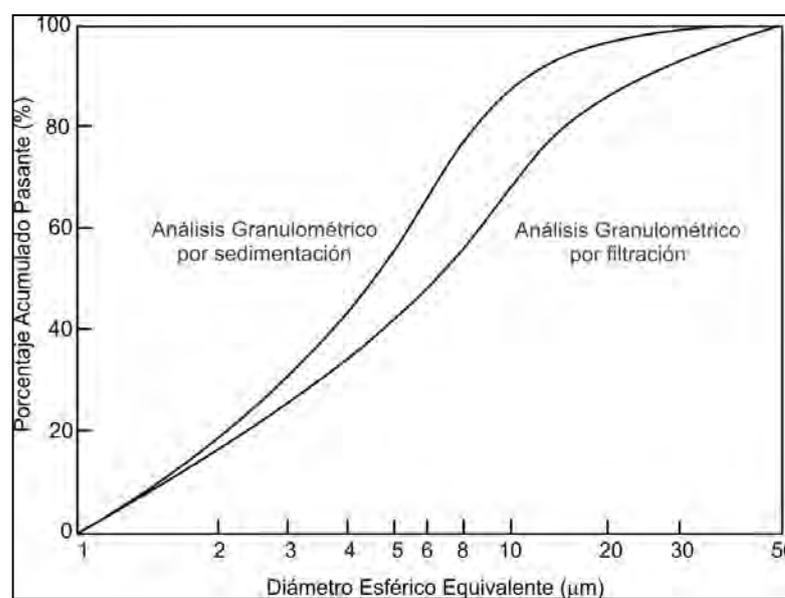


Figura 3.12 Distribución típica de tamaños de polvo de zinc comerciales [17]

La concentración de oxígeno disuelto tiene un menor efecto severo en la precipitación de soluciones calientes de alta ley de oro, como los obtenidos de los sistemas de elución de carbón [14], [23] y la de-aeración es innecesaria debido a la baja solubilidad del oxígeno a las temperaturas normales de operación y se consume el oxígeno residual durante la elución de carbón.

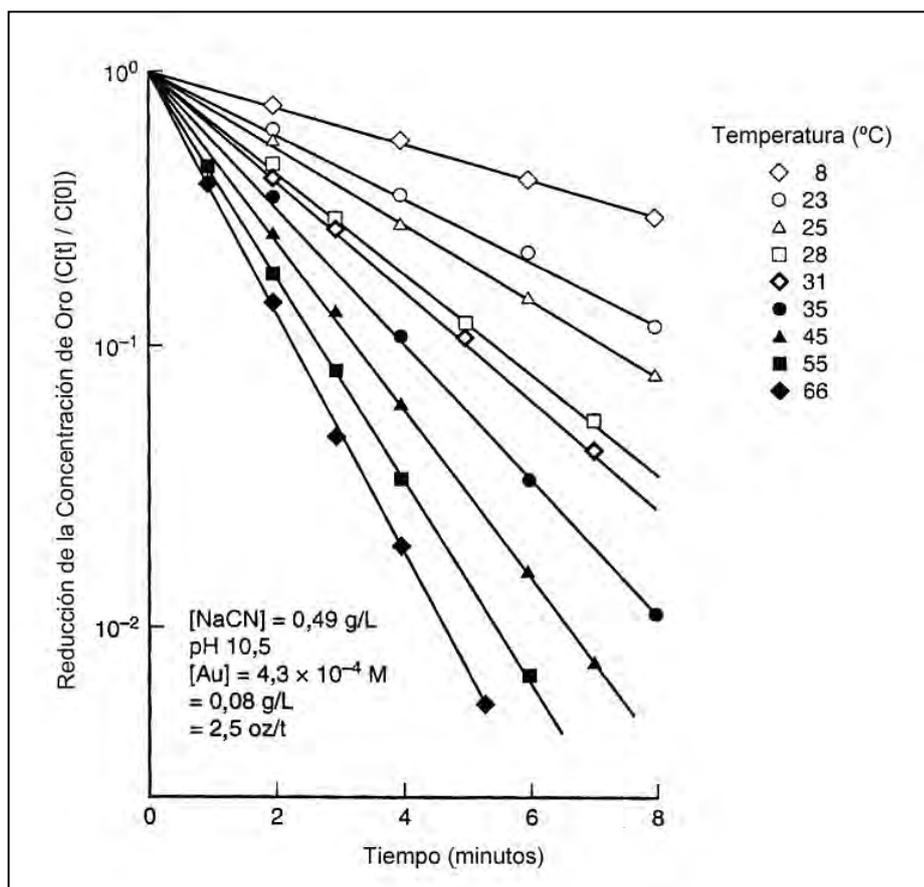


Figura 3.13 Representación de la reacción cinética de primer orden a diferentes temperaturas [17]

### 3.2.7 pH

Las primeras investigaciones indicaron que el pH óptimo para la precipitación de soluciones frías y diluidas estaban en el rango de 11,5 a 11,9 [18], [22]. Posteriormente, se ha encontrado que el efecto del pH es pequeño en el rango de 9 - 12, como se muestra en la Figura 3.14. La precipitación es severamente retrasada por debajo de pH 8, en gran parte

debido a la fuerte reducción de la concentración de cianuro libre. En la práctica, el pH mínimo está limitado por la pérdida de cianuro por hidrólisis que llega a ser significativa por debajo de un pH alrededor de 10. A valores de pH por encima de 12 se ha encontrado que la velocidad de precipitación cae en picado debido a la evolución excesiva de hidrógeno. En consecuencia, los sistemas industriales normalmente operan en el rango de pH de aplicación para la lixiviación con cianuro, es decir de pH 10,5 a 11,5 (aproximadamente 0,10 – 0,20 g/l  $\text{Ca(OH)}_2$ ).

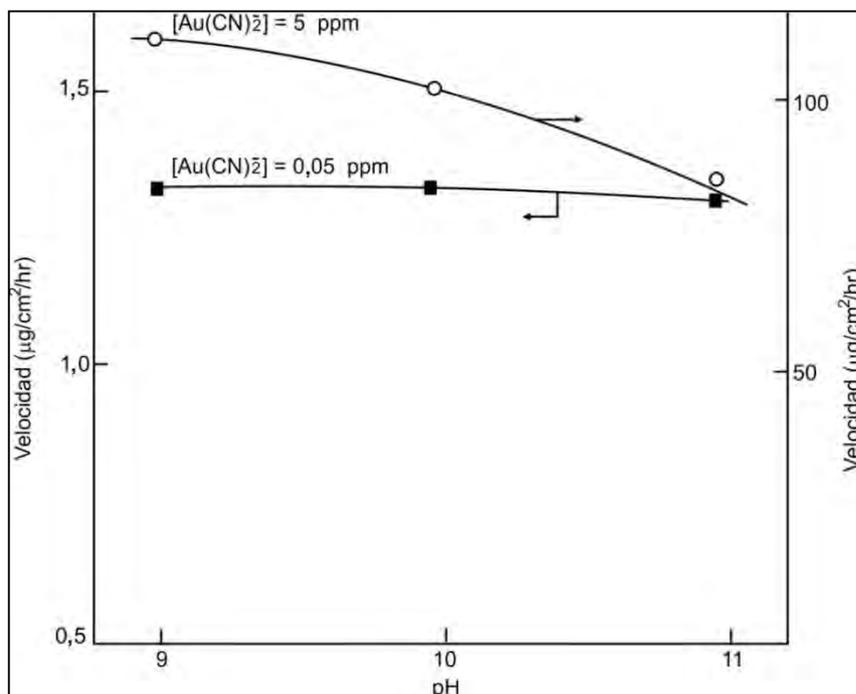


Figura 3.14 Efecto del pH sobre la velocidad de cementación ( $[\text{NaCN}] = 0,01 \text{ M}$ ) [18]

El pH también tiene un marcado efecto sobre la formación del hidróxido de zinc que puede inhibir la precipitación por la formación de una capa insoluble en el zinc (Ver las Figuras 3.2, Figura 3.3 y Figura 3.4).

### 3.2.8 Efecto de ciertos iones polivalentes de metales pesados

Es interesante notar la ayuda de las sales de plomo, el plomo como metal tiene un potencial de oxidación intermedio (-0,126 V). Varios textos refieren sobre la solubilidad de

las sales de plomo formando una pareja plomo – zinc durante la reacción, una descripción sobre su rol es como catalizador. La sal soluble de plomo puede ser agregada como acetato de plomo, o comúnmente como nitrato de plomo.

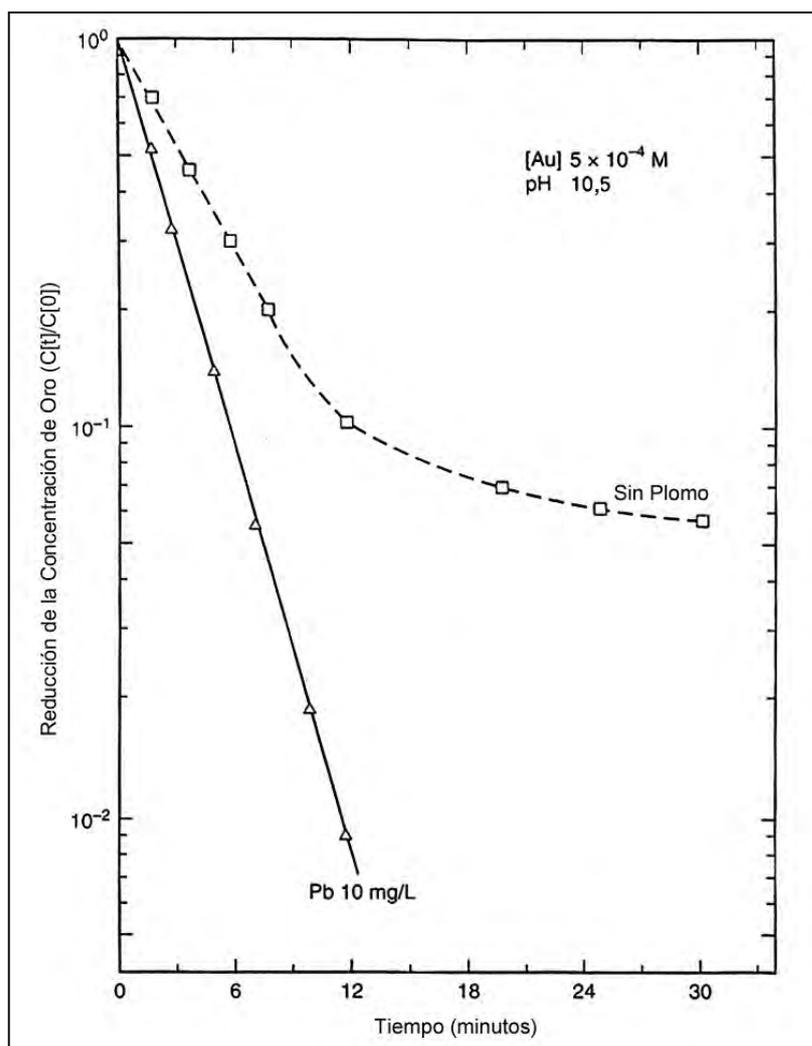


Figura 3.15 Efecto de la adición de plomo sobre la cementación de oro a  $10^{-3} M$  de cianuro de sodio [17]

Es bien sabido el efecto beneficioso de los iones de plomo en la precipitación de las soluciones diluidas de oro a bajas temperaturas [13], [18], [19], [23]. El ión  $Pb^{2+}$  se reduce en la superficie de zinc formando áreas de carga positiva por el plomo metálico. Las cargas negativas de las especies de cianuro de oro se reducen preferentemente en estas regiones polarizadas. Esto ayuda a localizar depósitos de oro, previniendo el recubrimiento completo

de la superficie del zinc con oro y permitiendo que continúe la corrosión del zinc. Las sales de plomo también tienen un gran exceso de potencial para la evolución del hidrógeno y cuando se deposita sobre la superficie de zinc, reduce en gran medida la evolución del hidrógeno, mejorando la eficiencia. El efecto general del plomo para el zinc en solución acuosa, se ilustra en la curva de polarización en la Figura 3.8.

La velocidad de adición de las sales de plomo es crítica y es más eficaz en un ratio de peso Pb : Zn entre 1:7 y 1:10. Las concentraciones del ión  $Pb^{2+}$  entre 0,001 y 0,01 g/l, son óptimas para la precipitación en la planta Merrill-Crowe para soluciones que contienen entre 1 - 10 g/t de oro, la adición en exceso es perjudicial y puede detener completamente la precipitación, probablemente debido al recubrimiento completo del zinc por una película de plomo. Este efecto normalmente se produce en concentraciones por encima de 0,06 – 0,10 g/l  $Pb^{2+}$  [8], [18].

También se ha demostrado que las sales de plomo reducen el efecto inhibitor de la formación del hidróxido de zinc en la superficie del zinc, a bajas concentraciones de cianuro, como se ilustra en la Figura 3.15 [17].

Se ha demostrado que tienen efectos similares otros cationes metálicos divalentes como el Hg, Th, Bi, Cd. y Cu a concentraciones muy bajas, lo que posiblemente explica porque algunas operaciones con soluciones que contienen sólo pequeñas concentraciones de estas especies, encuentran beneficios insignificantes cuando le agregan plomo [16].

Otra ventaja de la adición de la adición de sales de plomo es que reacciona con los iones de sulfuro en la solución, formando sulfuro de plomo insoluble en lugar del altamente perjudicial sulfuro de zinc que podría formarse directamente en la superficie del zinc, inhibiendo la disolución del zinc.

### 3.2.9 Efecto de otros iones en la solución

Un resumen de los efectos de una gran variedad de especies iónicas en la precipitación con zinc, que se basan principalmente en pruebas de laboratorio, aparecen en la Tabla 3.2 [5], [8], [11], [13], [18]. Si bien estos resultados no pueden aplicarse directamente a las soluciones de la planta debido a las variaciones en las condiciones de la solución, ellos brindan una indicación relativa de las concentraciones críticas de diversas especies.

Los iones de sulfuro tienen el efecto más severo y la precipitación cesa completamente en concentraciones mayores de 20 mg/l (véase también la Figura 3.8), debido a la formación de una capa de sulfuro de zinc insoluble sobre la superficie de zinc. Este efecto se puede reducir en cierta medida en la presencia de plomo, debido a la precipitación preferencial de sulfuro de plomo. Las antiguas operaciones notaron la presencia de pequeñas cantidades de partículas de sulfuro en las cajas que contenían virutas de zinc, redujeron el consumo de zinc. Esto fue atribuido al efecto de que estos sulfuros reaccionaron con el cianuro y el oxígeno, reduciendo el contenido de oxígeno de la solución.

Algunos metales, notablemente el fierro y algunos como cobre, níquel y cobalto son precipitados pero con baja eficiencia. La precipitación del cobre puede ser inhibida por el incremento de la concentración del cianuro, altas concentraciones del cianuro puede ser necesario para iniciar eficientemente la precipitación del oro en la presencia de altos niveles de cobre.

El arsénico, antimonio, cobre, níquel y cobalto, todos pueden tener un grave efecto en la precipitación, mientras que el sulfito, sulfato, thiosulfato, tiocianato y el hierro tienen un efecto relativamente pequeño, incluso en altas concentraciones.

El mercurio, puede ser beneficioso para la precipitación en concentraciones bajas, puede alterar la precipitación y reducir la eficiencia mediante la formación de un depósito

gelatinoso que es difícil de filtrar. Se ha demostrado que la presencia de altas concentraciones de mercurio (>50 g/t) reduce la eficiencia de la precipitación del oro de manera significativa [28].

Tabla 3.2 Efecto de varias especies iónicas sobre la eficiencia de precipitación con zinc para soluciones cianuradas y diluidas de oro. ( $10^{-4} - 10^{-5}M Au(CN)_2^-$ ) [5], [8], [11], [13], [18]

Especies en solución	Concentraciones que dificultan la precipitación con zinc (mg/l)		Concentraciones sobre el cual cesa la precipitación con zinc
	Efecto Menor	Efecto Mayor	
Sulfuro	0,01 – 0,60	> 0,6	14
Cianuro de cobre	> 0,2 o 25 (Variable)	> 0,2 o 25 (Variable)	850
Antimonio	-	> 0,1	20
Arsénico	-	> 0,1	17
Niquel	5 – 150	150 – 500	-
Cobalto	-	> 5	-
Sulfito	> 10	-	-
Sulfato	> 2000	-	-
Tiosulfato	> 200	-	-
Tiocianato	> 150	-	-
Cianuro de hierro (II)	> 100	-	-

Los iones de calcio por sí solo tiene un pequeño efecto beneficioso en la precipitación, sin embargo en presencia de iones sulfato se podría formar yeso insoluble y en la presencia de carbonato, la calcita podría precipitar. Ambos son perjudiciales para la precipitación, no sólo gracias a su posible recubrimiento y pasivación del zinc, sino también por la degradación de las propiedades de filtración del precipitado y la formación de incrustaciones en las telas del filtro prensa o equipos de filtración.

Además de las especies que figuran en la Tabla 3.2, los iones cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) son perjudiciales para la precipitación por la deposición de cromo metálico sobre la superficie de zinc, lo que reduce la superficie disponible de precipitación.

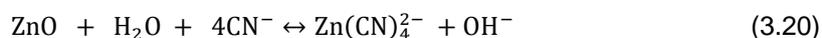
### 3.2.10 Clarificación de la solución preñada

La presencia de material particulado fino en suspensión en la solución preñada,

especialmente arcillas y silicatos coloidales, reducen la eficiencia de las precipitaciones, posiblemente por el recubrimiento de la superficie del zinc o por interferir con la extracción del oxígeno, aunque ninguno de estos efectos está demostrado o cuantificado. Además, cualquier materia sólida presente en la solución se recupera con el precipitado final por filtración y se contamina el producto final, aumentando los requerimientos de tratamientos posteriores.

### 3.2.11 Calidad del zinc

La calidad del zinc utilizado para la precipitación afecta en gran medida en la eficiencia de recuperación del oro y el consumo de zinc. El polvo de zinc fresco generalmente contiene algo de óxido de zinc (hasta el 6%) que se forma durante el proceso de fabricación y está presente principalmente como una capa en la superficie del zinc. Podría oxidarse si el polvo es expuesto al aire durante largos períodos de tiempo y esto se agrava con la presencia de humedad. La oxidación forma una capa superficial de óxido de zinc / hidróxido de zinc alrededor de las partículas que pueden inhibir la precipitación del oro. La capa de óxido / hidróxido se elimina rápidamente en una solución con cianuro [17] y algunas operaciones incluyen una etapa previa de limpieza del zinc antes de la precipitación, donde se humedece el zinc en la solución de cianuro alcalino para eliminar los recubrimientos [19]:



Por otra parte, la solución barren con baja concentración de oro podría recircularse a través del sistema de filtración del precipitado para establecer una cama de zinc limpio sin recubrimientos, listos para una efectiva precipitación. Aunque la etapa de limpieza consume algo de zinc, los efectos beneficiosos de la preparación de la superficie pueden ser muy importantes.

Además, el polvo de zinc puede contener pequeñas concentraciones de otros metales, por ejemplo el cadmio, que puede tener una variedad de efectos sobre la precipitación, como en los procesos de refinación en los pasos siguientes y puede afectar negativamente en la pureza de los lingotes al final. Estas impurezas deben ser determinadas por un análisis previo antes de la aplicación del zinc en una planta.

### **3.3 Aplicación**

Los procesos alternativos, como el carbón en pulpa (CIP) o carbón en lixiviación (CIL), se han convertido en la ruta del proceso preferido sobre el proceso Merrill-Crowe, para las plantas de procesamiento de mediana y gran escala de oro desde finales de 1970, debido a su capital y los costos de operación más bajos. Estos costos más bajos se deben principalmente a la no exigencia de la etapa de separación sólido-líquido inherentes para el proceso Merrill-Crowe. Excepto en el caso de extracción por lixiviación en pilas, este paso generalmente implica la filtración por tambor rotativo o hasta seis etapas de decantación en contracorriente en los espesadores. La etapa de separación sólido - líquido es necesaria para separar la solución cianurada aurífera de los residuos sólidos lixiviados. En los procesos basados con el carbón activado, el oro se adsorbe en los gránulos del carbón durante o después de la lixiviación con cianuro. Los carbones luego pueden ser fácilmente clasificados y lavados de los lodos de lixiviación. Sin embargo, a pesar de estos costos potencialmente altos de capital y operativos, el proceso Merrill-Crowe todavía es de aplicación para determinadas aplicaciones específicas.

#### **3.3.1 Alta proporción de plata / oro**

El proceso Merrill-Crowe es preferible en lugar del carbón activado, para los procesos cuando la relación plata / oro en la solución preñada de lixiviación es alto. Una serie de documentos apoyan este tema, pero se consideraría la posibilidad de utilizar el proceso Merrill-Crowe cuando esta relación es superior a 2 o 3. En condiciones normales de

funcionamiento de la planta, cuando la presencia del complejo cianurado de plata es baja, se puede cargar con mayor eficacia el oro en el carbón activado. Esto significa que para una determinada concentración de oro en solución se necesita una mayor cantidad de carbón que se debe mover a través de los tanques de lixiviación y clarificación para su posterior extracción. Esto aumenta los costos operativos y de capital para los procesos basados con el carbón activado y puede resultar el proceso Merrill-Crowe, como una alternativa viable por razones económicas.

### **3.3.2 Alto contenido de mercurio**

En ambos como extracción por lixiviación y lixiviación en tanque agitado, el mercurio puede ser disuelto a partir del mineral con cianuro. En las plantas que utilizan los procesos a base de carbón, los complejos cianurados solubles de mercurio son adsorbidos en los gránulos de carbón activado. El mercurio se retira posteriormente durante la etapa del proceso de elución, junto con el oro y la plata. Sin embargo, puede contaminar las áreas de trabajo durante las diferentes etapas de procesamiento después de la elución, como la desorción del oro de la solución preñada, además en los hornos de regeneración del carbón activado y en las celdas de electrodeposición.

Los cátodos pueden ser calentados (volatilización del mercurio) para recuperar el mercurio residual, pero en ese momento en el proceso, se dan importantes pérdidas de mercurio y la contaminación puede ocurrir. Estas pérdidas y la posterior contaminación son más controlables cuando el proceso Merrill-Crowe se utiliza. El complejo cianurado de mercurio se elimina con una eficacia mayor del 95% de una solución clarificada por la cementación con zinc. El mercurio precipitado se recupera junto con el oro y la plata en la etapa de filtración, inmediatamente después de la precipitación. El precipitado se recoge en el filtro y se transporta directamente al horno de retorta. La mejora con la gestión del mercurio se asocia con el proceso Merrill-Crowe, puede conducir a la selección de esta vía de proceso en vez de la utilización del carbón activado para la solución. Esto es particularmente cierto

para las operaciones de lixiviación en pilas, donde el proceso Merrill-Crowe o la utilización del carbón activado como etapas de recuperación de oro de la solución, tienen costos de capital similares, pero los costos operativos asociados con la extracción del oro del carbón activado pueden ser superiores a la del proceso Merrill-Crowe.

### **3.3.3 Otras aplicaciones**

El proceso Merrill-Crowe se ve menos afectada por los reactivos de flotación y otros compuestos orgánicos que un proceso a base de carbón activado y podría ser considerado como una alternativa cuando los concentrados de flotación están siendo lixiviados. Los gránulos de carbón activado absorben los reactivos y otros compuestos orgánicos, esto puede afectar su capacidad de carga de oro mediante la saturación de los sitios disponibles. Los costos para plantas con leyes pequeñas o alta ley, que usan el proceso Merrill-Crowe a veces puede ser inferior a la de las plantas que usan un proceso a base de carbón activado, debido a los costos de operación altos de la planta durante la extracción del oro del carbón.

### **3.4 El diagrama de flujo básico**

Los pasos principales en el proceso Merrill-Crowe son: clarificación, de-aeración, cementación con zinc y filtración. La solución es recibida en el tanque de solución preñada no clarificada de una operación de lixiviación en pilas hacia una sección de separación sólido - líquido. La solución debe ser aclarada a valores alrededor de 1 ppm de sólidos suspendidos para que se produzca una efectiva cementación. Después de la clarificación, la solución se bombea desde el tanque de solución clarificada para la de-aeración en la torre Crowe. Se aplica vacío a la torre y el contenido de oxígeno disuelto de la solución rica se reduce de un valor de 7 ppm a menos de 1 ppm de oxígeno disuelto. La solución sale de la torre y se bombea como alimentación a los filtros prensa. Un flujo de solución (solución barren o rica dependiendo) que contiene el polvo de zinc entra en la tubería por la succión

de la bomba. El nitrato de plomo también se puede añadir en este punto, si es necesario. El precipitado de oro y otros metales preciosos, así como el exceso de zinc y otros metales básicos se recogen en el filtro prensa. Periódicamente, este filtro se vacía y el precipitado luego se seca o calcina antes de la fundición y refinación, dependiendo de su contenido de mercurio y otros metales base.

### **3.5 Consideraciones sobre el proceso de cementación**

La aplicación práctica de la precipitación con zinc para el tratamiento de soluciones relativamente diluidas provenientes de la lixiviación del oro y soluciones calientes concentradas provenientes de la elución del carbón, son muy diferentes y los dos sistemas se consideran por separado, a continuación se detallara el primero con sus consideraciones respectivas:

#### **3.5.1 Precipitación de soluciones frías de baja concentración de oro en solución**

El proceso Merrill-Crowe se utiliza para tratar soluciones a temperaturas cercanas al ambiente, que van desde apenas por encima de 0 °C a 40 °C, dependiendo del clima y método de procesamiento, variando la ley de oro entre aproximadamente 0,5 y 10,0 g/t.

##### **3.5.1.1 Preparación de la solución - clarificación**

La precipitación de soluciones frías, diluidas que contienen el complejo cianurado de oro en solución, sólo puede ser mejorada eficientemente en soluciones clarificadas, que contengan menos de 10 mg/l de sólidos en suspensión y preferiblemente por debajo de 5 mg/l. En consecuencia, los lodos lixiviados deben ser tratados mediante procesos de separación sólido - líquido, como el espesamiento o la filtración. Las soluciones producidas directamente por otros procesos como la lixiviación en pilas o la lixiviación en bateas, por lo general requieren una mayor clarificación para producir un alimento aceptable para la

precipitación. La aclaración se puede lograr por medio de una variedad de equipos, dependiendo de la cantidad y calidad de la solución, que va desde filtros de placa y marco, hojas, velas, de discos, filtros clarificadores de cama de arena, tanques de sedimentación y clarificadores tipo Hopper (clarificador con forma de tolva).

Este paso puede implicar una o dos etapas dependiendo de la claridad de la solución entrante. En la primera etapa, se emplean normalmente un clarificador de rastrillo o un clarificador de tolva (Hopper), este paso mejora la claridad de la solución a un valor inferior de aproximadamente 25 ppm. El segundo paso es normalmente una filtración con un filtro a presión de hojas o un filtro de arena. El filtro de hojas es el más adecuado para producir una solución clarificada menor a 1 ppm de sólidos suspendidos, necesarios para que se produzca la precipitación efectiva. Estos tipos de filtros han reemplazado el uso de filtros de hojas a vacío y los filtros prensas, que se utilizaban anteriormente en el siglo 20. El uso de la tierra diatomea como una ayuda de recubrimiento de pre-filtrado es ampliamente utilizado para alcanzar las tasas de filtración y la claridad requerida en la solución. Así también como la pre-capa, que a veces se añade continuamente durante la clarificación como alimento en la solución preñada (solución rica), ayudando a filtrar con mayor eficacia.

### **3.5.1.2 De-aeración**

La solución también debe ser de-aereada a una concentración de oxígeno disuelto por debajo de 1,0 mg/l y preferiblemente por debajo de 0,5 mg/l, para evitar reacciones secundarias indeseables que reducen la eficiencia de precipitación y consumen zinc en exceso. Esto usualmente se consigue mediante la aplicación de vacío a la torre. Varios métodos han sido empleados para aumentar el área de superficie de la solución en la torre de vacío, con el objetivo de ayudar a la liberación del oxígeno, tales como la alimentación de la solución en forma de aerosol o goteo en cascada. El vacío necesario para de-aerear suficientemente la solución varía en función de la temperatura y la altitud de la operación. El requisito de vacío disminuye con el aumento de la temperatura y la altitud sobre el nivel del

mar. Por ejemplo: a 20 °C, a nivel del mar, requiere un vacío de 27,4 pulgadas de mercurio para reducir la concentración de oxígeno disuelto a 0,5 mg/l, en comparación con sólo 22,0 pulgadas de mercurio a 1640 metros (5400pies) sobre el nivel del mar. Si la temperatura se incrementa a 30 °C, los requerimientos de vacío sería 26,7 y 21,3 pulgadas de mercurio para las dos alturas, respectivamente.

Las torres de de-aeración o Crowe pueden seguir una serie de diseños. Los diseños más recientes emplean torres de relleno o las torres en cascada equipadas con planchas offset (ruleros). El vacío se aplica típicamente a la parte superior de la torre por una bomba de vacío de anillo líquido, usando una solución estéril (solución barren) como sello de agua.

Algunas plantas incluyen un tanque de carga atmosférica situada entre la torre y la bomba de vacío. Este tanque, con su asociación a una descarga barométrica, impide el traspaso de la posible solución con oro a la bomba de vacío, sobre todo en condiciones de rebose de la torre. También actúa como un receptor de vacío en la misma forma que un receptor de aire en un sistema de aire comprimido. La descarga barométrica normalmente se sitúa con una solución llena, que proporciona un sellado al vacío.

Una vez que en la solución se redujo la concentración de oxígeno disuelto, es difícil prevenir el ingreso de aire a la solución. Se recomienda utilizar tubos soldados entre la torre de vacío y el filtro prensa, y la succión de la bomba debe estar adecuadamente diseñada y protegida. La bomba de alimentación hacia los filtros prensa pueden ser bombas centrífugas horizontales o verticales. Una bomba vertical en línea sumergida en un baño, es más eficaz para evitar el ingreso de aire, y por lo tanto el oxígeno. Sin embargo, bombas centrífugas horizontales, ya sea con prensaestopas o sellos mecánicos se han aplicado con éxito. Se debe tener cuidado de revisar el nivel de funcionamiento la torre de vacío, se necesita proporcionar la carga neta positiva de succión para que las bombas brinden alimentación hacia los filtros prensas y así evitar la cavitación. Se debe proporcionar suficiente tiempo de residencia en la parte inferior de la torre para que el sistema de control de nivel pueda

funcionar eficazmente. Aunque los sensores de instrumentación y válvulas de control normalmente se utilizan para controlar el nivel de la torre.

La concentración de cianuro libre y pH deben ajustarse a los niveles óptimos antes de la precipitación, como se indica en las secciones 3.2.2 y 3.2.7.

### **3.5.1.3 Precipitación**

El zinc se añade a un ratio entre 5 y 30 veces el requerimiento estequiométrico de los metales preciosos en función de la composición de la solución y la eficiencia operativa. Por ejemplo, una solución que contiene 5 g/t de oro requeriría una tasa de adición de zinc de 17 g/t en solución, con 10 veces el requerimiento estequiométrico (ecuación 3.14). El polvo de zinc se puede agregar directamente a la solución preñada (solución rica), o puede ser premezclada con una solución de cianuro, para preparar la superficie del zinc, se agregará como un lodo.

Si es necesario debe añadirse a la solución una sal de plomo soluble (sección 3.2.8) después de la clarificación para mejorar la precipitación del oro por la formación de sales de plomo secundarias (por ejemplo, sulfuro de plomo o sulfato). El nitrato de plomo se suele utilizar para este propósito debido a su alta solubilidad, bajo costo y la disponibilidad en todo el mundo. Acetato de plomo se ha utilizado en alguna ocasión, pero se ha encontrado que puede causar problemas de filtración en algunos casos debido a la formación de sales de acetato cristalino (Ca, Al). El plomo se suele añadir a un ritmo de aproximadamente una décima parte del zinc.

Este paso puede ocurrir en un cono de zinc o emulsionante que pueden estar en línea con el flujo principal de la solución del proceso, es decir que se encuentra debajo de la torre de de-aereación o alternativamente ubicado sobre la línea de succión de la bomba de alimentación hacia el filtro prensa. La experiencia ha demostrado que la mayoría de la

precipitación ocurre realmente en el filtro prensa debido a que la solución pasa a través de la torta de precipitado, que contiene zinc en exceso. Los alimentadores de zinc a principios se movían lentamente mediante cintas transportadoras, que tendía a añadir zinc en pequeñas cantidades por la caída al final de la cinta transportadora. Una nueva generación de alimentadores de vibración regulable o alimentadores de pulso, ya están disponibles. La mejora del control ha llevado a la reducción del consumo de zinc en general y a ser más eficiente la precipitación. Aunque el zinc es generalmente añadido en seco, en algunas operaciones se pre-mezcla con una solución cianurada. Esto puede devolver cualquier óxido e hidróxido de zinc presente, de nuevo al estado metálico.

#### **3.5.1.4 Filtración del precipitado**

El tiempo de retención permitido para la precipitación es muy variable en las diferentes operaciones. La cinética de la reacción son tales que, en ausencia de cualquier especie de interferencia (es decir: oxígeno y los iones de sulfuro), la precipitación es completada en unos pocos minutos de la adición del zinc. Recipientes con tiempos de reacción de 2 - 5 minutos son ocasionalmente provistos sin circuitos, pero generalmente la reacción se realiza en una tubería larga (y posiblemente en el sistema de bombeo) entre el punto de adición de zinc y el sistema de filtración usado para la precipitación [31]. Los filtros también pueden ser recubiertos con zinc para proporcionar un lecho inicial en el que la precipitación puede tener lugar.

Un gran número de sistemas de filtración se han utilizado para almacenar el precipitado formado de metales preciosos de la mezcla de la solución preñada con el zinc, tales como varios tipos de filtros de placa y marco, hojas, discos y de velas, operando sobre un rango de presiones y caudales. A menudo, se utiliza la tierra diatomea para ayudar a la filtración, ya sea en la solución preñada (solución rica) durante la precipitación o se utiliza para el recubrimiento previo de los filtros prensa para crear un medio adecuado de filtrado o una combinación de los dos.

Los filtros prensa son ampliamente utilizados para recuperar el precipitado, a pesar de mano de obra para vaciar y volver a poner en línea, además es relativamente barato de instalar. Las recientes mejoras en los filtros prensas ahora incluyen cambiadores de placas para facilitar el vaciado. El uso de filtros de lona o papeles de filtro entre las placas, pueden provocar el desprendimiento de la torta y la limpieza más fácil. Otra alternativa es un filtro de vela, estas unidades tienen la ventaja de ser fáciles de automatizar y realizar el lavado en contracorriente, una desventaja es que el precipitado lavado a contracorriente es un lodo diluido y requiere una etapa de filtración.

### **3.5.1.5 Manejo del precipitado y su tratamiento**

En algunas de las plantas más grandes, los volúmenes de precipitación pueden ser grandes y se debe prestar atención para facilitar el manejo y transporte de materiales. Especialmente en el caso de los filtros prensa, se utilizan transportadores simples, transportadores de rodillos e incluso los recipientes de almacenamiento, pueden ser empleados para transportar el precipitado hacia los hornos de secado, retortas o hacia los hornos de refinación. Además, la higiene y el control del polvo son importantes debido a que el precipitado puede contener mercurio. En algunas operaciones, los precipitados pueden tener un alto contenido de metales base y azufre, se utiliza la digestión con ácido clorhídrico o nítrico para disolver el hierro, cobre y otros metales base, si es posible se debe evitar el manejo de los propios ácidos debido a que es bien conocido que la manipulación de soluciones viscosas ácidas es difícil y potencialmente peligrosas por la evolución del gas hidrógeno. Sin embargo, los últimos avances en materiales poliméricos o de fibra de vidrio han hecho que el diseño y las especificaciones de estos equipos sean más fáciles. Si los precipitados contienen mercurio, se requerirá una retorta. La calcinación se refiere a la oxidación de los metales base en el precipitado a fin de que ellos se reporten en la escoria durante el refinado. Cuando se hace correctamente y en combinación con un fundente efectivo, este paso puede eliminar el requisito de la digestión ácida.

### 3.5.1.6 Eficiencia de los procesos

El proceso es capaz de producir una solución barren reducida en oro que contiene menos de 0,03 g/t de oro, en algunas operaciones logran valores menores de 0,01 g/t de oro. En consecuencia, la eficiencia de precipitación suele ser siempre superior al 99,5%.

La solución barren se recircula en el sistema de lixiviación en pilas. Los productos sólidos de precipitación varían enormemente, dependiendo de la composición de la solución preñada, la eficiencia de la precipitación y el método de eliminación de sólidos de la solución. Los componentes más importantes y sus rangos aproximados son los siguientes:

Oro y plata:	25-75%.
Zinc:	3-20%.
Tierra diatomea:	0-25%.
Sílice:	1-10%.
Otros metales, por ejemplo: Pb, Hg y Cu:	1-10%.

## 3.6 Estudio del proceso Merrill-Crowe, solubilidad del zinc en soluciones cianuradas alcalinas

### 3.6.1 Consideraciones termodinámicas del sistema $\text{Zn} - \text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$

Los diagramas  $E_h - \text{pH}$  describen estas reacciones como se muestran en la Figura. 3.16 (a-c). Los cálculos se basan en los datos termodinámicos tomadas de las referencias [5], [12], [24].

A partir de estas figuras puede verse que el zinc se oxida a todos los valores de pH, mientras que el oxígeno disuelto se reducirá. Además, el zinc puede reducir el agua a hidrógeno en todo el rango de pH. Por conveniencia, las actividades y concentraciones se

han asumido que son iguales, es una suposición razonable teniendo en cuenta las concentraciones relativamente bajas de las especies de cianuro y zinc en la solución.

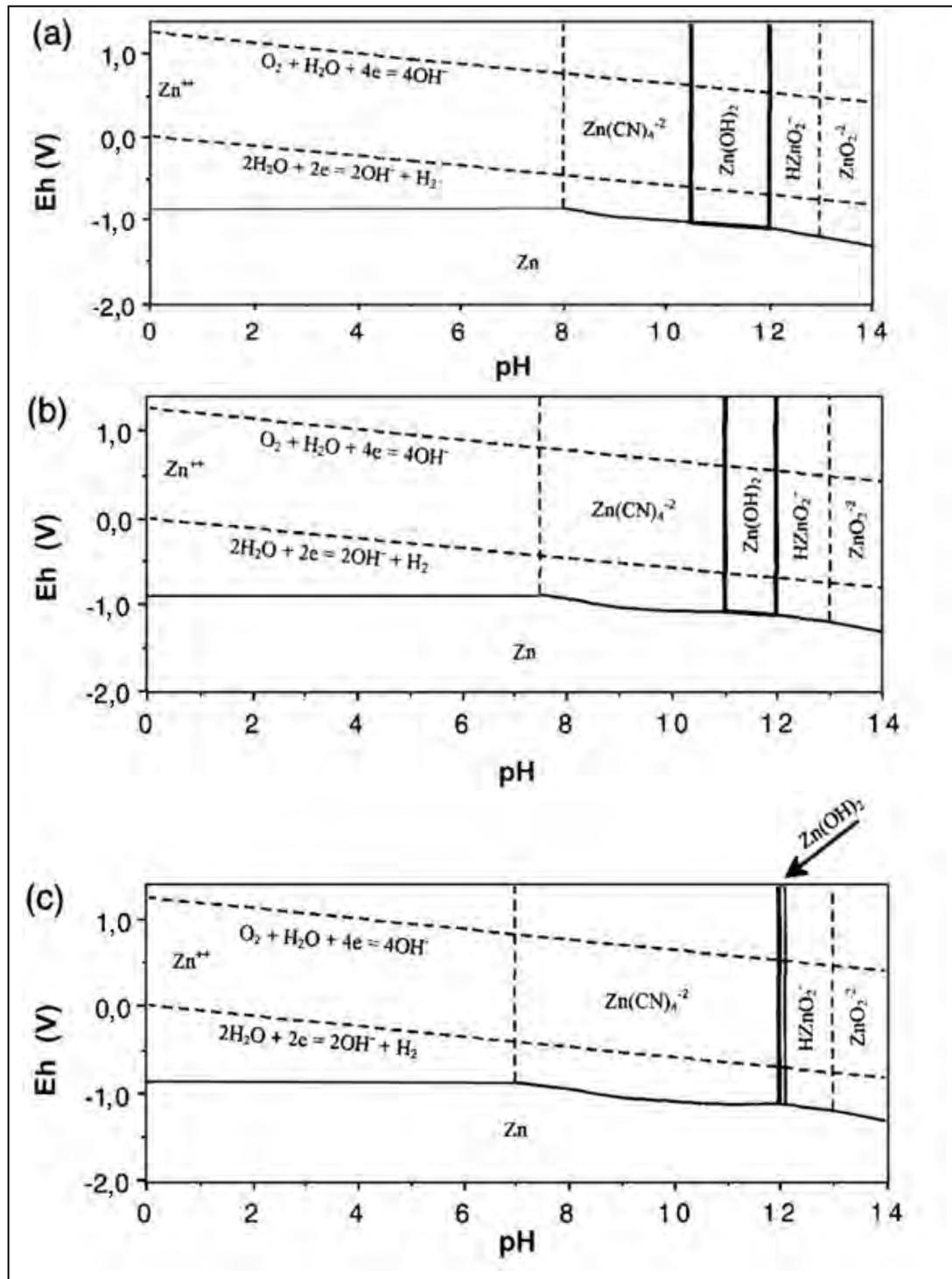


Figura 3.16 Diagramas  $E_h$  - pH para el sistema Zn -  $CN^-$  -  $H_2O$  a tres concentraciones de cianuro de sodio,  $[Zn(II)] = 1,5 \times 10^{-4}$  M (10 mg/l), 25 °C; (a) 0,1 g/l, (b) 0,3 g/l, (c) 0,5 g/l

### 3.6.2 Resultados y discusión

Los experimentos se realizaron primero para establecer la reproducibilidad de estas mediciones. Dos series de experimentos se llevaron a cabo, cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.3.

#### 3.6.2.1 La concentración de oxígeno disuelto

Se ha sugerido que la eliminación ineficiente de oxígeno disuelto en la torre de vacío de de-aereación es un serio problema en muchos sistemas de Merrill-Crowe [8]. El consumo excesivo de zinc se produce en estas condiciones. Como se muestra en la Figura 3.17, cuando el nivel de oxígeno se incrementa especialmente a altas concentraciones de cianuro, la solubilidad del zinc se incrementa sustancialmente. De hecho, aproximadamente el 50% del zinc se disuelve cuando están presentes 0,5 mg/l de  $O_2$  y 0,5 g/l de NaCN. La reacción química correspondiente es la ecuación (3.18).

Si uno solo considera la eficiencia del polvo de zinc, la Figura 3.17 sugiere que es mejor cuando sea menor la concentración de oxígeno disuelto. Pero la evidencia ha sido presentada para demostrar que, la integridad de la cementación de oro se incrementa para bajas concentraciones de oxígeno (menos de 1 mg/l) en solución [5]. En este contexto, es quizás de interés que las soluciones procedentes para la precipitación después de de-aereación por el proceso de vacío tienen típicamente concentraciones de oxígeno en el intervalo de 0,5 a 1,3 mg/l [32]. Halbe [8] también encontró que la cantidad de oxígeno disuelto en una solución típica preñada (solución rica), comúnmente se reduce a aproximadamente 0,5 ppm en la torre de vacío.

En vista de estos hechos, el resto de la investigación se basa en datos experimentales obtenidos en soluciones con 0,5 mg/l de oxígeno disuelto inicial.

### 3.6.2.2 La concentración de cianuro

Insuficiente cianuro libre en solución es también un problema común encontrado en la precipitación Merrill-Crowe, lo que puede resultar en la formación de  $Zn(OH)_2$  y en consecuencia, producir altas concentraciones de oro en la solución barren. Esto puede explicarse por la inspección de los diagramas  $E_h$  - pH en la Figura 3.16 (a-c). Estos muestran que al aumentar la concentración de cianuro, el intervalo de pH para la precipitación del  $Zn(OH)_2$  disminuye. Cuando la concentración de cianuro de sodio supera 0,5 g/l, no se produce la precipitación del  $Zn(OH)_2$  a esta concentración de zinc en cualquier valor de pH.

Tabla 3.3 Reproducibilidad experimental

Experimento	Solubilidad del zinc (mg/l)
Condiciones: 0,3 g/l NaCN, pH 11,2, 0,5 mg/l $O_2$ , 22 °C.	
1	2,0
2	4,4
3	4,7
Condiciones: 0,5 g/l NaCN, pH 11,2, 0,5 mg/l $O_2$ , 22 °C.	
1	8,6
2	8,7

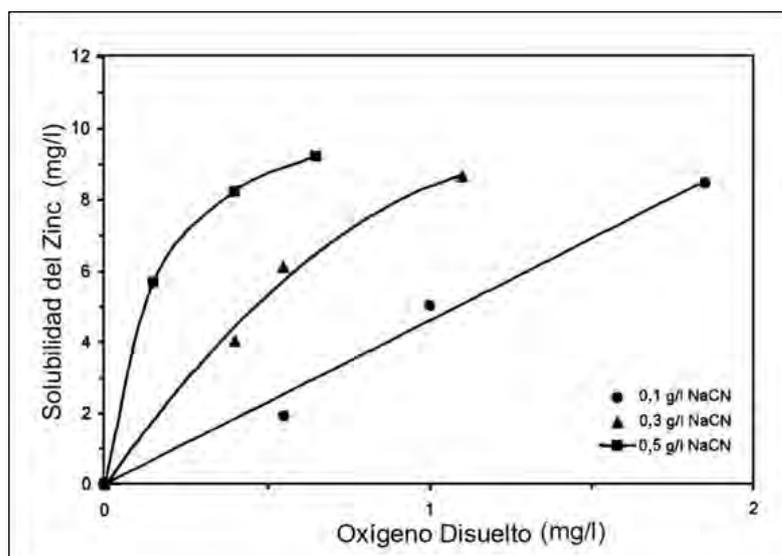


Figura 3.17 Efecto de la concentración inicial de oxígeno disuelto sobre la solubilidad del zinc; pH 10,9, 0,1 g/l de NaCN, 22 °C

La Figura 3.18 expresa la relación entre la solubilidad de zinc y la concentración de cianuro. De estos resultados puede observarse que, en la solución cianurada alcalina la solubilidad del zinc se incrementa con el incremento de la concentración de cianuro debido a la mayor estabilidad de los complejos de cianuro de zinc.

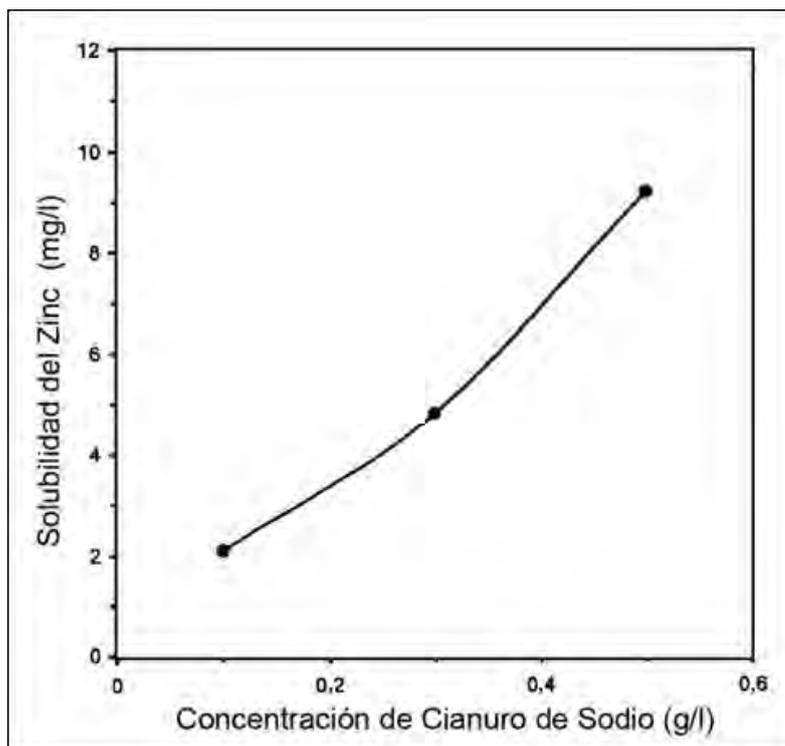


Figura 3.18 Efecto de la concentración de cianuro sobre la solubilidad del zinc, pH 10,5, 0,5 mg/l  $O_2$  y 22 °C

A bajas concentraciones de cianuro es considerado el equilibrio entre el complejo  $Zn(CN)_4^{2-}$  y el hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$ , cuando el hidróxido de zinc es estable [15], y se presenta la reacción correspondiente mediante la ecuación (3.10).

Por tanto, es evidente que el aumento de la concentración de cianuro resulta en un aumento de la concentración del complejo  $Zn(CN)_4^{2-}$  y en consecuencia, reduce la cantidad del  $Zn(OH)_2$  formado, lo cual es beneficioso para el proceso Merrill-Crowe.

Altas concentraciones de cianuro no siempre es ventajosa. Sin embargo, cuando la concentración de cianuro esta en exceso del valor necesario para evitar cualquier formación significativa de hidróxido de zinc y hay suficiente cianuro libre presente para maximizar la velocidad de precipitación de los metales preciosos, el exceso de zinc se disolverá debido a la concentración de cianuro libre.

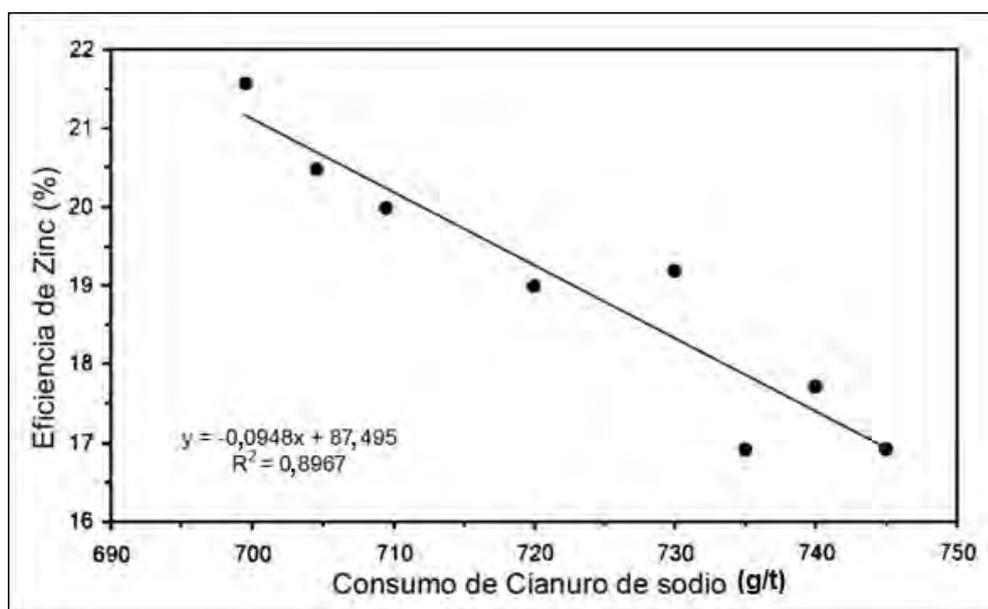


Figura 3.19 El análisis de regresión del consumo de cianuro de sodio sobre la eficiencia del zinc.

El análisis de regresión de los datos de la operación de una planta corrobora esta observación. El modelo de regresión, presentado en la Figura 3.19, muestra un aumento de la concentración de cianuro (por encima de 690 g/t de NaCN), y una disminución en la eficiencia del zinc debido a la disolución excesiva del zinc, la eficiencia del zinc se define como el requisito de zinc estequiométrico para la precipitación de metales preciosos dividido por la cantidad total de zinc añadido.

### 3.6.2.3 El efecto del pH

La formación del  $Zn(OH)_2$  es una preocupación importante en la precipitación Merrill-Crowe, debido a que su formación retrasa la cementación de metales preciosos.

Teóricamente se puede utilizar los diagramas  $E_h$  - pH para predecir la región del pH para la formación y estabilidad del complejo  $Zn(OH)_2$ . Pero los diagramas  $E_h$  - pH se construyen sobre la base de datos termodinámicos conocidos y tienen ciertas limitaciones inherentes [15]. El uso de los diagramas de solubilidad versus el pH en conjunto con los diagramas  $E_h$  - pH es un método práctico para determinar el rango de pH para la formación del hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$ . Cuando el insoluble  $Zn(OH)_2$  está formado, la actividad del zinc en solución será estrictamente limitada por el bajo valor del producto de solubilidad del complejo  $Zn(OH)_2$ . Esto resulta en una evidente disminución de la solubilidad de zinc.

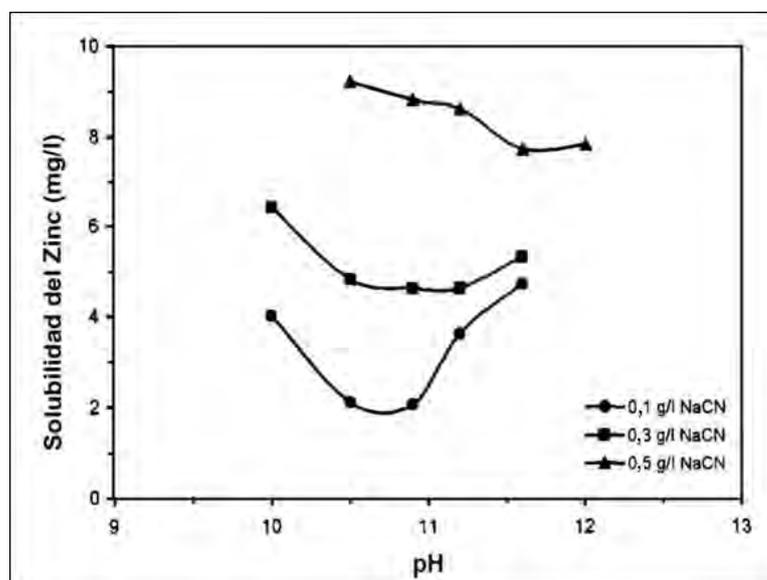


Figura 3.20 Efecto del pH sobre la solubilidad del zinc, 0,5 mg/l  $O_2$ , 22 °C

La solubilidad de zinc como una función del pH se presenta en la Figura. 3.20, se puede observar que:

- Para las concentraciones de cianuro de 0,1 y 0,3 g/l de NaCN, la solubilidad del zinc alcanza un mínimo en un rango del pH entre 10,5 – 11,2, lo que implica la formación de algunos hidróxido insolubles de zinc y.
- Para una concentración de cianuro de 0,5 g/l NaCN, la solubilidad del zinc alcanza un valor mínimo a un pH de aproximadamente 12,0, lo que también implica la formación del hidróxido de zinc insoluble.

La comparación de los resultados anteriores con los de la Figura 3.16 (a-c), indica una buena concordancia entre las predicciones termodinámicas y los resultados experimentales. A concentraciones de cianuro de 0,1 y 0,3 g/l de NaCN, la formación del hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$  es predicha en el rango de pH 10,4 – 12,0 y 11,0 – 12,0, respectivamente. Esto está apoyado por los datos experimentales (Figura 3.20) que indica, se formaron algunos complejos de  $Zn(OH)_2$  sobre el intervalo de pH 10,3 – 11,4 a una concentración de 0,3 g/l de NaCN y se puede observar su efecto sobre la solubilidad del zinc, también se formó hidróxido de zinc sobre el intervalo de pH 10,3 – 11,2 a una baja concentración de cianuro de sodio (0,1 g/l). El aumento de la solubilidad del zinc observado experimentalmente en el rango de pH 11,2 – 12,0 es presumiblemente debido a la formación de concentraciones crecientes de la especie  $HZnO_2^-$ , como se predijo por la termodinámica. Por encima de pH 12,0 el complejo soluble  $HZnO_2^-$  predomina. Algunos complejos mixtos ciano-hidroxi complejos, tales como el complejo  $Zn(OH)_x(CN)_y^{2-}$ , también se pueden formar bajo estas condiciones que contribuyan a la mayor solubilidad del zinc [5].

#### 3.6.2.4 La concentración del plomo

Se demostró en el año 1894, la mejora experimentada en el proceso Merrill-Crowe cuando se agregaron sales de plomo. Desde hace tiempo se considera que esta mejora es debido a la formación de un par zinc-plomo [5]. El diagrama  $E_h$  - pH del sistema  $Zn - Pb - CN^- - H_2O$  se da en la Figura 3.21, que muestra termodinámicamente que el plomo puede ser reducido al estado metálico en una solución de cianuro alcalino. El ión  $Pb^{2+}$  se reduce en la superficie del zinc, formando zonas catódicas con carga del plomo metálico [15]. Se cree que las especies cargadas negativamente de cianuro de oro y plata se reducen preferentemente en estas regiones. Esto ayuda a localizar la deposición de oro y plata, evitando que toda la superficie del zinc quede revestida con oro.

En la Figura 3.22 se presenta los resultados experimentales que muestran los efectos de la concentración del nitrato de plomo sobre la solubilidad del zinc. En la concentración de 10 - 15 ppm de nitrato de plomo (0,006 hasta 0,009 g/l del ión  $Pb^{2+}$ ), la solubilidad del zinc alcanza un máximo en condiciones de 0,1 y 0,3 g/l de cianuro de sodio NaCN, que coincide con la concentración óptima observada de plomo para el proceso de precipitación [15]. El aumento en la solubilidad del zinc implica que, es la reducción de iones de plomo sobre la superficie del zinc que aumenta la disolución del zinc en una solución cianurada alcalina. Se examinó el efecto perjudicial de la adición en exceso del nitrato de plomo utilizando un microscopio electrónico de barrido, muestra como se revistió completamente una partícula de zinc con depósitos de plomo cuando se han añadido 150 mg/l de nitrato de plomo  $Pb(NO_3)_2$ .

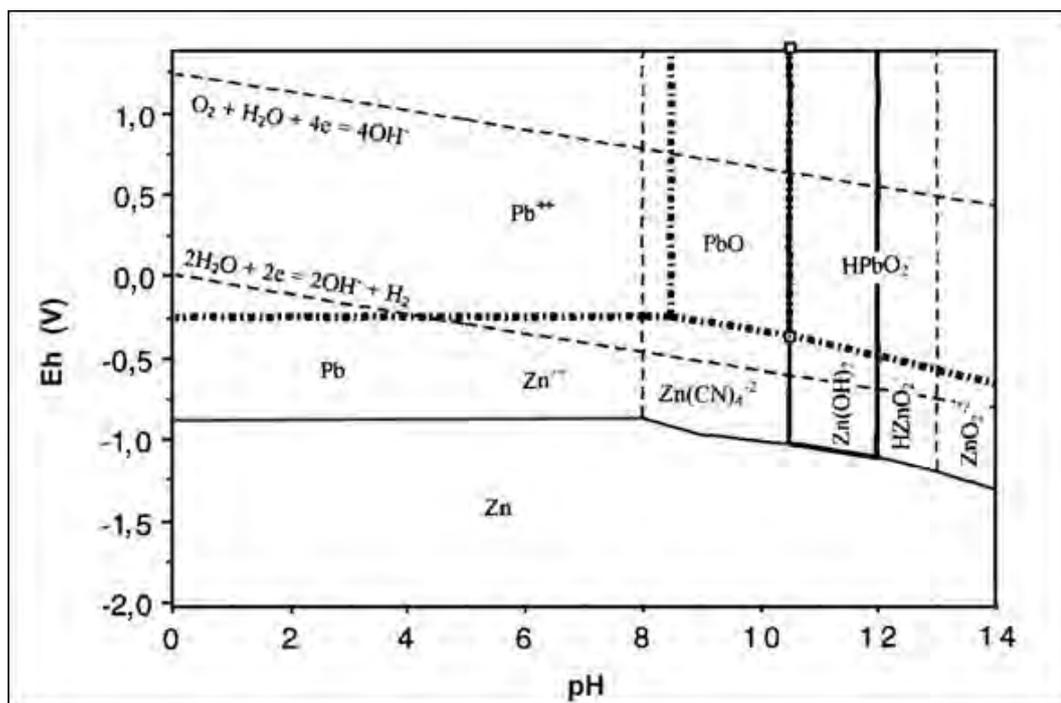


Figura 3.21 Diagrama Eh - pH para el sistema Zn - Pb -  $CN^-$  -  $H_2O$ ; 0,1 g/l de NaCN,  $[Zn(II)] = 1,5 \times 10^{-4}$  M, 10 mg/l de  $Pb(NO_3)_2$

Se ha demostrado también que el uso del plomo reduce el efecto inhibitor de la formación de hidróxido de zinc sobre la superficie del zinc a bajas concentraciones de cianuro. Parga [21] encontró que la presencia de pequeñas cantidades de iones de plomo desplaza la

pasivación actual de la curva de polarización anódica del zinc a un nivel superior, en el caso extremo por un orden de magnitud. Este hallazgo puede ser utilizado para explicar la Figura 3.22. A bajas concentraciones de cianuro (0,1 y 0,3 NaCN g/l), el hidróxido de zinc es termodinámicamente estable, mientras que a altas concentraciones de cianuro (0,5 g/l de NaCN), el hidróxido de zinc es termodinámicamente inestable. De este modo, se aprecia el efecto beneficioso de la adición de la sal de plomo en los sistemas de baja concentración de cianuro.

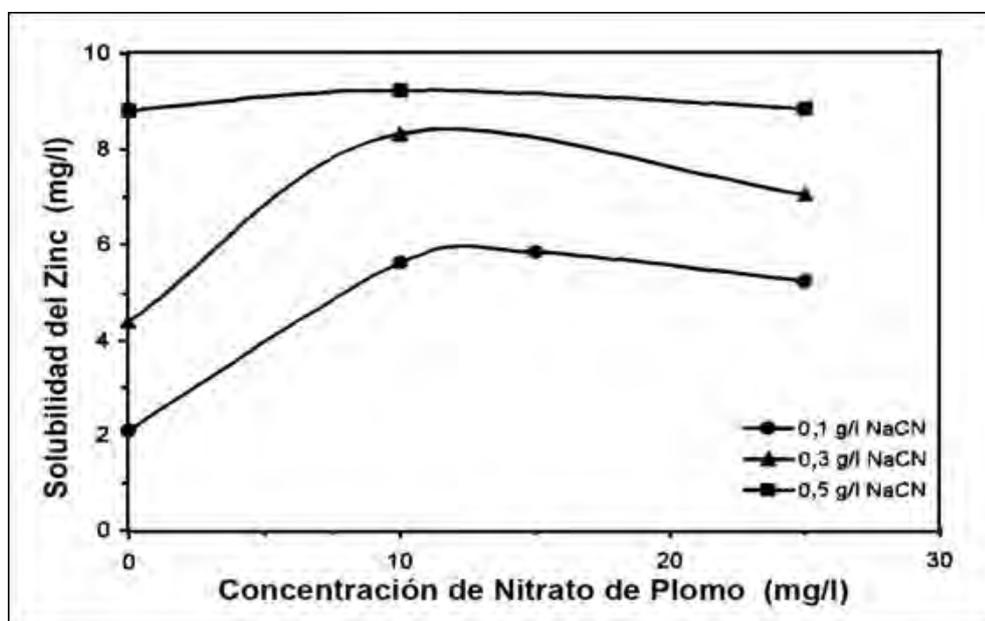


Figura 3.22 Efecto de la adición de sal de plomo sobre la solubilidad del zinc, 0,5 mg/l  $O_2$ , pH 10,9, 22 °C

### 3.6.2.5 Resumen y conclusiones

Las siguientes conclusiones se pueden extraer de este estudio:

- El aumento de la solubilidad del zinc se incrementa con el incremento de la concentración de oxígeno disuelto en la solución. Por lo tanto, cualquier falla en mantener baja la concentración de oxígeno disuelto (por ejemplo > 0,5 mg/l) en la

torre de vacío causará el exceso del consumo de polvo de zinc y una pobre eficiencia.

- Se incrementó la solubilidad del zinc con el incremento de la concentración de cianuro en una solución de cianuro alcalino. Una alta concentración de cianuro es beneficioso para la cementación de oro y plata, pero se experimenta menor eficiencia del zinc debido a la disolución del zinc en exceso.
- El análisis de regresión de los datos de funcionamiento de una planta, muestra que altas concentraciones de cianuro se traducirá en una disminución de la eficiencia del zinc para la precipitación (Figura 3.19). Esto está en buen acuerdo con los resultados de laboratorio descritos en la sección 3.6.2.2.
- En una solución cianurada alcalina, no hay ningún valor de pH común en el cual se producirá la precipitación de hidróxido de zinc. El pH para la precipitación del hidróxido de zinc depende de la concentración de cianuro.
- La solubilidad del zinc alcanza un valor máximo cuando se tiene entre 10 - 15 mg/l de nitrato de plomo. Además, coincide con la concentración de plomo óptima para el proceso de precipitación que se observa en la práctica.

## **CAPITULO IV PRUEBAS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se inicia con el planteamiento de la justificación, los objetivos (generales y específicos) e hipótesis, después se realizará un análisis de antecedentes operacionales como la concentración de los iones más influyentes en el proceso de cementación, se compara la concentración de los iones en la solución barren y en la solución preñada. De igual manera se ilustra la línea base con la cual se estuvo operando la planta Merrill-Crowe, las variables en estudio son: ratio de zinc, concentración de cianuro libre en la planta, ley de oro en la solución preñada y en la solución barren.

Después de revisar el fundamento teórico, se inicia las pruebas para verificar el cumplimiento de los objetivos planteados de la presente tesis.

### **4.1 Justificación**

Cuando ingresaba a operación un filtro prensa recién cosechado, este ingresaba con una concentración alta de oro en la solución barren por lo cual se optaba por reducir el flujo y minimizar su impacto sobre el flujo total pero no se producía la cantidad de onzas iniciales de oro antes de la salida de operación del filtro prensa, perjudicando la producción.

Se necesita revisar la calidad del polvo de zinc utilizado en el proceso Merrill-Crowe y observar si esta es la causa del alto consumo de zinc. Revisar la aplicación industrial de otros productos que permitan reducir el consumo mensual de zinc, ya que influyen en los costos variables.

Se necesita minimizar los consumos de reactivos utilizados para el proceso de destrucción de cianuro con  $\text{SO}_2$ /Aire e incrementar el flujo de tratamiento, de ser factible sería muy importante reducir la concentración de cianuro libre operativa para el proceso de precipitación a la mínima necesaria, debido a que el proceso de destrucción de cianuro está ubicada después de la precipitación y se reduciría la concentración de cianuro WAD que ingresa al proceso de destrucción de cianuro.

## **4.2 Objetivos**

### **4.2.1 Objetivos generales**

- Reducir el ratio operativo de zinc en la planta Merrill-Crowe.
- Reducir la concentración de cianuro libre operativa en la planta Merrill-Crowe.
- Disminuir en el menor tiempo posible la concentración de oro en la solución barren a 0,014 ppm sobre un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado.
- Reducir los costos variables de la planta de destrucción de cianuro.
- Determinar si se está produciendo la pasivación del polvo de zinc.

### **4.2.2 Objetivos específicos**

- Reducir el ratio operativo de zinc de 3,0 a 2,2 en la planta Merrill-Crowe.
- Reducir la concentración de cianuro libre operativa de 100 ppm a 65 ppm en la planta Merrill-Crowe.
- Disminuir en menos de una hora la concentración de oro en la solución barren hasta 0,014 ppm sobre un filtro prensa cosechado.
- Reducir la concentración de cianuro WAD que ingresa a la planta de destrucción de cianuro.

- Determinar el tipo de polvo de zinc que reduzca el consumo mensual y no permite que se produzca la pasivación bajo las condiciones operativas actuales.

### 4.3 Hipótesis

- Con el incremento de la concentración del cianuro libre al sistema, mejora rápidamente el proceso de precipitación, obteniendo valores de 0,010 ppm de oro en la solución barren en cuestión de minutos.
- La concentración de 100 ppm de cianuro libre están en exceso, con una concentración de 65 ppm de cianuro libre es suficiente para tener una adecuada precipitación en la planta bajo un escenario de 0,5 NTU de turbidez y menor de 0,5 ppm de oxígeno disuelto en la solución preñada clarificada.
- Se está produciendo un efecto de redisolución del oro y plata en los filtros prensa cuando se incrementa en exceso la concentración de cianuro libre (> 100 ppm) en la planta Merrill-Crowe, provocando un mayor consumo de zinc para reducir el efecto.
- Si se reduce la concentración de cianuro libre operativa, también se reducirá la concentración de cianuro WAD y necesitará menos consumo de metabisulfito de sodio y cal apagada.

### 4.4 Planteamiento del problema

- Cuando ingresa a operación un filtro prensa recién cosechado, tarda aproximadamente 6 horas en llegar a una concentración de 0,010 ppm de oro en la solución barren, por lo cual se reduce el flujo de tratamiento por este filtro prensa provocando la reducción del flujo total de tratamiento de la planta.
- Se incrementan los costos variables de la planta de destrucción de cianuro por trabajar con una concentración operativa de 100 ppm, es vital reducir la concentración de cianuro libre a un valor mínimo adecuado para la precipitación.

- El ratio de zinc esta alto debido a que se está trabajando en exceso, se necesita reducir el consumo de zinc por mes.

#### 4.5 Línea base operacional de la planta Merrill-Crowe

##### 4.5.1 Revisión de la concentración de los iones más influyentes en el proceso de cementación

Se inicia mostrando las concentraciones mensuales de los iones con mayor concentración y que son influyentes en el proceso de cementación, los datos históricos corresponden al calcio, cobre, sodio, hierro, níquel, plomo, zinc y mercurio durante el período 2010 hasta el mes de octubre del año 2011.

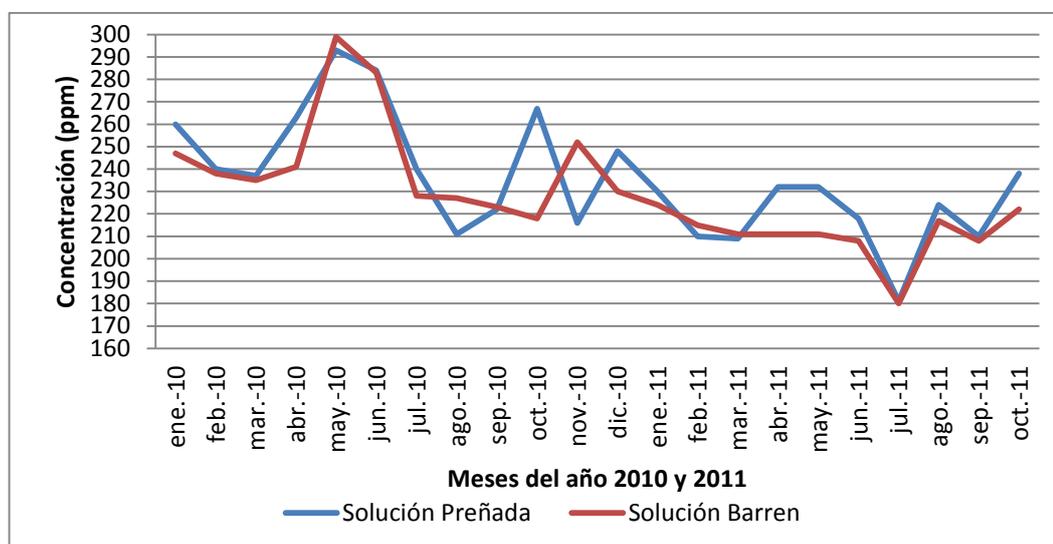


Figura 4.1 Variación de la concentración mensual del ión calcio en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

El ión cobre (Figura 4.2) se mantiene casi inalterado y no precipita bajo las condiciones operativas de pH debido a que la diferencia entre la solución preñada y solución barren es mínima. En la sección 4.7.1 se determinará el porcentaje en peso del cobre en el precipitado.

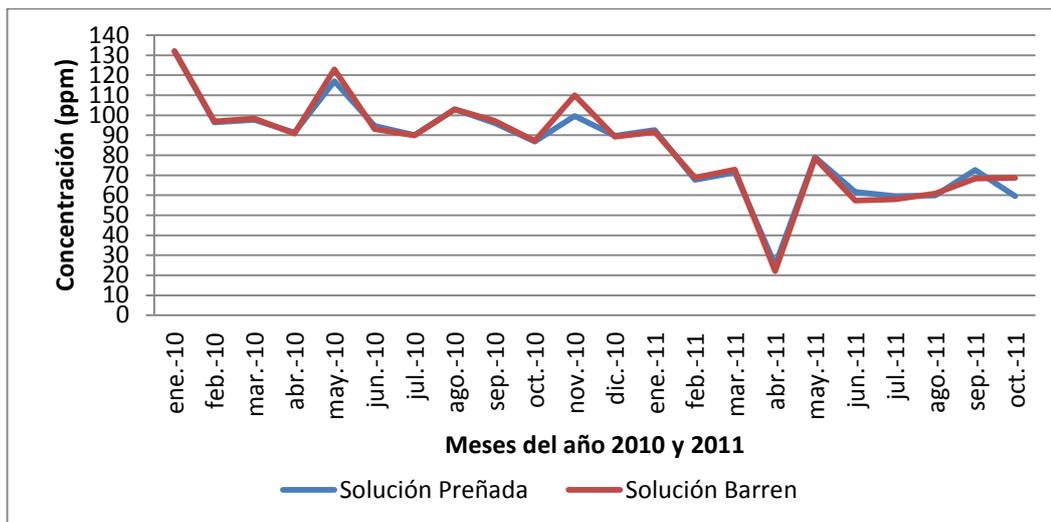


Figura 4.2 Variación de la concentración mensual del ión cobre en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

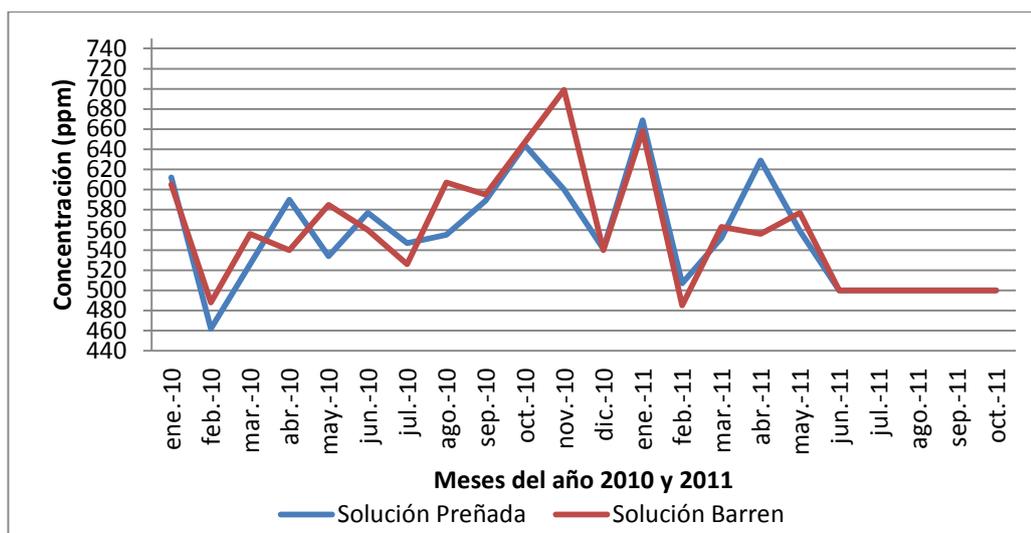


Figura 4.3 Variación de la concentración mensual del ión sodio en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

Con respecto a los iones calcio y sodio ambos se presentan en concentraciones altas, se aprecia que el ion calcio precipita durante algunos meses por lo cual continuamente se adiciona anti-incrustante para evitar su precipitación como carbonatos y/o sulfatos de calcio y el sodio también precipita, la precipitación de estos iones provoca el atoro de las mangueras de goteo en el pad de lixiviación.

El hierro, el níquel y el plomo podrían precipitar según la bibliografía [15]. Según las figuras la diferencia de precipitación es mínima por lo cual no están consumiendo zinc para su precipitación y no están causando problemas en el proceso de cementación ni en la pureza de las barras dore.

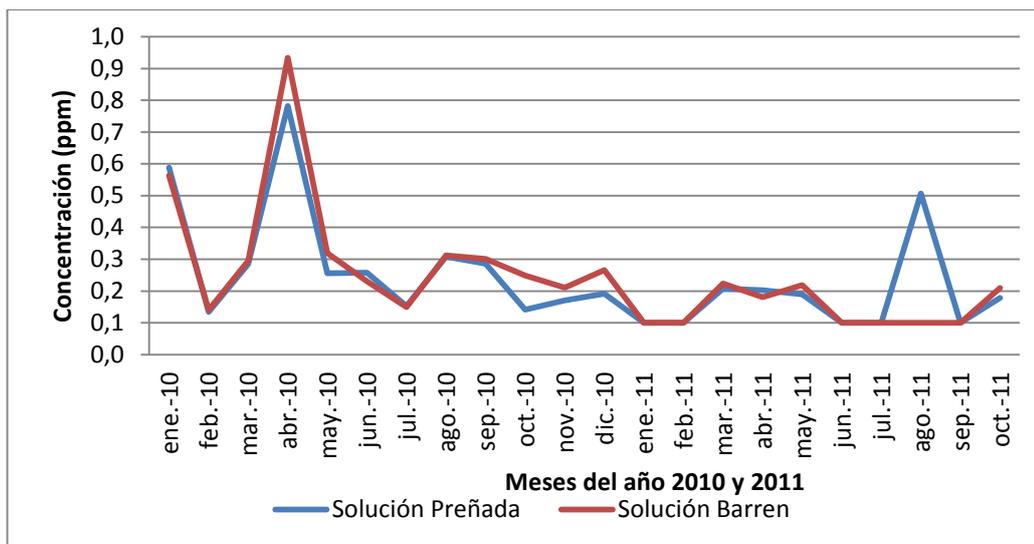


Figura 4.4 Variación de la concentración mensual del ión hierro en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

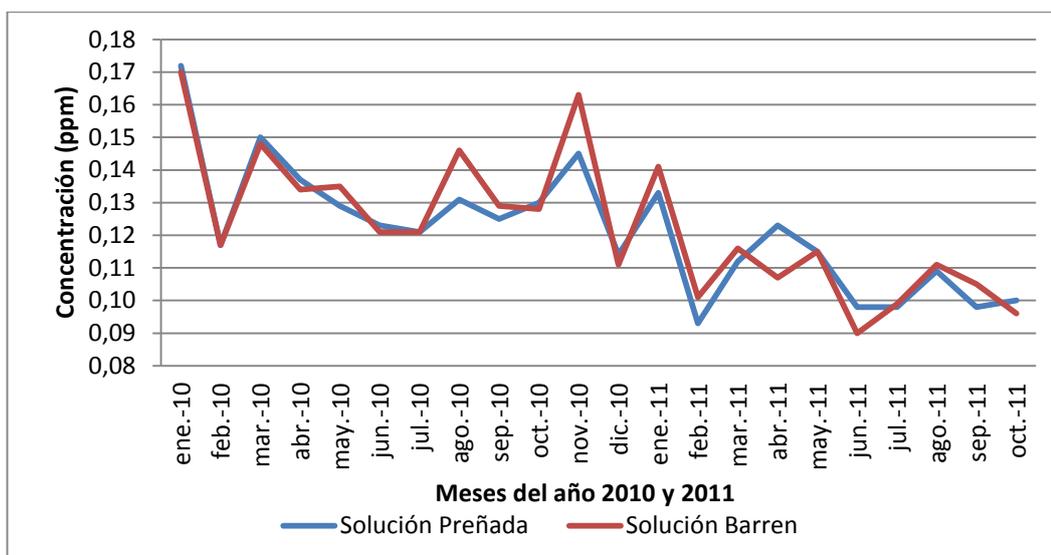


Figura 4.5 Variación de la concentración mensual del ión níquel en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

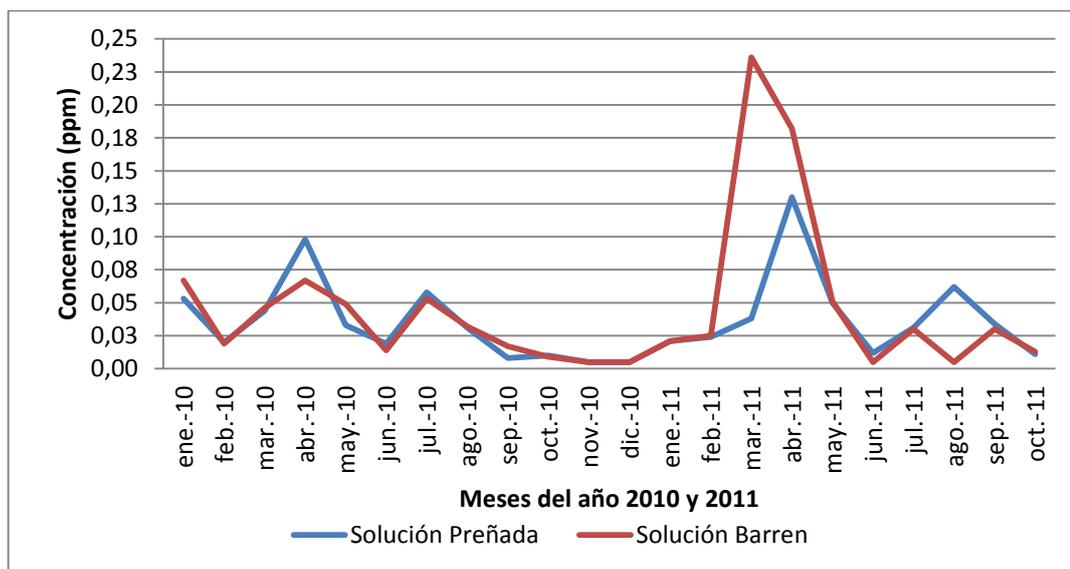


Figura 4.6 Variación de la concentración mensual del ión plomo en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

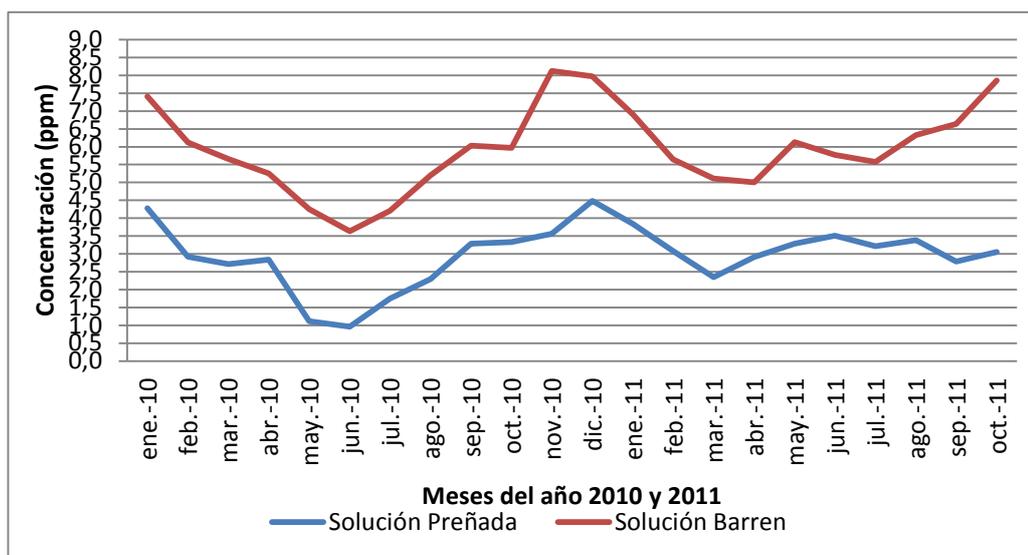


Figura 4.7 Variación de la concentración mensual del ión zinc en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

La Figura 4.7 correspondiente al zinc muestra claramente que el zinc que se adiciona influye directamente en la concentración de zinc disuelto en la solución barren, por lo cual podríamos afirmar que la mayor cantidad del polvo de zinc se está disolviendo, evitando su pasivación. En la sección 4.7.1 se mostrará el porcentaje en peso del zinc en el precipitado.

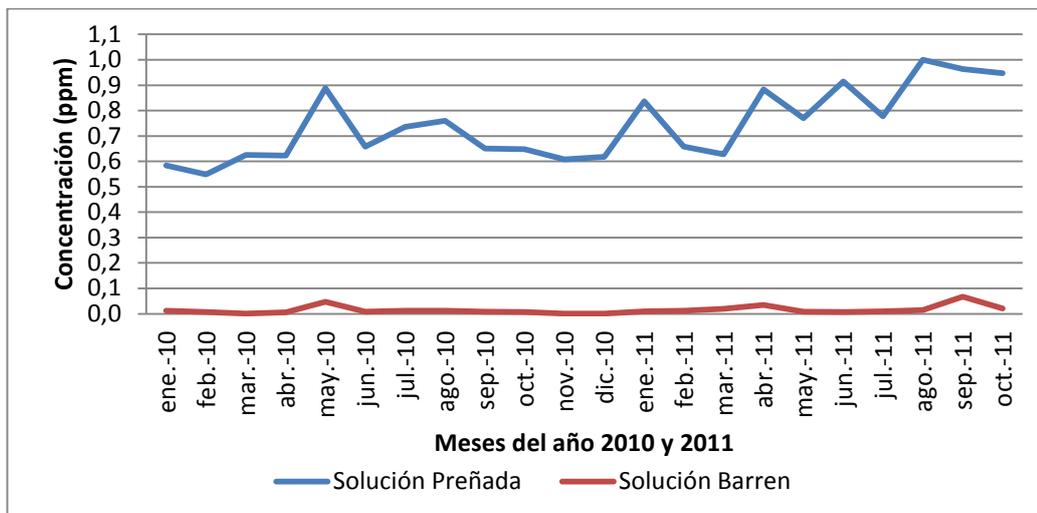


Figura 4.8 Variación de la concentración mensual del ión plata en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

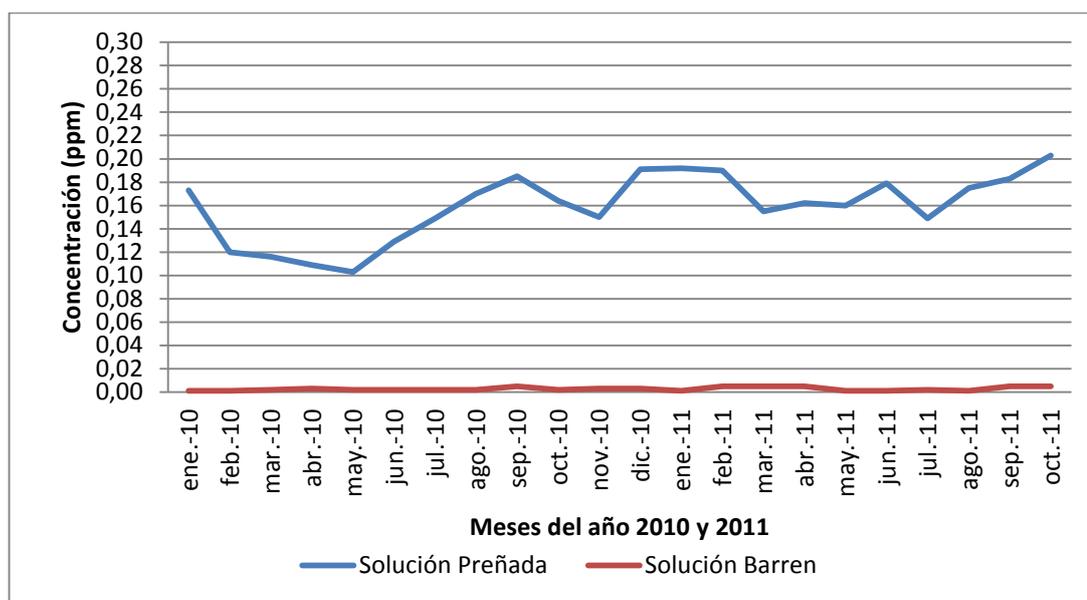


Figura 4.9 Variación de la concentración mensual del ión mercurio en la solución preñada y en la solución barren durante los años 2010 y 2011

La ley que se tenga de plata y mercurio en la solución preñada precipitará completamente bajo las condiciones operativas según la Figura 4.8 y Figura 4.9.

Después de observar las figuras pasadas se puede indicar que la mayoría de los iones más influyentes no precipitan bajo las condiciones operativas, solo el oro, plata y mercurio en mayor proporción conforman el precipitado.

#### 4.5.2 Revisión del efecto de la concentración de cianuro libre sobre el ratio de zinc en el proceso de precipitación

A continuación se muestra el efecto de la concentración de cianuro libre operativo por la planta Merrill-Crowe sobre el ratio de zinc y la concentración de oro en la solución barren. También se muestra la variación del ratio de zinc sobre el flujo operativo mensual, además sobre el proceso de precipitación del oro, plata y mercurio.

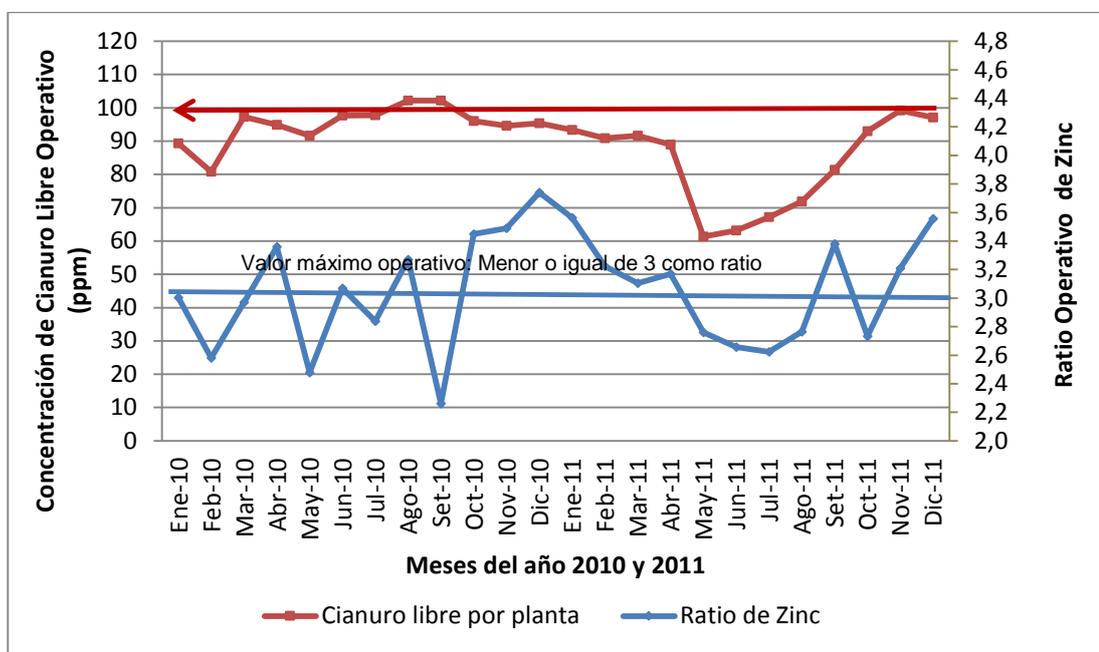


Figura 4.10 Variación del ratio de zinc mensual con respecto a la concentración de cianuro libre promedio mensual durante los meses del año 2010 y 2011

El ratio de zinc muestra una reducción estable hasta obtener un valor de 2,6 debido a que en este periodo se estuvo trabajando con una concentración de cianuro libre alrededor de 60 ppm por la planta Merrill-Crowe, pero al final del año 2011 se incrementó la concentración de cianuro libre, tornándose otra vez inestable el ratio de zinc mensual. Se aprecia además que bajo un escenario de 100 ppm o 60 ppm de cianuro libre la concentración de oro en la solución barren está por debajo del valor operativo  $< 0,014$  ppm (Figura 4.11).

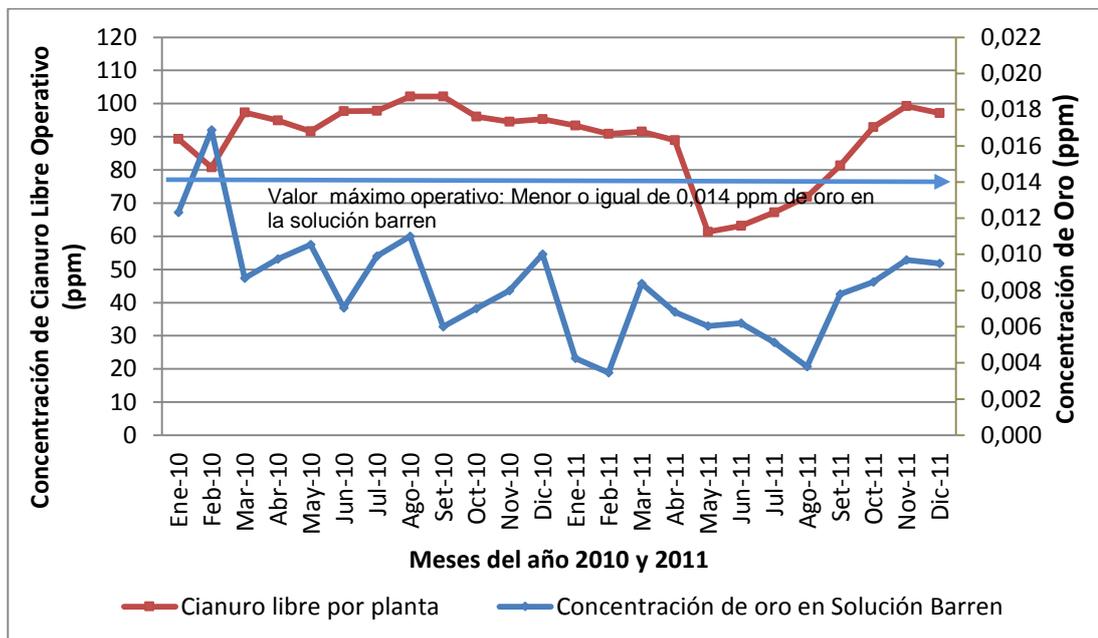


Figura 4.11 Variación de la concentración mensual de cianuro libre promedio versus la concentración mensual de oro en la solución barren durante los meses del año 2010 y 2011

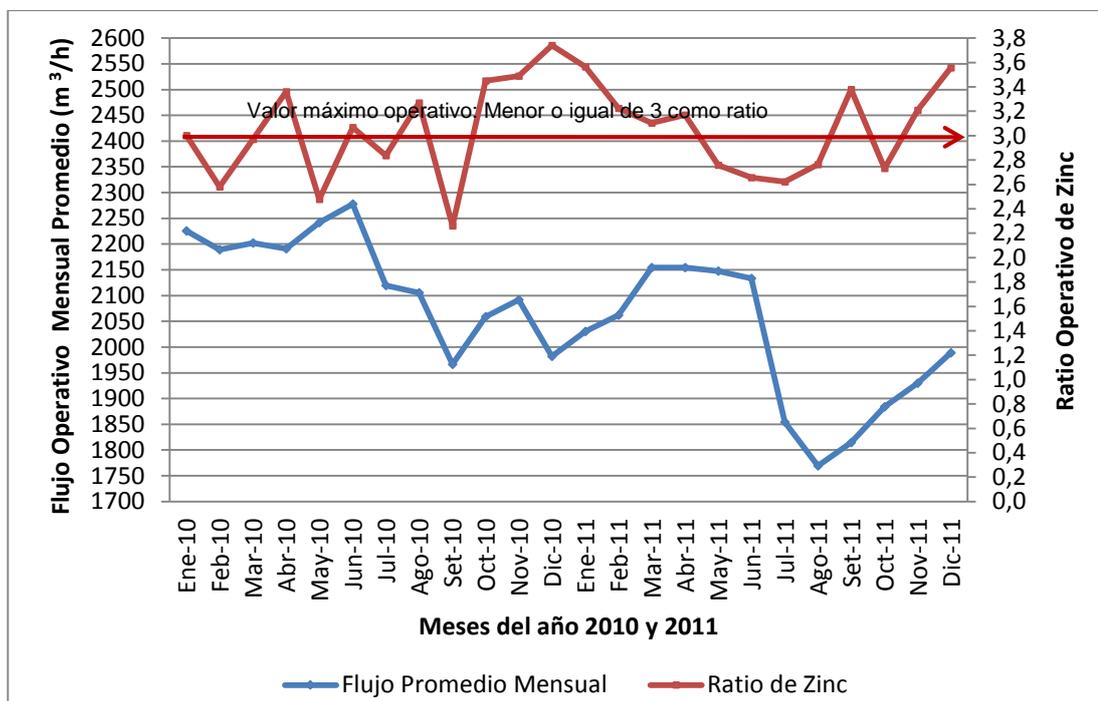


Figura 4.12 Variación del ratio de zinc mensual con respecto al flujo promedio por guardia mensual durante los meses del año 2010 y 2011

Bajo un escenario promedio de ratio operativo de 3, la precipitación se da de manera efectiva por más que se pueda observar un incremento de la concentración de la plata en la

solución preñada, nos da un indicio de estar trabajando en exceso. En la sección 4.7.3 se determinará el consumo de zinc ideal.

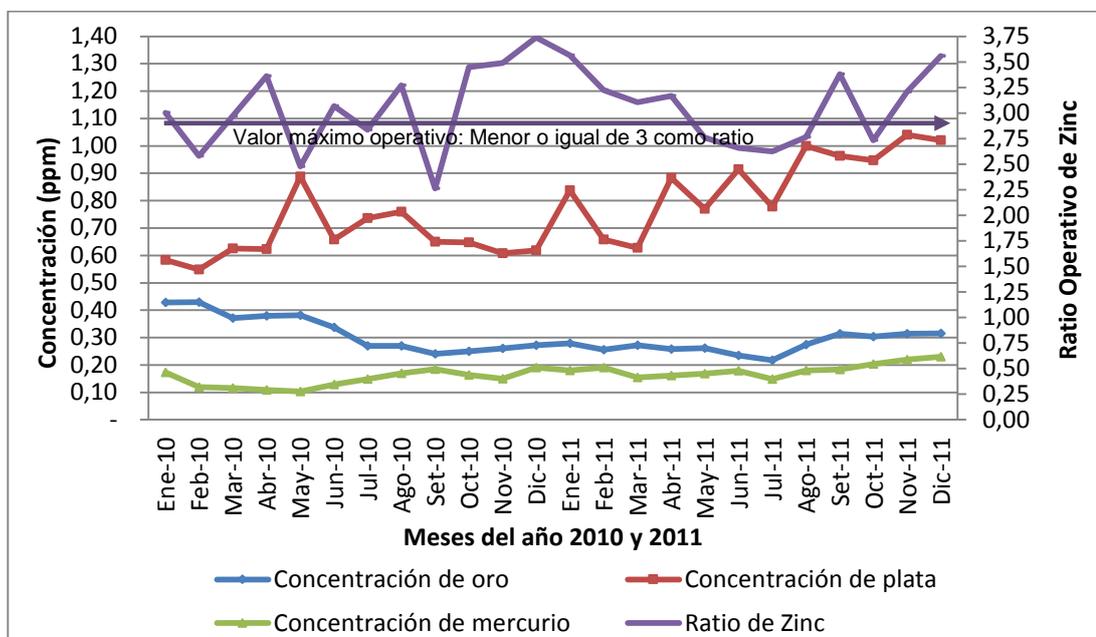


Figura 4.13 Variación de la concentración de los metales más influyentes en el proceso de cementación y su efecto sobre la variación del ratio de zinc, datos promedios mensuales durante los meses del año 2010 y 2011

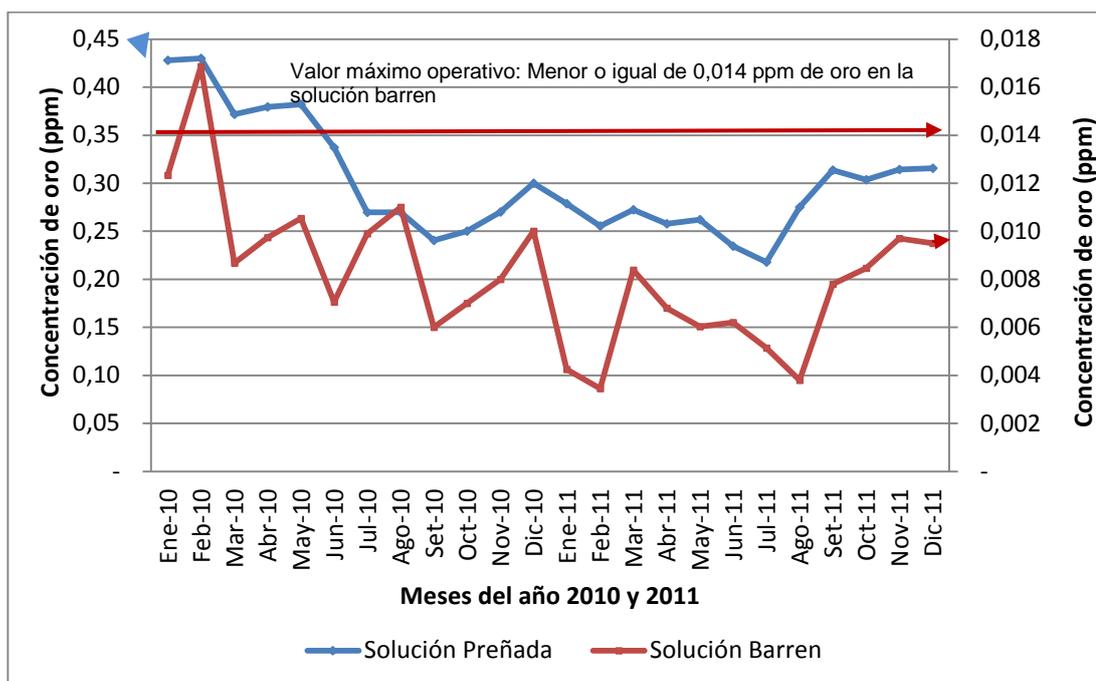


Figura 4.14 Variación de la concentración de oro en la solución preñada (Azul-derecha) y en la solución barren (Roja-izquierda) durante los meses del año 2010 y 2011

#### **4.6 Condiciones operativas antes de las pruebas**

Para mayor detalle sobre las condiciones iniciales en equipos y condiciones operativas del proceso de Cementación – Lixiviación, por favor revisar el Anexo 3.

La solución preñada es trasladada desde el pad de lixiviación por un sistema de bombeo hasta la planta Merrill-Crowe. Esta solución preñada está bajo una concentración de cianuro libre de 35 ppm, pH de 9,90 con una concentración de oxígeno disuelto entre 3,5 – 4,0 ppm y una turbidez alrededor de 0,6 – 1,0 NTU en época seca, pero esta valor varía en época de lluvia llegando a tratar soluciones alrededor de 10 NTU.

Luego al ingreso de la planta Merrill-Crowe la solución preñada es sometida a la inyección de solución con cianuro concentrado, hasta incrementar la concentración cianuro libre a un valor alrededor de 100 ppm para la precipitación.

La solución preñada pasa por los filtros clarificadores hasta reducir la turbidez a un valor inferior de 0,5 NTU, luego pasa por la torre de vacío hasta reducir la concentración de oxígeno disuelto entre 0,5 – 0,6 ppm, después se inyecta por succión la emulsión con el polvo de zinc bajo una dosificación entre 110 - 120 g/min. Finalmente esta solución preñada pasa por los filtros prensa depositando todo el oro en forma sólida, convirtiéndose en la solución barren que contiene una mínima concentración de oro, plata y mercurio.

La planta Merrill-Crowe tiene una capacidad de tratamiento entre 2000 – 2300 m<sup>3</sup>/h.

#### **4.7 Reducción del ratio de zinc**

En esta sección se tratará de reducir el ratio de zinc mediante la determinación de la pasivación del zinc en el precipitado, además de la reducción del ratio de zinc por medio de la aplicación industrial de polvo de zinc de diferentes características.

Finalmente se determinará la dosificación ideal de polvo de zinc según las reacciones de precipitación descritas en el fundamento teórico, se comparará con la dosificación actual con el objetivo de determinar el porcentaje en exceso de dosificación y el factor de seguridad bajo nuestras condiciones de operación de tal manera que se pueda asegurar una concentración de oro en la solución barren inferior a 0,014 ppm.

#### 4.7.1 Determinación de la pasivación del polvo de zinc

En la Tabla 4.1 se muestra el porcentaje en peso del zinc en 4 muestras de precipitado. El porcentaje del zinc es inferior al 1% y mediante la Figura 4.7, muestra claramente que casi todo el polvo de zinc se disuelve, descartando la posibilidad de pasivación del zinc.

Bajo una dosificación de 110 g/min de zinc y un flujo operativo de 2200 m<sup>3</sup>/h producirá una dosificación de 3 ppm de zinc disuelto adicional al que ingresa a la planta Merrill-Crowe en la solución preñada, coincidiendo con la brecha en la Figura 4.7.

Tabla 4.1 Resultados del porcentaje en peso de algunos metales contenidos en el precipitado colectado de los 4 filtros prensa

Precipitado	Porcentaje en peso en el precipitado				
	Oro (%)	Plata (%)	Mercurio (%)	Cobre (%)	Zinc (%)
1	12,6	30,7	1,96	1,97	0,41
2	11,7	28,0	1,76	1,67	0,33
3	11,5	27,7	0,04	1,79	0,33
4	14,7	35,2	0,01	2,26	0,40

#### 4.7.2 Pruebas industriales de aplicación de diversos productos de zinc

Se trabaja actualmente con el polvo de zinc tipo A, se probará el polvo de zinc tipo B y C.

##### 4.7.2.1 Pruebas industriales de aplicación del zinc tipo B

- a) Procedimiento experimental
  - Días de pruebas: Se empezó el día 10 hasta el día 13 de agosto del año 2010.

- Se determinó la línea base (ratio mínimo) con el zinc tipo A, para asegurar una concentración menor o igual de 0,014 ppm de oro en la solución barren. Se disminuyó lentamente la velocidad del variador de tornillo de zinc hasta que reflejen valores superiores de 0,02 ppm de oro en la solución barren de cualquiera de los filtros prensa.
- Se reemplazó el zinc tipo A por el zinc tipo B para observar su aplicación industrial, se inició con una dosificación en exceso, luego se disminuye gradualmente hasta llegar a un ratio de 2,4. Se mantuvo constante la concentración de cianuro libre en 100 ppm, varió levemente la concentración de oxígeno disuelto y la turbidez de la solución clarificada, estuvieron dentro de los parámetros normales de operación.
- Determinación de la dosificación mínima de zinc (g/min) para asegurar una concentración menor o igual de 0,014 ppm de oro en la solución barren.
- Se mantuvo un flujo total por planta alrededor de 2220 m<sup>3</sup>/h.

Tabla 4.2 Características técnicas de los tres productos a prueba de zinc

Características	Polvo de zinc		
	Tipo A	Tipo B	Tipo C
Zinc total (% mínimo)	99,0	98,1	99,5
Zinc metálico (% mínimo)	96,0	---	98,0
% Plomo máximo	0,050	0,300	0,050
% Fierro máximo	0,020	0,005	0,010
% Cadmio máximo	0,020	0,002	0,001
Tamaño promedio de partícula (µm)	4 - 6	4 - 8	3 - 5
Forma de partículas	Esférica	Esférica alargada	Esférica alargada
% Retenido Malla 325	2,0	1,9	0,0

b) Resultado del primer día de pruebas

Se puede apreciar que la aplicación industrial del polvo de zinc tipo B llegó a un valor mínimo de 2,48 como ratio, presentando una concentración de 0,02 ppm de oro en la solución barren, luego se procedió a incrementar la dosificación del zinc.

Tabla 4.3 Descripción de variables operativas principales de la reducción del ratio de zinc

Fecha / Hora	Tipo de polvo de zinc	Ley de oro en sol. preñada (ppm)	Ley de plata en sol. preñada (ppm)	Flujo Total por Planta (m <sup>3</sup> /h)	Dosificación de zinc (g/min)	Ratio de zinc 1 g Zn / 1 g (Au+ Ag)	Ley de oro en sol. barren (ppm)	Concentración de oxígeno disuelto (ppm)	Turbidez de la solución clarificada (NTU)
8/10/10 8:45	A	0,26	0,76	2235,14	113,0	3,06	0,010	0,481	0,572
8/10/10 9:24	A	0,26	0,76	2240,00	99,4	2,69	0,010	0,493	0,573
8/10/10 10:10	A	0,26	0,76	2245,13	93,0	2,51	0,010	0,490	0,574
8/10/10 11:20	B	0,26	0,76	2227,89	106,6	2,90	0,010	0,466	0,575
8/10/10 12:13	B	0,26	0,76	1640,02	95,0	3,51	0,010	0,377	0,576
8/10/10 13:30	B	0,26	0,76	2220,29	89,8	2,48	0,020	0,540	0,697
8/10/10 14:20	B	0,26	0,76	2042,00	106,2	3,16	0,013	0,507	0,644
8/10/10 16:37	B	0,26	0,76	2248,40	126,2	3,40	0,010	0,419	0,597

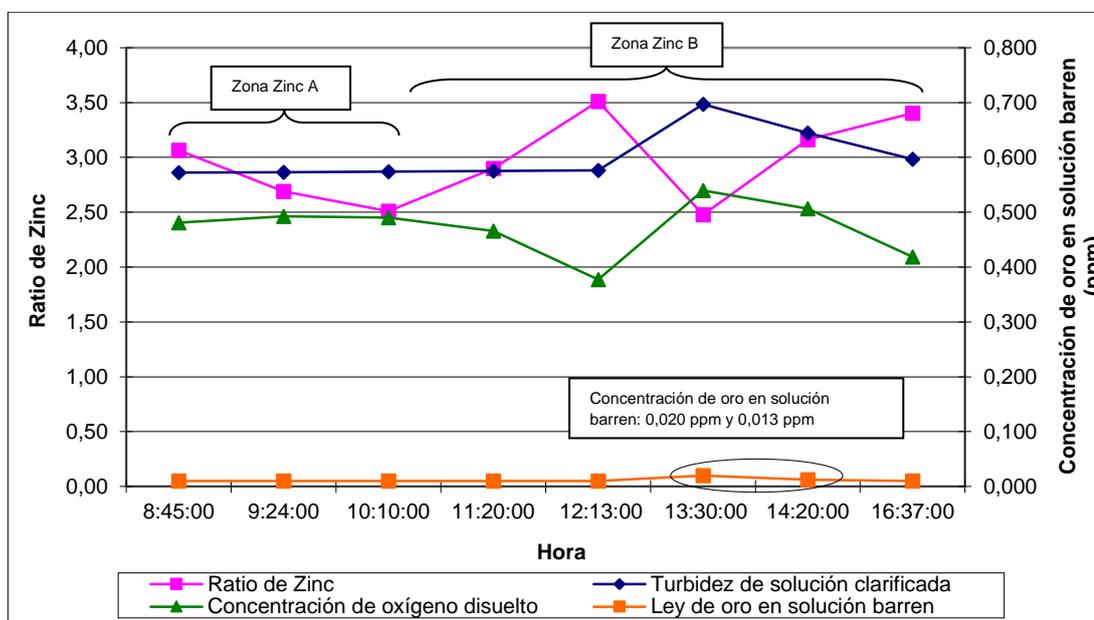


Figura 4.15 Variación del ratio de zinc en el tiempo bajo la variación de diferentes parámetros operativos durante el primer día

Tabla 4.4 Leyes promedio de oro por guardia determinados por el método Chiddey

Ley de oro (Chiddey) reportado por Laboratorio Químico para el día 10-08-2010 (ppm)			
Guardia A		Guardia B	
Solución Preñada (ppm)	0,2638	Solución Preñada (ppm)	0,2682
Solución Barren (ppm)	0,0067	Solución Barren (ppm)	0,0088
Solución Barren (ppm)	0,0100	Solución Barren (ppm)	0,0089

Se dejó dosificando el polvo de zinc tipo B con un ratio de zinc de 3,4 para la guardia de noche, en la Tabla 4.4 se muestran los resultados globales de la concentración de oro por el método Chiddey durante el primer día de pruebas.

## c) Resultado del segundo y tercer día de pruebas

Durante el segundo y tercer día se presentaron las siguientes variaciones:

Durante el segundo día se bajó el ratio de zinc hasta 2,4, manteniendo la concentración de oro en la solución barren inferior de 0,014 ppm y la concentración de oxígeno disuelto se mantuvo casi constante alrededor de 0,50 ppm.

Tabla 4.5 Descripción de variables principales de la reducción del ratio de zinc para el segundo y tercer día

Fecha / Hora	Tipo de polvo de zinc	Ley de oro en sol. preñada (ppm)	Ley de plata en sol. preñada (ppm)	Flujo Total por Planta (m <sup>3</sup> /h)	Dosificación de zinc (g/min)	Ratio de zinc 1 g Zn / 1g (Au+ Ag)	Ley de oro en sol. barren (ppm)	Concentración de oxígeno disuelto (ppm)	Turbidez de la solución clarificada (NTU)
8/11/10 9:20	8	0,26	0,76	2230,0	107,59	2,92	0,01	0,492	0,423
8/11/10 11:30	B	0,26	0,76	2240,6	103,2	2,79	0,01	0,456	0,572
8/11/10 11:48	B	0,26	0,76	2244,3	95,3	2,57	0,01	0,453	0,492
8/11/10 13:30	B	0,26	0,76	2229,9	93,2	2,53	0,01	0,453	0,573
8/11/10 3:32	B	0,26	0,76	2206,3	87,2	2,40	0,01	0,550	0,422
8/12/10 9:06	B	0,26	0,76	2219,1	95,3	2,60	0,01	0,487	0,410
8/12/10 9:40	B	0,26	0,76	2213,5	84,2	2,31	0,01	0,485	0,413
8/12/10 15:20	B	0,26	0,76	2204,2	88,3	2,43	0,01	0,438	0,566
8/12/10 15:40	B	0,26	0,76	2201,0	87,1	2,40	0,01	0,446	0,567

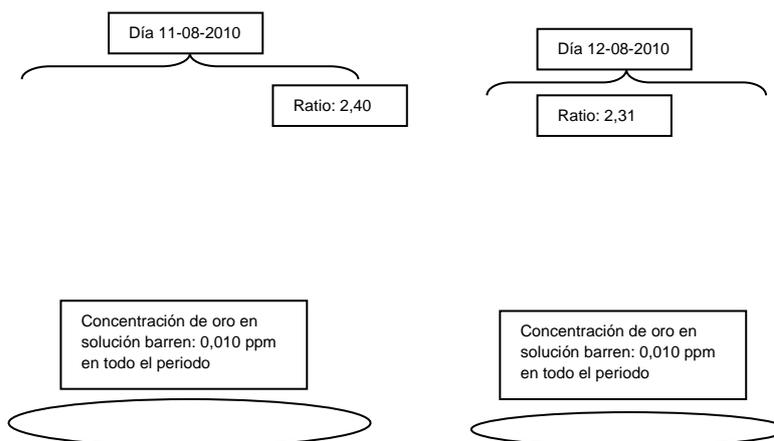


Figura 4.16 Variación del ratio de zinc con el producto tipo B bajo la variación de los diferentes parámetros operativos durante los días 11 y 12 de Agosto del año 2010

Durante el segundo día se produjo un incremento de oro en la solución barren después del lavado de un filtro clarificador, provocando el incremento de la dosificación de zinc al proceso.

Tabla 4.6 Leyes promedio de oro por guardia determinados por el método Chiddey para el segundo y tercer día

Ley de oro (Chiddey) reportado por Laboratorio Químico para el día 11-08-2010				Ley de oro (Chiddey) reportado por Laboratorio Químico para el día 12-08-2010			
Guardia A		Guardia B		Guardia A		Guardia B	
Sol Preñada (ppm)	0,2604	Sol Preñada (ppm)	0,2614	Sol Preñada (ppm)	0,2704	Sol Preñada (ppm)	0,2682
Sol. Barren (ppm)	0,0059	Sol. Barren (ppm)	0,0032	Sol. Barren (ppm)	0,0096	Sol. Barren (ppm)	0,0068
Sol. Barren (ppm)	0,0031	Sol. Barren (ppm)	0,0026	Sol. Barren (ppm)	0,0053	Sol. Barren (ppm)	0,0039

El tercer día, se mantuvo en promedio un ratio de zinc 2,4, se intentó disminuir a 2,21 pero se tuvo problemas con la concentración de oro en la solución barren de los filtros prensa 2 y 3.

En promedio se podría afirmar que para un ratio de 2,4, no se lograría superar el valor de 0,014 ppm en los 4 filtros prensa, pero se podría disminuir una pequeña cantidad de zinc debido a que los resultados de la ley promedio por guardia muestran que se trabaja con este producto B muy por debajo de la concentración de 0,014 ppm en la solución barren global.

#### 4.7.2.2 Pruebas industriales de aplicación del zinc tipo C

En esta sección se describirá la reducción del ratio de zinc, el primer día se aplicó el tipo A versus la aplicación del polvo de zinc tipo C durante el segundo día, al final se revisaran ambos resultados.

##### a) Procedimiento experimental del primer día de prueba industrial

Se utiliza el polvo de zinc tipo A con los cuatro filtros prensas operativos a un flujo normal por planta.

Se disminuyó lentamente la velocidad del variador de tornillo de zinc hasta que reflejen valores superiores de 0,02 ppm de oro en la solución barren, en cualquiera de los cuatro filtro prensas.

Tabla 4.7 Descripción de variables operativas principales de la reducción del ratio de zinc para el primer día

Fecha / Hora	Tipo de polvo de zinc	Ley de oro en sol. preñada (ppm)	Ley de plata en sol. preñada (ppm)	Flujo Total por Planta (m <sup>3</sup> /h)	Dosificación de zinc (g/min)	Ratio de zinc 1 g Zn / 1 g (Au+ Ag)	Ley de oro en sol. barren (ppm)	Concentración de oxígeno disuelto (ppm)	Turbidez de la solución clarificada (NTU)
4/13/11 14:05	A	0,24	0,84	2237,01	112,50	<b>2,87</b>	0,010	0,39	0,20
4/13/11 14:32	A	0,24	0,84	2236,63	102,50	<b>2,62</b>	0,010	0,33	0,22
4/13/11 14:57	A	0,24	0,84	2238,05	98,00	<b>2,50</b>	0,010	0,36	0,20
4/13/11 15:24	A	0,24	0,84	2240,13	96,40	<b>2,46</b>	0,010	0,34	0,27
4/13/11 15:45	A	0,24	0,84	2257,88	117,50	<b>3,16</b>	0,020	0,34	0,41
4/13/11 15:55	A	0,24	0,84	2252,03	117,50	<b>3,16</b>	0,020	0,34	0,88
4/13/11 16:05	A	0,24	0,84	2260,26	117,50	<b>3,00</b>	0,013	0,42	0,65
4/13/11 16:15	A	0,24	0,84	2296,83	117,50	<b>2,92</b>	0,010	0,36	0,32

b) Resultado del primer día de pruebas

A continuación se muestran las gráficas de la variación de la concentración de oro y zinc disuelto en la solución barren con respecto al ratio de zinc.

Tabla 4.8 Valores de la variación del ratio de zinc con respecto a la concentración de zinc disuelto

Minutos acumulados	Concentración Zinc disuelto del FP 1 (ppm) *	Concentración Zinc disuelto del FP 2 (ppm) *	Concentración Zinc disuelto del FP 3 (ppm) *	Concentración Zinc disuelto del FP 4 (ppm) *	Ratio [1gr Zn/ 1 gr(Au + Ag)]
0	5,87	5,85	5,88	6,09	<b>2,87</b>
27	5,73	5,73	5,82	6,01	<b>2,62</b>
52	5,58	5,7	6,18	5,95	<b>2,50</b>
100	6	5,79	5,29	5,6	<b>3,16</b>
120	9,6	9,2	7,35	6,89	<b>3,00</b>
130	9,6	9,3	7,38	7,17	<b>2,92</b>

FP: Filtro Prensa (\*).

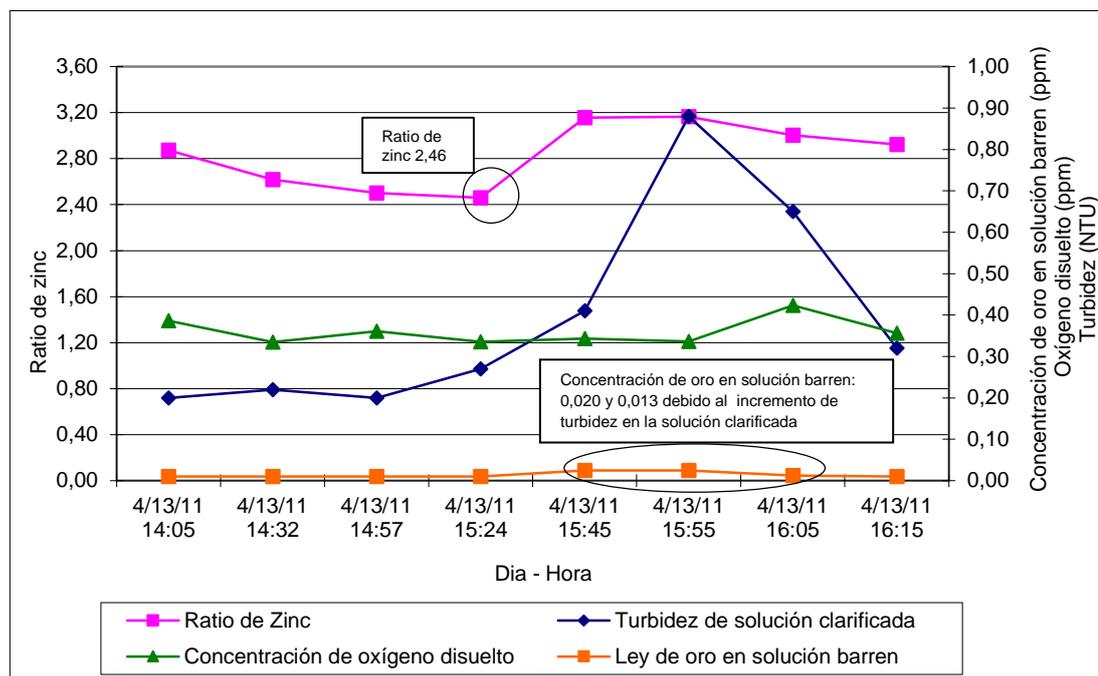


Figura 4.17 Variación del ratio de zinc con el producto tipo A bajo la variación de los diferentes parámetros operativos para el día 13-04-2011

VARIABLES CONSTANTES DE OPERACIÓN:

Se mantuvo el oxígeno disuelto en la solución preñada entre 0,36 – 0,40 ppm.

Se mantuvo un flujo total por planta alrededor de 2235 m<sup>3</sup>/h.

Se mantuvo constante la concentración de cianuro libre, con un valor de 90 ppm.

Durante este día se llegó a un ratio mínimo de 2,46 pero subió solo la concentración de oro en la solución barren del filtro prensa 3 hasta 0,05 ppm, debido al incremento de la turbidez en la solución preñada clarificada desde 0,22 NTU hasta 0,90 NTU por evento de lluvia, la turbidez en la solución no clarificada estuvo en 4,2 NTU.

Además se puede apreciar que la concentración de zinc disuelto que generó el filtro prensa 3 es relativamente baja en comparación con los demás filtros prensa 1 y 2, por esta demora de disolución demora en bajar la concentración de oro en la solución barren a 0,01 ppm.

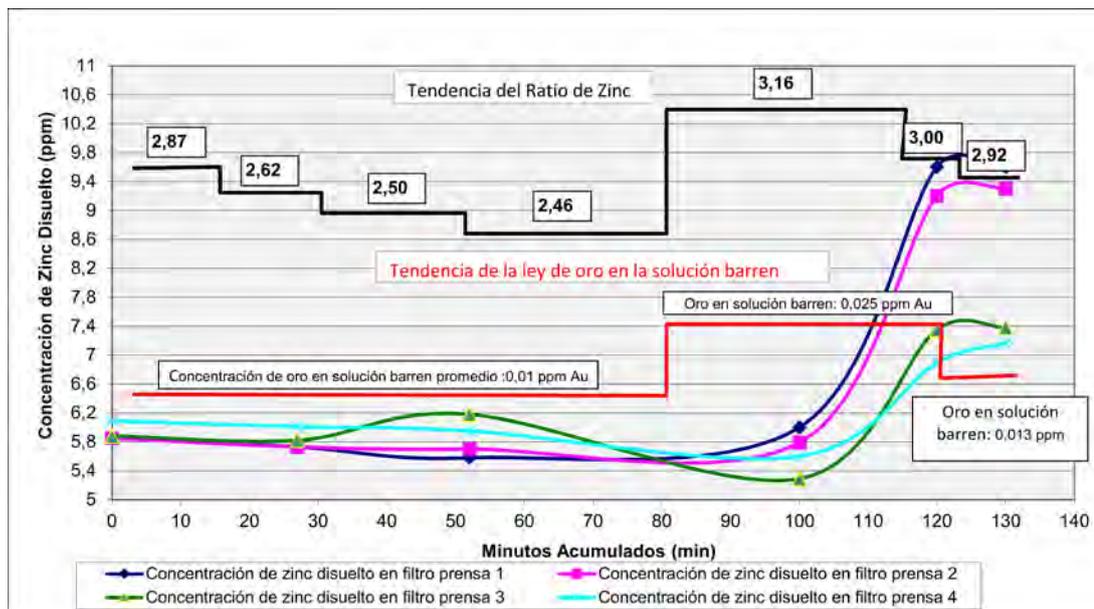


Figura 4.18 Variación de la concentración de zinc disuelto por la variación del ratio de zinc para el día 13-04-2011

c) Procedimiento experimental del segundo día de prueba industrial

Se utiliza solo el polvo de zinc tipo C

Se disminuyó lentamente la velocidad del variador de tornillo de zinc hasta que reflejen valores superiores de 0,02 ppm de oro en la solución barren, en cualquiera de los cuatro filtro prensa, luego se mantiene por un periodo para ver la estabilidad del producto.

d) Resultado del segundo día de pruebas

Se puede apreciar que el polvo de zinc tipo C bajó a un ratio menor de 2,5, no provocó problemas de no disolución del zinc facilitando la cementación del oro, este producto se disuelve con facilidad para los filtro prensa 1 y 2, pero el filtro prensa 4 contiene cierta cantidad de zinc almacenado pero no se ve perjudicado el proceso de cementación.

Tabla 4.9 Descripción de variables operativas principales de la reducción del ratio de zinc para el segundo día

Fecha / Hora	Tipo de polvo de zinc	Ley de oro en sol. preñada (ppm)	Ley de plata en sol. preñada (ppm)	Flujo Total por Planta (m <sup>3</sup> /h)	Dosificación de zinc (g/min)	Ratio de zinc 1 g Zn / 1g (Au+ Ag)	Ley de oro en sol. barren (ppm)	Concentración de oxígeno disuelto (ppm)	Turbidez de la solución clarificada (NTU)
4/19/11 9:45	C	0,26	0,85	1838,7	117,5	3,55	0,010	0,49	0,220
4/19/11 10:12	C	0,26	0,85	1844,5	197	5,93	0,010	0,50	0,220
4/19/11 10:28	C	0,26	0,85	1848,5	158	4,75	0,010	0,50	0,240
4/19/11 10:50	C	0,26	0,85	1850,1	138	4,14	0,010	0,51	0,250
4/19/11 11:10	C	0,26	0,85	1818,6	118	3,60	0,010	0,51	0,250
4/19/11 11:30	C	0,26	0,85	1837,8	103	3,11	0,010	0,50	0,250
4/19/11 12:10	C	0,26	0,85	1828,7	90	2,73	0,010	0,47	0,260
4/19/11 12:22	C	0,26	0,85	1825,3	90	2,74	0,010	0,46	0,260
4/19/11 12:35	C	0,26	0,85	1839,2	82	2,48	0,010	0,45	0,270
4/19/11 12:57	C	0,26	0,85	1851,5	82	2,46	0,010	0,43	0,300
4/19/11 13:12	C	0,26	0,85	1856,9	82	2,45	0,010	0,42	6,240
4/19/11 13:25	C	0,26	0,85	1845,5	80	2,41	0,010	0,42	1,490

Tabla 4.10 Valores de la variación del ratio de zinc con respecto a la concentración de zinc disuelto

Minutos acumulados	Zinc disuelto del Filtro Prensa 1 (ppm)	Zinc disuelto del Filtro Prensa 2 (ppm)	Zinc disuelto del Filtro Prensa 4 (ppm)	Ratio de zinc [1 g Zn/ 1 g (Au + Ag)]
0	6,85	6,95	6,18	3,55
12	8,01	7,65	6,10	5,93
65	7,12	7,42	6,28	4,14
105	6,46	6,78	6,45	3,11
142	5,84	6,16	6,64	2,74
177	5,48	5,85	6,64	2,46
205	5,39	5,71	6,60	2,41

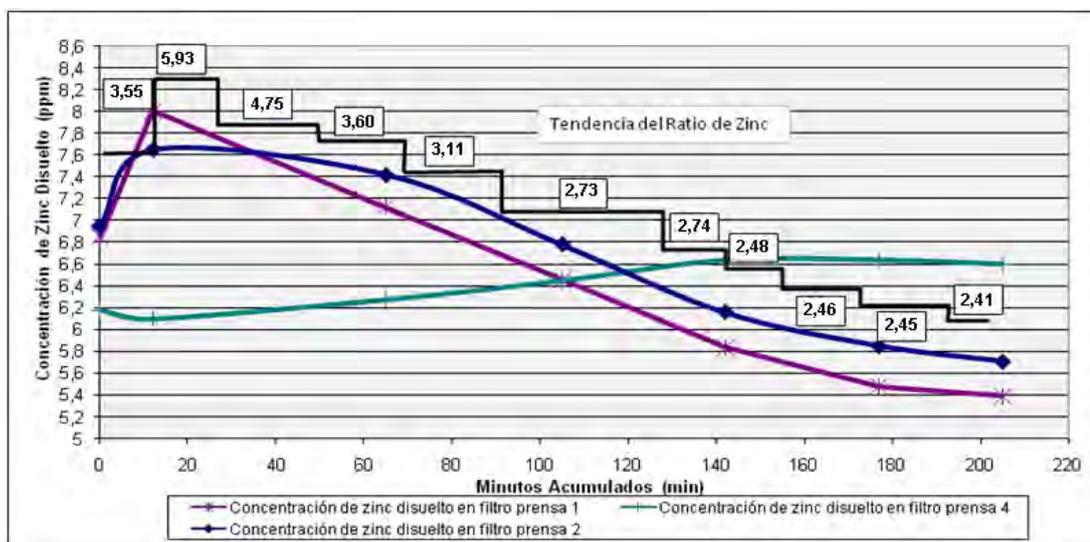


Figura 4.19 Variación de la concentración de zinc disuelto versus el ratio para el zinc tipo C

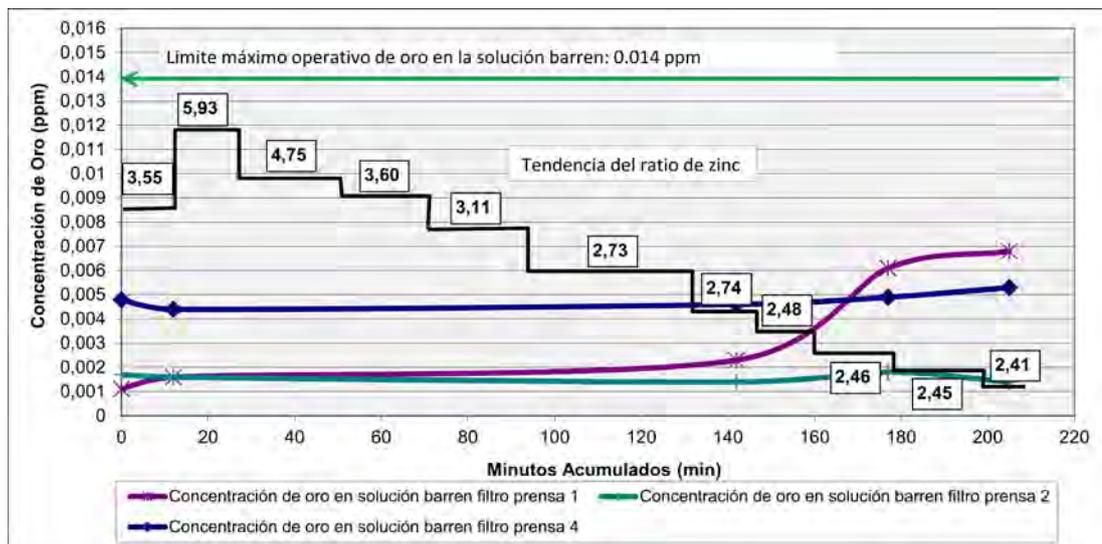


Figura 4.20 Variación de la concentración de oro en solución barren bajo diferentes ratios de zinc para el producto tipo C

Se puede apreciar claramente que la utilización del zinc tipo C no provoca problemas en la solución barren, llegando a un valor máximo de 0,0068 ppm de oro en la solución barren del filtro prensa 1, en los demás filtros prensas el valor es inferior, por lo cual se muestra claramente que todavía podemos disminuir un poco más el ratio de zinc, sin llegar a pasar el valor máximo operativo de 0,014 ppm.

El ratio de zinc bajo gradualmente pero durante este periodo no se tuvo problemas con la turbidez en la solución preñada clarificada.

#### 4.7.3 Determinación del consumo excesivo de polvo de zinc

A continuación se determinara cual es el consumo de zinc teórico en función de dos planteamientos de reacciones químicas.

##### 4.7.3.1 Consumo de zinc incluyendo la reacción del agua

A continuación se muestra las reacciones de precipitación del oro, plata y mercurio incluyendo la reacción de precipitación del agua a gas hidrógeno.

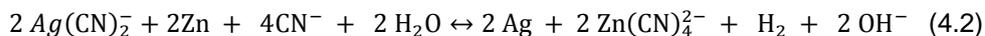


Tabla 4.11 Descripción de la generación de zinc disuelto producto de la precipitación del oro, plata y mercurio incluyendo la reacción de precipitación del agua

Metal	Oro	Plata	Mercurio
Concentración en solución preñada (ppm)	0,26	0,85	0,22
Concentración en solución barren (ppm)	0,01	0,02	0,02
Diferencia de concentraciones (ppm)	0,25	0,83	0,20
Concentración de zinc disuelto (ppm)	0,083	0,503	0,130
<b>Total zinc disuelto (ppm)</b>			<b>0,716</b>

Para el cálculo del consumo de zinc ideal se asume un flujo de tratamiento de 2200 m<sup>3</sup>/h, entonces la dosificación de zinc será: 26,27 g/min.

#### 4.7.3.2 Consumo de zinc ideal

A continuación se muestra las reacciones de precipitación del oro, plata y mercurio sin incluir la reacción de precipitación del agua a gas hidrogeno.

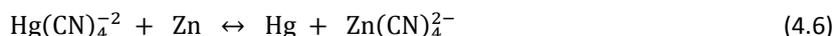


Tabla 4.12 Descripción de la generación de zinc disuelto producto de la precipitación del oro, plata y mercurio sin incluir la reacción de precipitación del agua

Metal	Oro	Plata	Mercurio
Concentración en solución preñada (ppm)	0,26	0,85	0,22
Concentración en solución barren (ppm)	0,01	0,02	0,02
Diferencia de concentraciones (ppm)	0,25	0,83	0,20
Concentración de zinc disuelto (ppm)	0,041	0,252	0,065
<b>Total zinc disuelto (ppm)</b>			<b>0,358</b>

Para el cálculo del consumo de zinc ideal se asume un flujo de tratamiento de 2200 m<sup>3</sup>/h, entonces la dosificación de zinc será: 13,13 g/min.

Según estos dos valores para las concentraciones que se tiene de estos metales, podremos definir que la dosificación mínima será de 13,13 g/min y la máxima dosificación será 26,27 g/min.

Según los datos de las pruebas anteriores, podremos determinar el porcentaje en exceso al cual se está trabajando:

- Para el polvo de zinc tipo A, con una dosificación mínima de 93 g/min y un flujo promedio de 2240 m<sup>3</sup>/h, se está trabajando en un 348%.
- Para el polvo de zinc tipo B, con una dosificación mínima de 87 g/min y un flujo promedio de 2207 m<sup>3</sup>/h, se está trabajando en un 331%.
- Para el polvo de zinc tipo C, con una dosificación mínima de 80 g/min y un flujo promedio de 1850 m<sup>3</sup>/h, se está trabajando en un 362%.

Según los datos del precipitado se tiene una mínima cantidad menor al 1% de zinc por lo cual el polvo de zinc no se estaría pasivando. Las pruebas industriales con el polvo de zinc de diversas características B y C no muestra una tendencia para poder disminuir el ratio de zinc que se tiene con el polvo de zinc tipo A, no hay una diferencia marcada entre los tres productos debido a que se está trabajando sobre el 300% en exceso pero el polvo de zinc tipo B muestra una pequeña disminución en el consumo.

Considerar que el incremento de la turbidez de la solución clarificada superior a 1 NTU presenta problemas operativos directamente en la concentración de oro en la solución barren pero su valor no es tan elevado.

#### **4.8 Pruebas industriales de reducción operativa de la concentración de cianuro libre**

En esta sección se intentará reducir la concentración de cianuro libre operativo bajo un ratio de zinc constante debido a que previamente se determinó que se está trabajando en exceso y esta cantidad en exceso serviría para poder controlar con total normalidad la concentración de oro en la solución barren. Previamente se analizará el monitoreo que se realizó justo al ingreso de la solución preñada a cada filtro prensa.

##### **4.8.1 Antecedentes del efecto de redisolución en los filtros prensa**

En la Tabla 4.8 se muestra los resultados obtenidos del monitoreo de la concentración de oro y plata en la solución preñada antes del ingreso a cada filtro prensa (60 centímetros de distancia) con su respectiva concentración de oro en la solución barren, estos resultados se comparan con la concentración de oro y plata que se tiene en la solución preñada que ingresa a la planta Merrill-Crowe. La ley de oro se incrementa, llegando a superar más del 100% en todos los casos, en el texto "The Chemistry of Gold Extraction" [15] se menciona sobre el efecto de redisolución en las plantas Merrill-Crowe cuando se trabaja bajo concentraciones altas de cianuro libre, este fenómeno se da debido a que ingresa cianuro libre, oxígeno disuelto a un filtro prensa que contiene solo metales preciosos y luego es compensado el efecto con la adición en exceso de polvo de zinc (más del 300% en exceso) logrando reducir la concentración de oro en la solución barren a valores alrededor de 0,02 ppm de oro y plata.

En los cálculos realizados en la sección anterior podemos determinar que el metal que requiere mayor cantidad de zinc es la plata por lo cual observando los valores de redisolución hasta más del 100%, requerimos una gran cantidad para poder precipitar toda la plata presente hasta obtener una concentración de 0,02 ppm en la solución barren. Este monitoreo se realizó durante el mes de mayo del año 2009.

Tabla 4.13 Monitoreo de la solución preñada por filtro prensa individual, realizado en el ingreso a cada filtro prensa

N°	Descripción de la muestra	Concentración de oro (ppm)	Concentración de plata (ppm)
1	Solución preñada al ingreso de la planta	0,47	1,58
2	Solución preñada al ingreso de la planta (contramuestra)	0,48	1,55
3	Solución preñada en el ingreso al Filtro prensa 1	4,27	11,60
4	Solución preñada en el ingreso al Filtro prensa 2	3,46	10,40
5	Solución preñada en el ingreso al Filtro prensa 3	2,01	8,87
6	Solución preñada en el ingreso al Filtro prensa 4	1,28	3,79
7	Solución barren a la salida del Filtro prensa 1	0,01	0,02
8	Solución barren a la salida del Filtro prensa 2	0,01	0,02
9	Solución barren a la salida del Filtro prensa 3	0,02	0,05
10	Solución barren a la salida del Filtro prensa 4	0,01	0,02

#### 4.8.2 Pruebas de reducción de la concentración de cianuro libre operativo

Se ha realizado 3 pruebas de reducción gradual de cianuro libre a la planta Merrill-Crowe cuyo punto de dosificación es en la solución preñada sin clarificar, la reducción de la concentración de cianuro libre fue gradual hasta llegar al mínimo valor posible, por medio de la reducción de velocidad de la bomba de dosificación, manteniendo un ratio de zinc constante y evitando superar la concentración de 0,014 ppm de oro en la solución barren, estas pruebas se realizaron durante los meses de Octubre y Noviembre del año 2010, durante este periodo no se tuvo problemas con la concentración de oxígeno disuelto manteniéndose entre 0,5 ppm y la turbidez en la solución clarificada entre 0,4 – 0,6 NTU.

La primera prueba se realizó el día 07 de Octubre del año 2010 llegando a reducir hasta un valor mínimo de 70 ppm de cianuro libre sin superar la concentración de 0,014 ppm de oro en la solución barren. Se mantuvo el ratio de zinc entre 3,05 g de zinc por 1 g de (Oro + Plata).

La Segunda prueba se realizó el día 09 de Noviembre del año 2010 llegando a reducir hasta un valor mínimo de 66 ppm de cianuro libre. Se mantuvo el ratio de zinc alrededor de 3,05 g de zinc por 1 g (Oro + Plata).

La tercera prueba se realizó el día 17 de Noviembre del año 2010 llegando a reducir hasta un valor mínimo de 56 ppm de cianuro libre. Se mantuvo el ratio de zinc alrededor de 3,1 g de zinc por 1 g (Oro + Plata). Durante todo el tiempo de pruebas no se tuvo problemas con la concentración de oro en la solución barren bajo un ratio zinc de 3,1.

#### **4.8.2.1 Resultados e interpretación**

A continuación se mostrarán las tablas con los resultados obtenidos por las pruebas descritas para los diferentes días.

En la Figura 4.21 muestra claramente durante el primer día de prueba, la reducción de la concentración de cianuro libre operativo varió entre 70 y 80 ppm por un lapso de 120 minutos sin afectar la concentración de oro en la solución barren global de los cuatro filtros prensa ( $< 0,014$  ppm). Durante el segundo día se llegó a una concentración operativa entre 66 y 75 ppm de cianuro libre por un lapso constante de 55 minutos sin afectar la concentración global de oro en la solución barren de los filtros prensa ( $< 0,014$  ppm), pero la tendencia de la concentración de oro en la solución barren de los filtros prensas está en ascenso llegando a un valor máximo de 0,0085 ppm por un filtro prensa. Finalmente durante el tercer día se llegó a una concentración operativa entre 56 y 62 ppm de cianuro libre por un lapso constante de 55 minutos sin afectar la concentración global de oro en la solución barren ( $< 0,014$  ppm) de los cuatro filtros prensa. Durante todas las reducciones globales de la concentración cianuro libre se obtuvo un valor máximo de 0,0085 ppm de oro en la solución barren por un par de filtros prensa, evidenciando la posible reducción operativa de la concentración de cianuro libre hasta 60 ppm.

Tabla 4.14 Datos del efecto de reducción de la concentración operativa de cianuro libre sobre la concentración de oro en la solución barren para el primer día

Minutos acumulados (min)	Tipo de Muestra	Concentración de cianuro libre operativo en solución (ppm)	Concentración de oro en la solución barren (ppm)
	Solución preñada clarificada	44,38	0,01
0	Solución Barren	113,77	0,01
56	Solución Barren	86,16	0,01
101	Solución Barren	81,36	0,01
141	Solución Barren	75,00	0,01
161	Solución Barren	80,12	0,01
246	Solución Barren	77,66	0,01
271	Solución Barren	70,26	0,01
279	Solución Barren	70,26	0,01

Tabla 4.15 Datos del efecto de reducción de la concentración operativa de cianuro libre sobre el pH en la solución barren para el segundo y tercer día

Segundo día de pruebas				Tercer día de pruebas			
Minutos acumulados (min)	Tipo de Muestra	Concentración de cianuro libre en solución (ppm)	pH en la solución barren	Minutos acumulados (min)	Tipo de Muestra	Concentración de cianuro libre en solución (ppm)	pH en la solución barren
	Solución preñada clarificada	31,16	9,78		Solución preñada clarificada	36,67	9,84
0	Solución Barren	117,69	9,96	0	Solución Barren	101,72	10,00
14	Solución Barren	119,56	10,02	60	Solución Barren	113,28	10,10
30	Solución Barren	110,99	9,99	77	Solución Barren	101,47	10,02
45	Solución Barren	104,36	9,97	96	Solución Barren	78,49	9,94
61	Solución Barren	80,37	9,94	110	Solución Barren	62,29	9,87
80	Solución Barren	75,60	9,93	150	Solución Barren	57,39	9,85
110	Solución Barren	74,35	9,93	168	Solución Barren	56,39	9,84
135	Solución Barren	66,56	9,91	185	Solución Barren	70,33	9,91

Tabla 4.16 Variación de la concentración de oro en la solución barren en función del tiempo para el segundo día de reducción

Minutos acumulados (min)	Concentración de oro en la solución barren por cada filtro prensa (ppm)				
	0	39	93	110	135
Filtro prensa 1	0,0012	0,0016	0,0014	0,0010	0,0018
Filtro prensa 2	0,0015	0,0027	0,0033	0,0043	0,0033
Filtro prensa 3	0,0016	0,0021	0,0032	0,0013	0,0025
Filtro prensa 4	0,0080	0,0055	0,0020	0,0060	0,0085

Tabla 4.17 Variación de la concentración de oro en la solución barren en función del tiempo para el tercer día de reducción

Minutos acumulados (min)	Concentración de oro en la solución barren por cada filtro prensa (ppm)						
	0	60	93	110	150	176	185
Filtro prensa 1	0,0029	0,0034	0,0039	0,0027	0,0051	0,0078	0,0035
Filtro prensa 2	0,0023	0,0023	0,0050	0,0028	0,0051	0,0044	0,0035
Filtro prensa 3	0,0017	0,0039	0,0053	0,0038	0,0051	0,0087	0,0035
Filtro prensa 4	0,0024	0,0018	0,0018	0,0015	0,0051	0,0039	0,0035

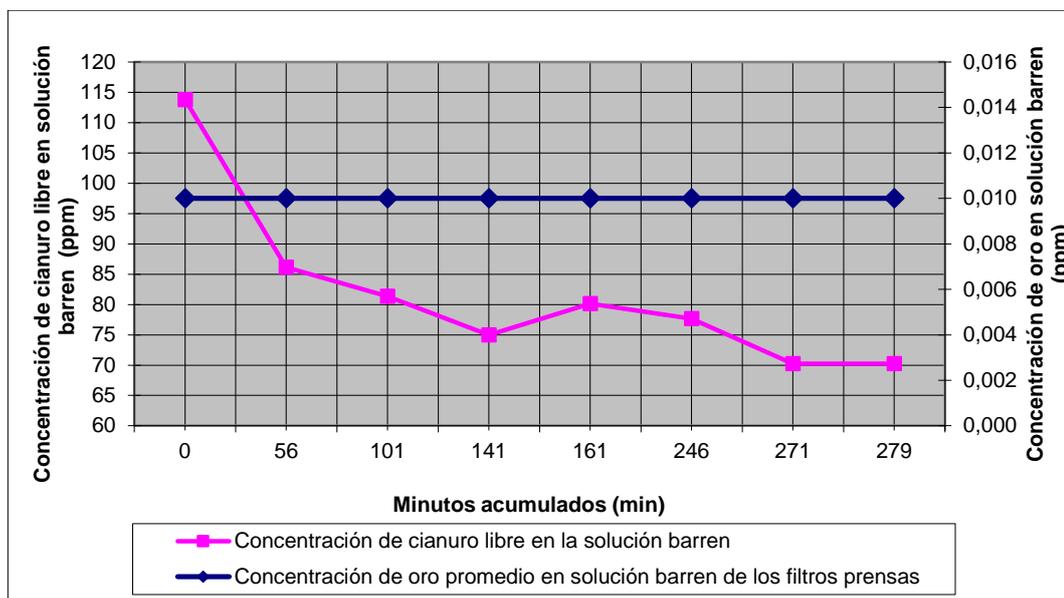


Figura 4.21 Efecto de la reducción operativa de la concentración de cianuro libre sobre la concentración de oro en la solución barren global para el primer día

Durante el tercer día de reducción de la concentración operativa de cianuro libre se realizó el monitoreo de la concentración de oro en la solución preñada que ingresó a cada filtro prensa, cuyas leyes iniciales de oro y plata en la solución preñada clarificada fue de 0,27 ppm y 0,76 ppm respectivamente.

Tabla 4.18 Variación de la concentración de oro en la solución preñada de cada filtro prensa por la variación operativa de la concentración de cianuro libre

Concentración operativa de cianuro libre (mg/l)	Ley de oro al ingreso de cada filtros prensas (mg/l)						
	113	101	78	74	62	56	70
Filtro Prensa 1	0,78	0,51	0,44	0,36	0,29	0,31	0,35
Filtro Prensa 2	0,27	0,27	0,26	0,28	0,27	0,27	0,28
Filtro Prensa 3	0,33	0,34	0,30	0,27	0,27	0,28	0,31
Filtro Prensa 4	0,27	0,27	0,29	0,27	0,27	0,28	0,29

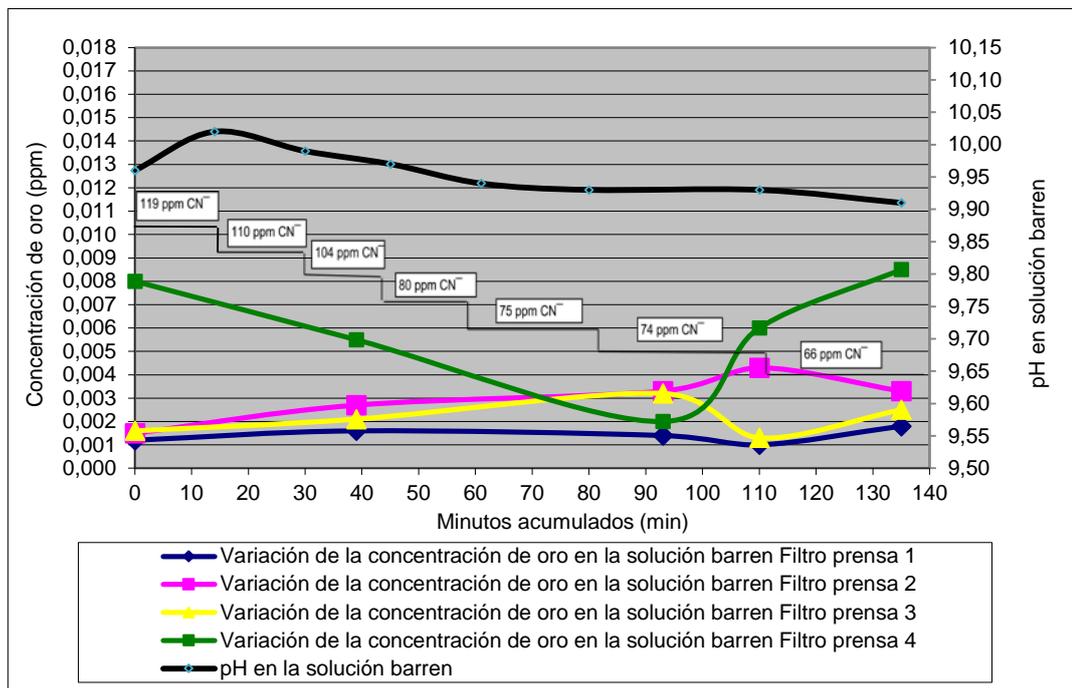


Figura 4.22 Variación de la concentración de oro en la solución barren por filtro prensa a diferentes concentraciones de cianuro libre operativa para el segundo día de reducción

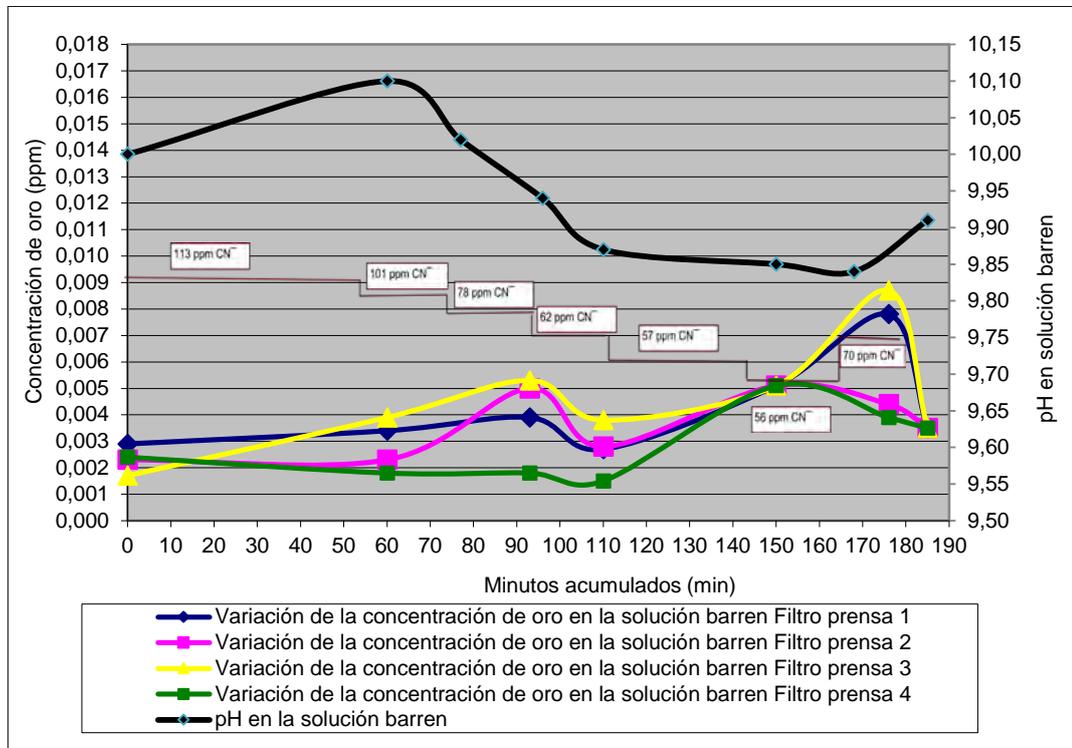


Figura 4.23 Variación de la concentración de oro en la solución barren por filtro prensa a diferentes concentraciones de cianuro libre operativa para el tercer día de reducción

En las Figuras 4.24 y 4.25 se pueden apreciar la relación directa de la reducción de la concentración operativa de cianuro libre sobre la reducción operativa de la concentración de oro y plata en la solución preñada de ingreso por cada filtro prensa hasta un valor similar al que se tiene en la solución preñada clarificada, evidenciando un problema de redisolución de metales preciosos y afirmando que más del 90% del proceso de precipitación se da en los filtros prensa.

Tabla 4.19 Variación de la concentración de plata en la solución preñada de cada filtro prensa por la variación operativa de la concentración de cianuro libre

Concentración operativa de cianuro libre (mg/l)	Ley de plata al ingreso de cada filtros prensas (mg/l)						
	113	101	78	74	62	56	70
<b>Filtro Prensa 1</b>	1,02	0,90	0,86	0,84	0,76	0,75	0,92
<b>Filtro Prensa 2</b>	0,76	0,77	0,76	0,79	0,75	0,75	0,77
<b>Filtro Prensa 3</b>	1,01	0,84	0,78	0,79	0,78	0,77	0,93
<b>Filtro Prensa 4</b>	0,76	0,76	0,75	0,77	0,78	0,78	0,83

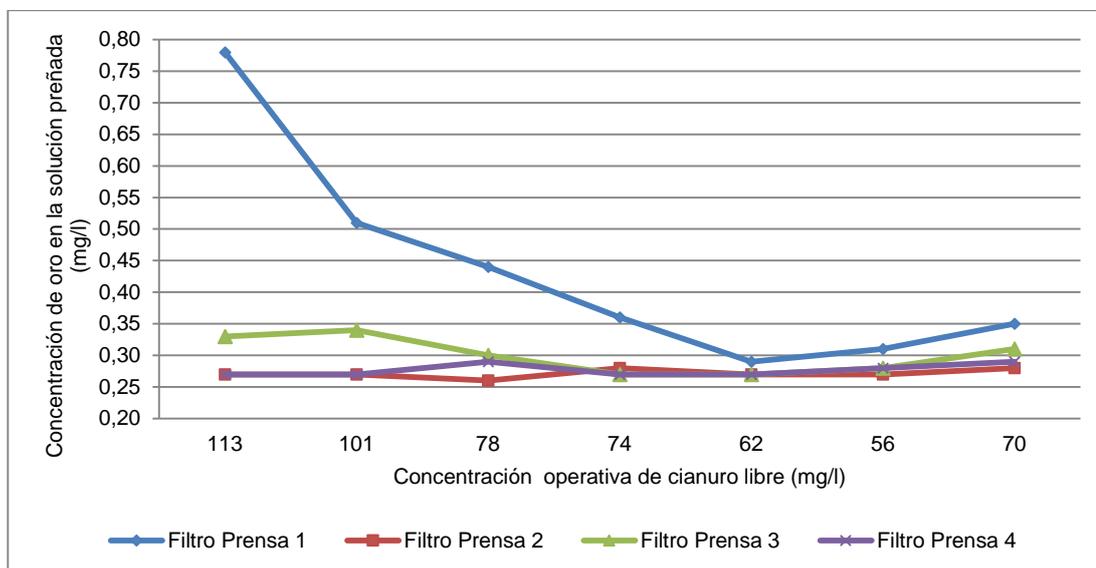


Figura 4.24 Reducción de la concentración de oro en la solución preñada ingresante a cada filtro prensa mediante la reducción operativa de la concentración de cianuro libre para el tercer día de reducción

Cuando se reduce hasta llegar a una concentración de 62 ppm de cianuro libre operativo se puede observar que en este punto las concentraciones de oro y plata son similares a las que se tienen en la solución preñada clarificada, luego se aprecia un incremento de las

concentración de oro y plata cuando se incrementó la concentración operativa de cianuro libre hasta 70 ppm, afectando solo a los filtros prensa 1 y 3 en mayor magnitud debido a que estos 2 filtros prensa tienen mayor tiempo de operación y son más propensos a la redisolución de los metales preciosos acumulados en su interior.

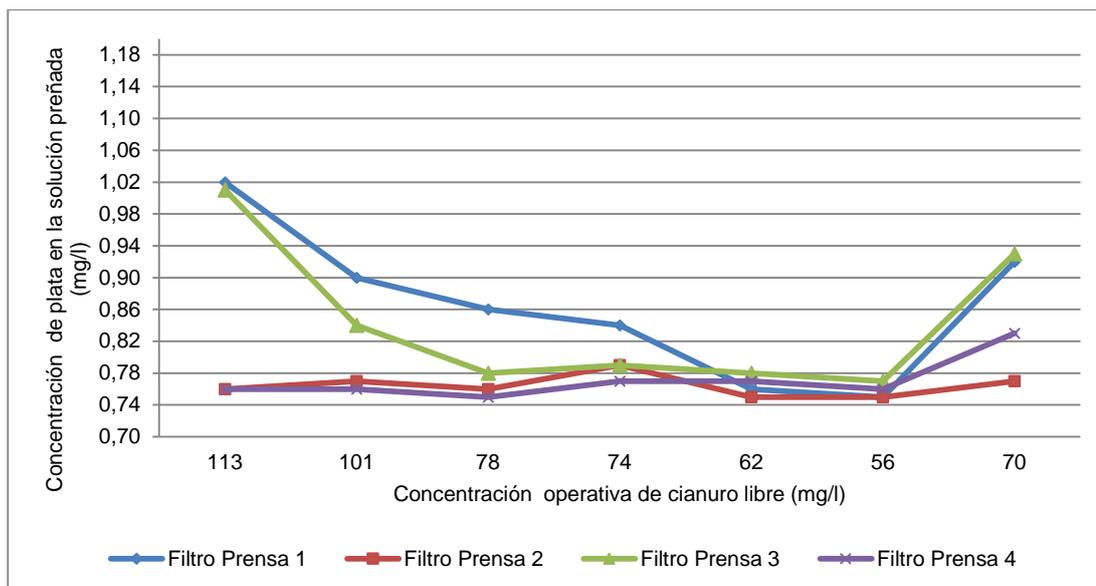


Figura 4.25 Reducción de la concentración de plata en la solución preñada ingresante a cada filtro prensa mediante la reducción operativa de la concentración de cianuro libre para el tercer día de reducción

Durante las pruebas de reducción de la concentración operativa de la concentración de cianuro libre se monitoreó el pH de la solución preñada y barren. El pH en la solución preñada fue de 9,78 y en la solución barren de 9,96 aproximadamente para 100 ppm de concentración operativo de cianuro libre. Debido a la reducción operativa de la concentración de cianuro libre, disminuirá el valor del pH en solución barren hacia el pad de lixiviación hasta un valor de 9,87 para una concentración operativa de 60 ppm de cianuro libre.

El ratio de zinc disminuirá debido a la reducción operativa de la concentración de cianuro libre, debido a que se evita la redisolución de metales preciosos (oro y plata).

Es factible la reducción operativa de la concentración de cianuro libre hasta un valor de 60 ppm sin superar 0,014 ppm de oro en la solución barren por cualquiera de los filtros prensa para una concentración menor de 0,5 ppm de oxígeno disuelto, 0,5 NTU de turbidez en la solución clarificada bajo un ratio de zinc constante de 3,0 para una ley de oro 0,26 ppm y plata 0,76 ppm en la solución preñada.

#### **4.9 Pruebas de reducción de la concentración de oro en la solución barren en menor tiempo para un filtro prensa recién cosechado**

En esta sección se muestran datos históricos de ingreso de los filtros prensas, determinando el tiempo que se tardan en llegar a una concentración de 0,010 ppm de oro en la solución barren durante los meses de Julio y Agosto del año 2009, después se presenta el procedimiento actual de pre-coteo de los filtros prensa bajo una concentración operativa de 100 ppm de cianuro libre y finalmente se muestran los resultados de dosificación de cianuro concentrado focalizado a un filtro prensa que recién ingresa a operación.

##### **4.9.1 Datos históricos de ingreso a operación de filtros prensa**

Se puede observar que tarda entre 6 a 8 horas en obtener un valor de 0,01 ppm en la solución barren para una concentración de 0,46 ppm de oro y 1,10 ppm de plata en la solución preñada, afectando directamente en la concentración global de oro en la solución barren.

El filtro prensa 1 ingresó con una variación del ratio operativo de zinc entre 3,04 hasta 3,17 con una concentración operativa de cianuro libre de 128 ppm, el filtro prensa 2 ingresó con una variación del ratio operativo de zinc entre 2,78 hasta 3,18 con una concentración operativa de cianuro libre de 123 ppm, el filtro prensa 3 ingresó con una variación del ratio operativo de zinc entre 2,59 hasta 3,13 con una concentración operativa de cianuro libre de

125 ppm y finalmente el filtro prensa 4 ingresó con una variación del ratio operativo de zinc entre 2,68 hasta 2,86 con una concentración operativa de cianuro libre de 118 ppm.

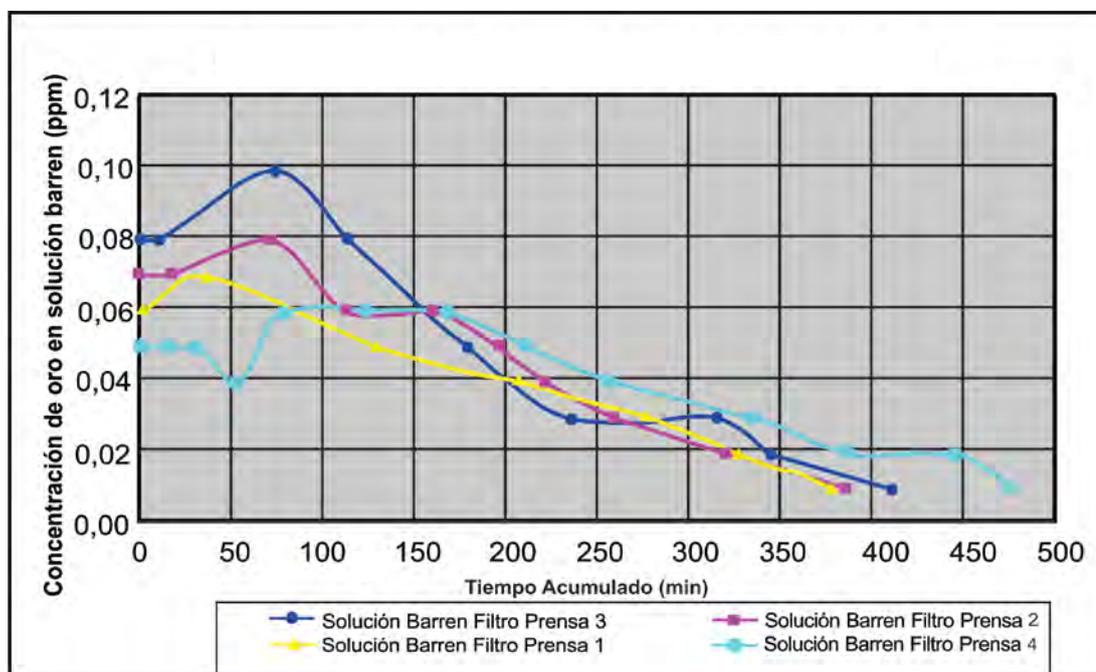


Figura 4.26 Reducción en el tiempo de la concentración de oro en la solución barren de los filtros prensa que ingresaron a operación después de ser cosechado durante los meses de Julio – Agosto del año 2009

#### 4.9.2 Procedimiento de pre-coteo de los filtros prensa

Se inicia la etapa de pre-coteo (recirculación de la solución con tierra diatomea) del filtro prensa con la dosificación de 5 bolsas de tierra diatomea, al minuto 8 de recirculación se agrega 5 kg de polvo de zinc, al minuto 15 de recirculación se incrementa aproximadamente a 350 m<sup>3</sup>/h el flujo por el filtro prensa, luego se agrega 2 bolsas de tierra diatomea con 3 kg de polvo de zinc y finalmente se incrementa el flujo hasta 610 m<sup>3</sup>/h por el filtro prensa cosechado, deteniéndose la etapa de recirculación de la pre-capa. El procedimiento anterior es para una dosificación constante de 100 ppm de cianuro libre, ahora con la dosificación focalizada de cianuro concentrado se adiciona el paso de apertura de la válvula de dosificación hacia el filtro prensa con el objetivo de incrementar la concentración de cianuro libre hasta valores superiores de 150 ppm.

Después del ingreso a operación del filtro prensa, se tiene problemas para mantener constante la concentración de cianuro libre en el filtro prensa con dosificación focalizada de cianuro debido a que ocurre una variación en el flujo de dosificación de la bomba de transferencia, esta variación se produce debido a que se comparte de la misma tubería para la dosificación a planta (solución preñada) y al filtro prensa. Es por tal motivo que se podrán apreciar en las figuras posteriores una variación de la concentración de cianuro libre.

#### **4.9.3 Descripción de ingreso de los filtros prensa**

Se han realizado 4 pruebas, dos de las cuales con el incremento focalizado de la concentración de cianuro libre sobre el filtro prensa 1 y otras dos manteniendo una concentración operativa de cianuro libre en 100 ppm.

- Ingreso del filtro prensa 3 sin la dosificación de cianuro libre focalizado durante el día 13-10-2010. Se inicia la etapa de pre-coteo según descrito en la sección 4.9.2. El filtro prensa ingresó con una concentración superior a los 100 ppm de cianuro libre, por lo cual se pidió que se disminuya la dosificación hasta los 100 ppm de cianuro libre programados.
- Ingreso del filtro prensa 1 en dos oportunidades con dosificación de cianuro libre focalizado durante el día 06 y 19-10-2010. Se inicia la etapa de pre-coteo según descrito en la sección 4.9.2.
- Ingreso del filtro prensa 2 sin la dosificación de cianuro libre focalizado durante el día 20-10-2010. Se inicia la etapa de pre-coteo según descrito en la sección 4.9.2. El filtro prensa ingresó con una concentración superior a los 100 ppm de cianuro libre, por lo cual se pidió que se disminuya la dosificación hasta los 100 ppm de cianuro libre programados.

#### 4.9.4 Resultados de variación de la concentración de cianuro libre

A continuación se mostrarán las figuras en función del tiempo para la concentración de oro en la solución barren, concentración focalizada de cianuro libre, pH en la solución barren y el ratio operativo del zinc.

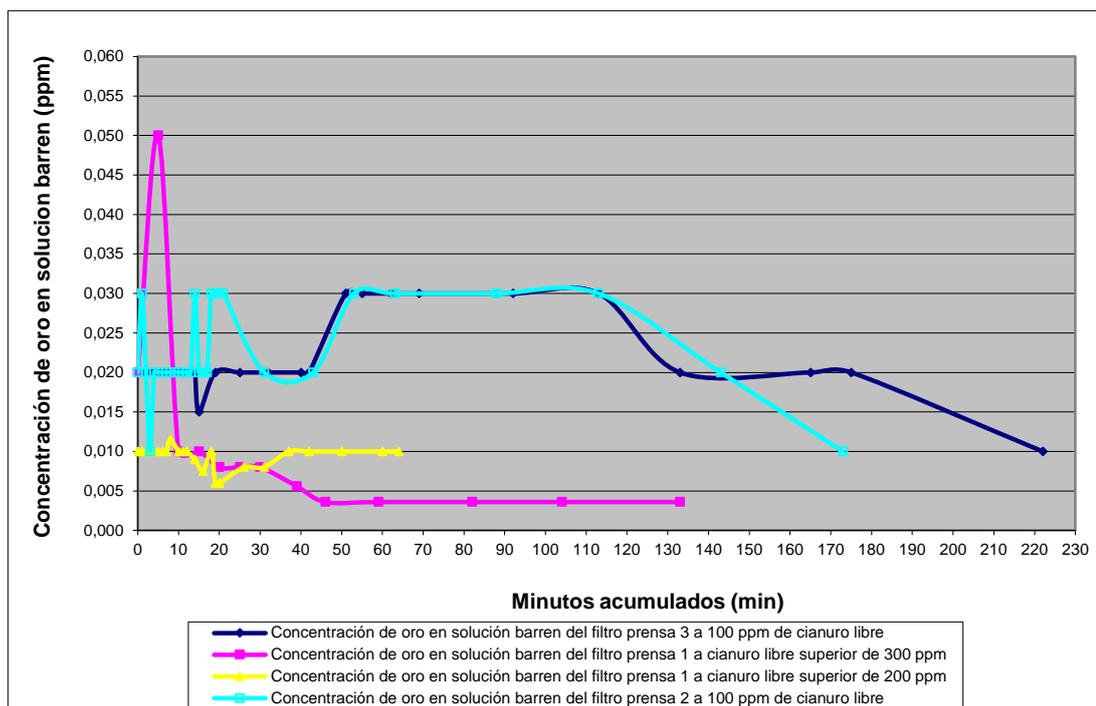


Figura 4.27 Variación de la concentración de cianuro libre oro en la solución barren para un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado hasta obtener un valor de 0,01 ppm

Según los datos históricos (Figura 4.26) bajo una ley de 0,46 ppm de oro en la solución preñada tardó entre 6 – 8 horas en obtener un valor de 0,01 ppm en la solución barren bajo una concentración operativa promedio alrededor de 120 ppm de cianuro libre, ahora bajo una ley de 0,26 ppm de oro en la solución preñada tardó entre 3 – 4 horas en obtener un valor de 0,01 ppm en la solución barren bajo una concentración de 100 ppm de cianuro libre. Se logró reducir el tiempo de impacto debido a que se cambió el polvo de zinc y reducción de la ley de oro. En la Figura 4.27, si se compara los dos escenarios anteriores (filtros prensa 2 y 3) bajo una concentración de 100 ppm de cianuro libre con el ingreso del

filtro prensa 1 con una concentración de cianuro libre entre 150 hasta 415 ppm, el tiempo de efecto negativo se redujo a minutos en obtener una concentración menor o igual a 0,01 ppm en la solución barren de un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado.

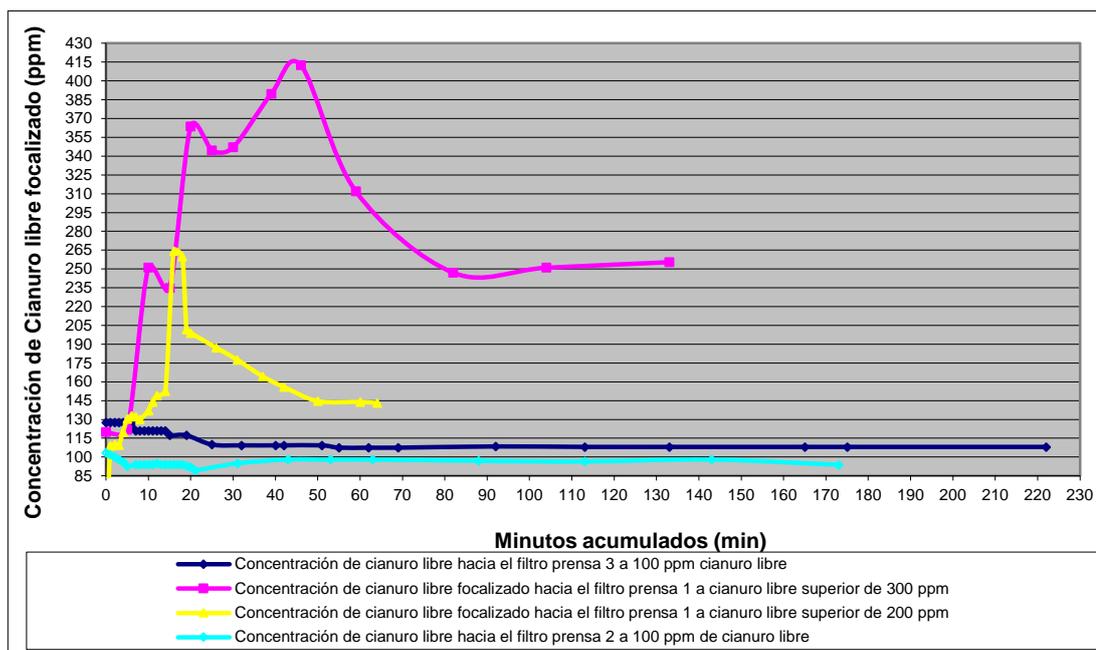


Figura 4.28 Variación de la concentración de cianuro libre en la solución barren sobre un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado

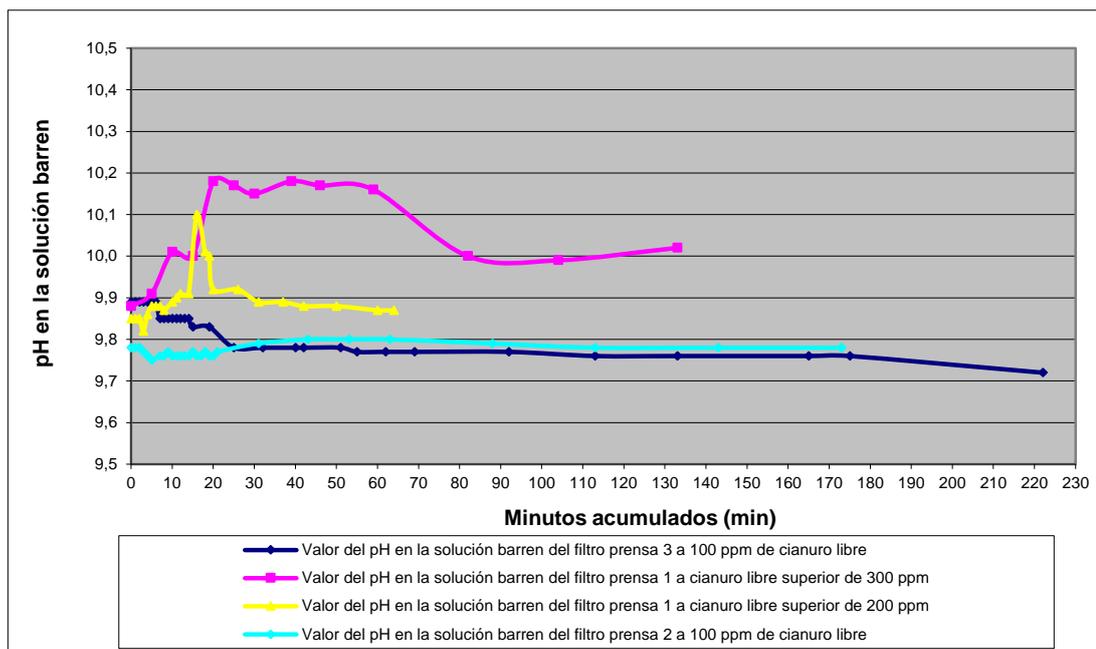


Figura 4.29 Variación del pH en la solución barren sobre un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado

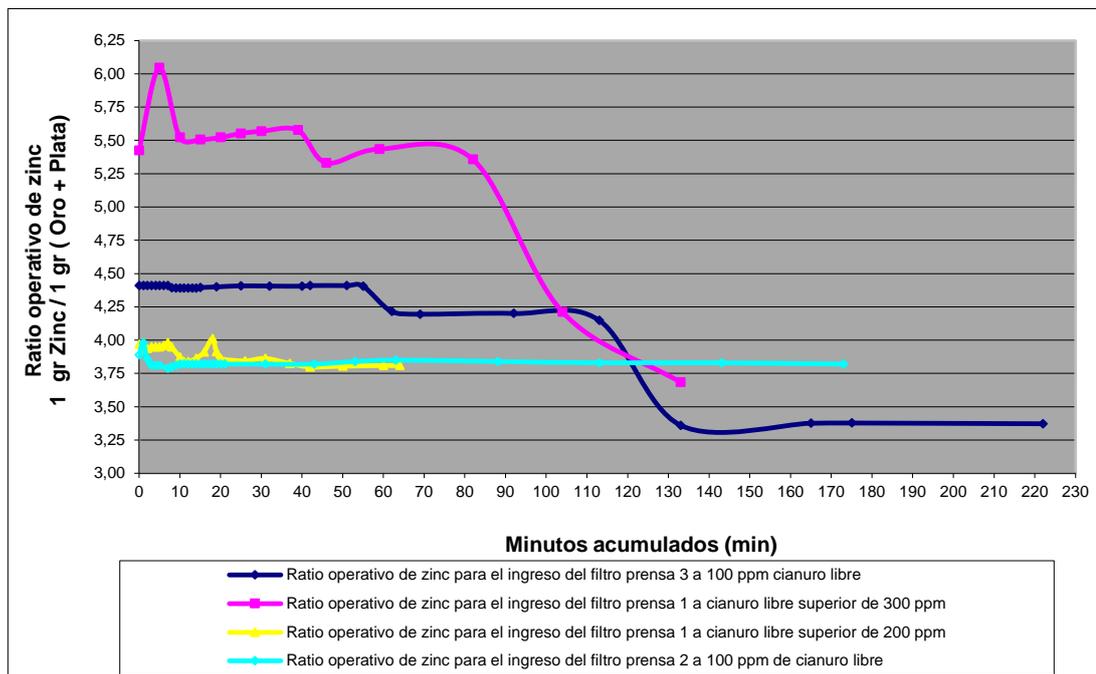


Figura 4.30 Variación del ratio operativo del zinc después del ingreso a operación de un filtro prensa recién cosechado en función del tiempo

Si ingresa a operación un filtro prensa con una concentración superior a 250 ppm de cianuro libre, se obtiene una concentración de 0,004 ppm de oro en la solución barren, pero si ingresa con una concentración entre 150 – 250 ppm de cianuro libre, se obtiene una concentración entre 0,007 – 0,011 ppm de oro en la solución barren. Por los resultados anteriores el filtro prensa tendrá que ingresar con una concentración de 180 ppm de cianuro libre para obtener una concentración inferior a 0,014 ppm de oro en la solución barren para un flujo de 600 m<sup>3</sup>/h.

Comparando el valor del pH de un filtro prensa con dosificación de cianuro concentrado (>150 ppm cianuro libre), con otro que está bajo una concentración de 100 ppm de cianuro libre, el valor del pH sube hasta un valor máximo de 10,2 bajo esta nueva condición operativa sin afectar el proceso de precipitación según el fundamento teórico.

La elección del ratio operativo de zinc que se aplicará después del ingreso de un filtro prensa recién cosechado es variable, bajo el escenario de 100 ppm de cianuro libre el ratio

varió de 3,75 hasta 4,30 sin obtener beneficios en disminuir la concentración de oro en la solución barren en menor tiempo. Bajo el escenario entre 150 – 415 ppm de cianuro libre el ratio vario de 3,75 hasta 5,50, pero se obtiene una concentración inferior de 0,010 ppm en la solución barren, pero el valor de 5,50 es excesivo por lo cual es recomendable trabajar bajo un ratio operativo de 3,75 y una concentración de 180 ppm de cianuro libre sobre un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado.

## CAPITULO V EVALUACIÓN ECONÓMICA

En este capítulo se describirá las condiciones finales de operación de la planta Merrill–Crowe tales como la concentración operativa de cianuro libre, % de zinc en el precipitado, la concentración de cianuro WAD y la concentración de oxígeno disuelto en la solución preñada después de la reducción operativa de la concentración de cianuro libre. Además se está colocando la evaluación económica de la reducción del consumo de reactivos después de efectuar la reducción operativa de la concentración de cianuro libre, mediante la utilización de los indicadores como VAN (valor actual neto) a diferentes tasas de rendimiento anual y la TIR (tasa interna de retorno).

### 5.1 Condiciones finales de operación

#### 5.1.1 Condiciones finales de operación en la planta Merrill–Crowe

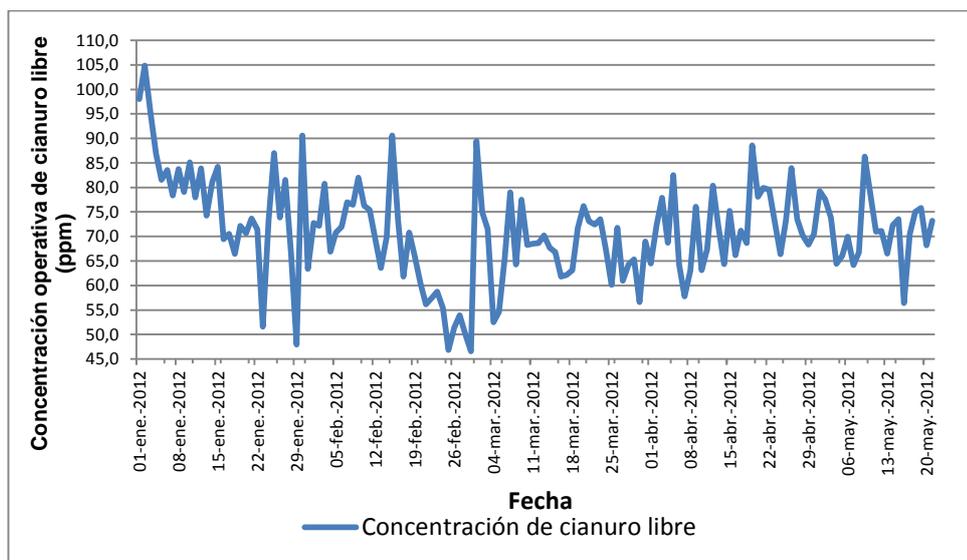


Figura 5.1 Variación de la concentración operativa de cianuro libre en la planta Merrill-Crowe durante el presente año

En la Figura 5.1 se muestra la variación de la concentración operativa de cianuro libre que se tiene a lo largo del presente año, se observa una disminución del valor de 100 ppm hasta un intervalo entre 65 - 70 ppm, pero se observa que se puede trabajar hasta 50 ppm pero la concentración de oro en la solución barren vuelve un poco inestable pero debajo del valor de 0,014 ppm. Durante este periodo de evaluación los valores de oro en la solución barren no llegaron a superar 0,014 ppm confirmando la reducción operativa de cianuro libre.

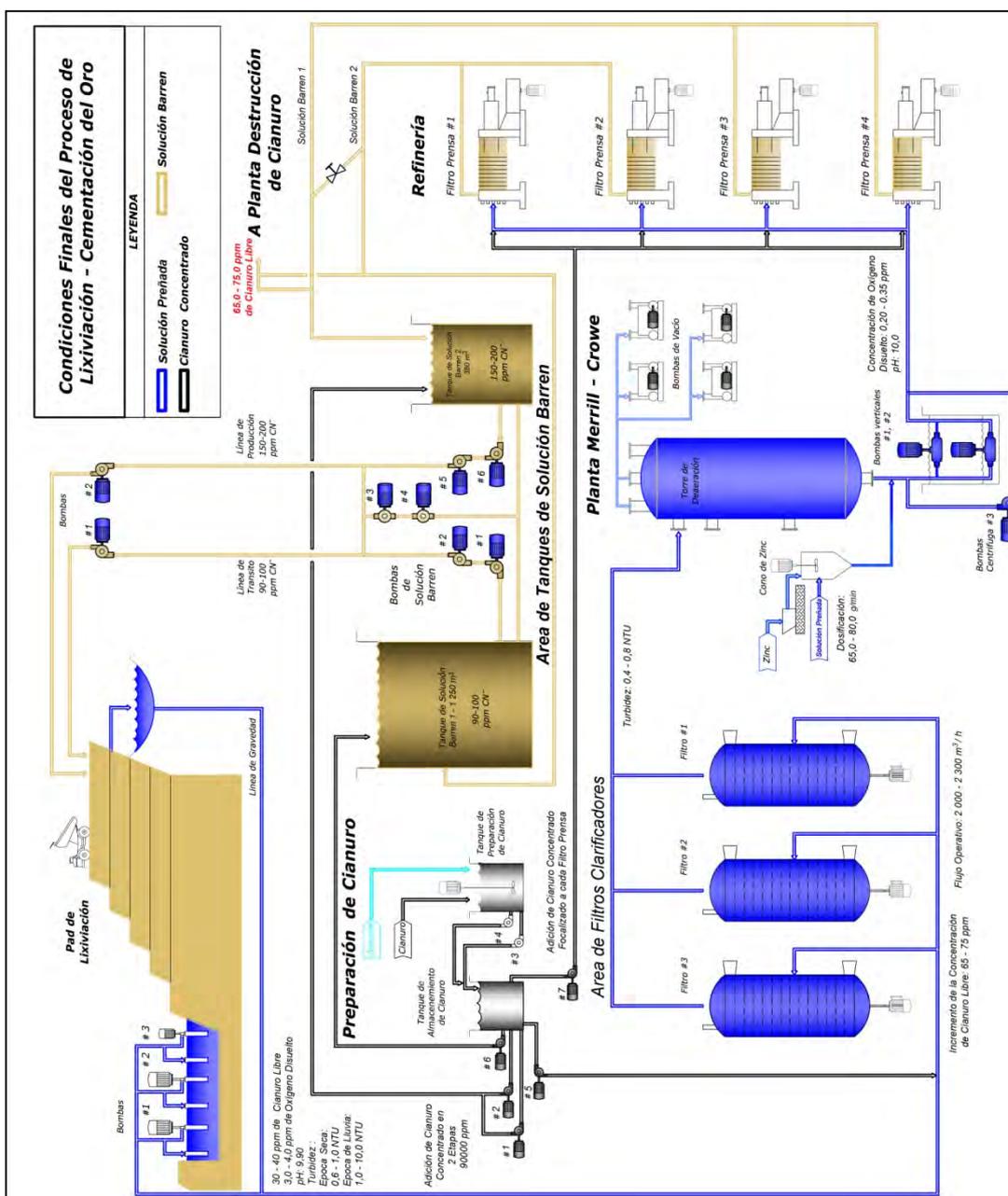


Figura 5.2 Representación actual del diagrama de flujo después de realizar las instalaciones respectivas después de la aplicación de reducción de cianuro libre

Además en la Figura 5.2 se muestra las nueve condiciones operativas, equipos e instalaciones adicionales después de la aplicación industrial, para mayor detalle y claridad por favor revisar el Anexo 4.

### 5.1.2 Evaluación de pasivación del polvo de zinc

En el capítulo anterior se muestran valores (%) de zinc en el precipitado y a continuación se mostrarán más resultados que confirman la no pasivación del polvo de zinc.

Tabla 5.1 Descripción de metales en el precipitado del mes de Abril del año 2011

Muestra de Precipitado	Porcentaje en Peso de Precipitado Húmedo		
	Mercurio (%)	Cobre (%)	Zinc (%)
1	8,8	1,14	
2	4,68	1,02	
3	6,77	1,15	
4	1,51	1,19	
5	5,68	1,2	
6	4,64	2,28	
7	5,24	1,32	0,61
8	6,38	1,32	0,78
9	4,26	1,31	0,58
10	0,9	2,14	0,97
11	0,26	1,38	0,47
12	1,84	1,22	0,49
13	1,03	1,19	0,44

Se puede observar que se tienen valores inferiores al 1% de zinc en el precipitado, el porcentaje de cobre también es mínimo por lo cual el zinc no se está pasivado, el consumo excesivo se debe principalmente a precipitar lo que se estuvo redisolviendo entre oro, plata y mercurio. En operación se llega a trabajar con un valor de ratio de zinc entre 1,80 a 1,90.

### 5.1.3 Concentración de cianuro WAD después de la reducción de cianuro libre

En las Figuras 5.3 y 5.4 se puede apreciar claramente la disminución de la concentración de cianuro WAD a la planta de destrucción de cianuro después de la aplicación de

reducción operativa de la concentración de cianuro libre efectuada a partir del mes de Mayo del año 2011 hasta la fecha.

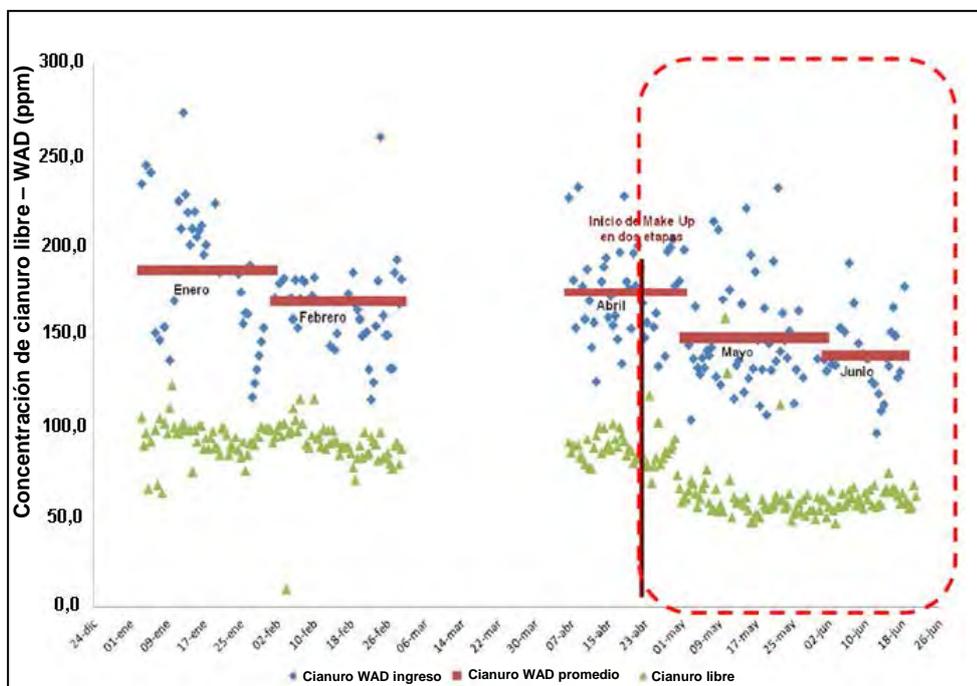


Figura 5.3 Representación gráfica de los valores de cianuro libre y WAD del proceso destrucción de cianuro durante el año 2011 antes y después de la reducción de cianuro libre

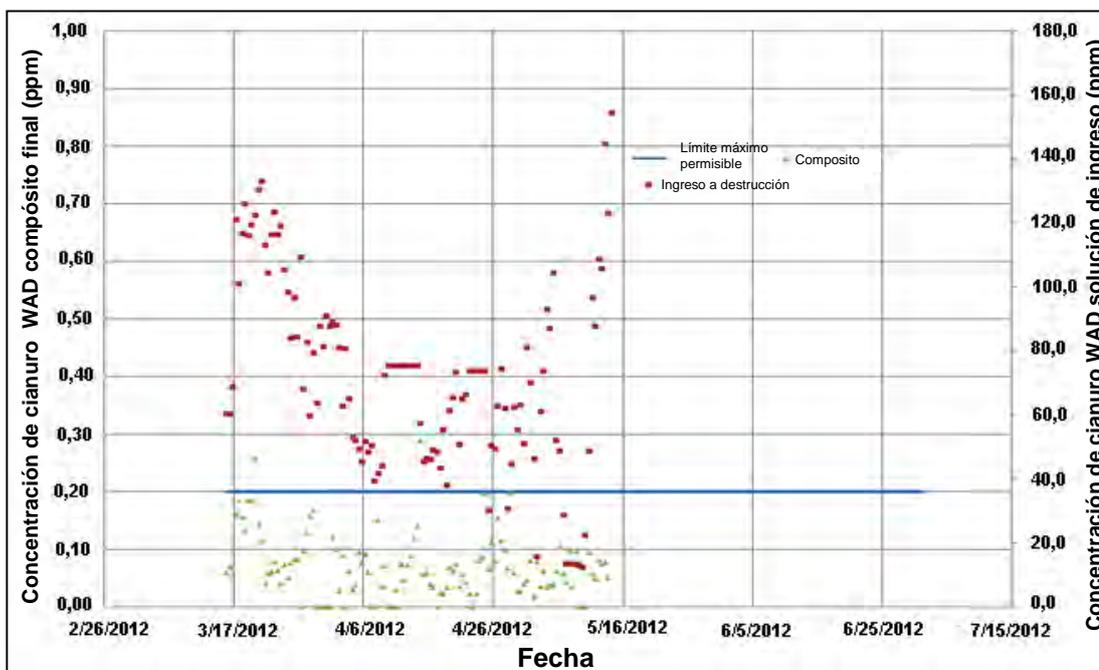


Figura 5.4 Representación gráfica de los valores de cianuro WAD del proceso destrucción de cianuro durante el año 2012 con la aplicación de la reducción operativa de cianuro libre

### 5.1.4 Concentración de oxígeno disuelto

En la Figura 5.5 se muestra la concentración de oxígeno disuelto de la solución preñada durante todo el año 2012. Durante el año 2010 hasta el año 2012 la concentración osciló entre 0,55 – 0,65 ppm pero después de algunas modificaciones podemos apreciar que la concentración promedio actual está por debajo de 0,35 ppm, evitando la disolución e incremento del consumo del polvo de zinc según la sección 3.6 del fundamento teórico

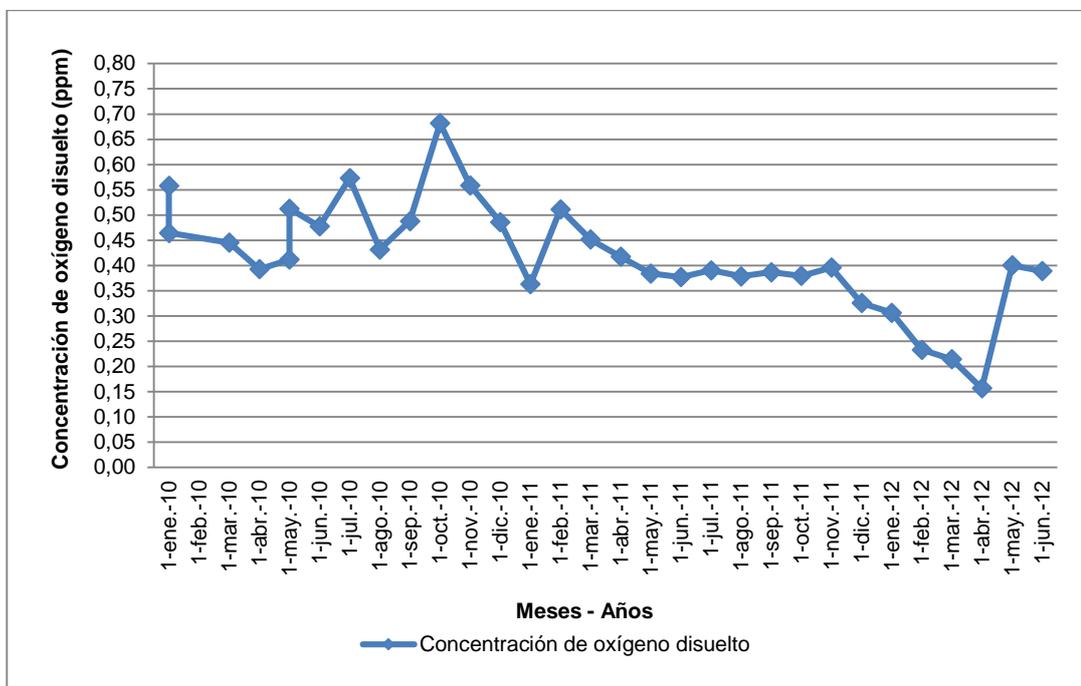


Figura 5.5 Variación de la concentración de oxígeno disuelto de la solución preñada durante los años 2010, 2011 y 2012

### 5.2 Evaluación económica de la reducción operativa de la concentración de cianuro libre

A continuación se muestra el costo unitario (US\$/m<sup>3</sup>) por metro cubico de solución barren destruida desde el año 2009 hasta el mes de Junio del año 2011, tres meses después de efectuar la reducción operativa de la concentración de cianuro libre en la planta Merrill-Crowe.

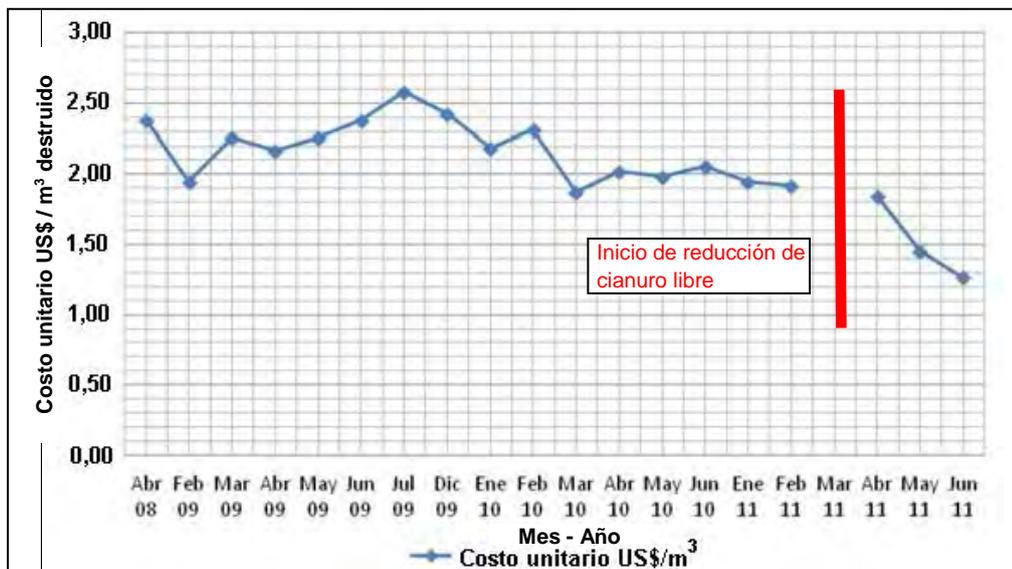


Figura 5.6 Representación gráfica de la variación del costo unitario por tratamiento de 1 m³ de solución barren en la planta de destrucción de cianuro, antes y después de la reducción de la concentración de cianuro libre

Después de observar la variación del costo unitario, se puede apreciar una notable disminución del consumo de reactivos en el proceso de destrucción de cianuro debido a que se redujo la concentración de cianuro WAD que ingresó como se muestra en la Figura 5.3, permitiendo trabajar de manera estable un flujo de tratamiento de 200 m³/h por la reducción de la concentración de cianuro WAD y cianuro libre que ingresa.

Tabla 5.2 Flujo de caja real por mes, con los indicadores VAN a diferentes tasas anuales y la TIR

	Inversión Inicial	may-11	jun-11	jul-11	ago-11	sep-11	oct-11	nov-11
Periodos	0	1	2	3	4	5	6	7
Flujo de caja real (US\$)	-22.373,0	59.113,0	61.124,0	-24.635,0	-2.281,0	12.196,0	-49.486,0	-280.407,0
Continuación de periodos		dic-11	ene-12	feb-12	mar-12	abr-12	may-12	
Periodos		8	9	10	11	12	13	
Flujo de caja real (US\$)		-147.989,0	131.434,0	149.274,0	125.322,0	88.117,0	15.139,0	
VAN (TEA 0%)	US\$	114.549,3						
VAN (TEA 5%)	US\$	106.714,7						
VAN (TEA 10%)	US\$	99.382,2						
VAN (TEA 20%)	US\$	87.669,3						
TIR		234,68%						

A continuación se detalla la lista de precios utilizados para la evaluación al 30 de Mayo del año 2012:

- Cianuro de sodio: US\$ 2730,0 / t.
- Polvo de zinc: US\$ 3200,0 / t.
- Cal hidratada: US\$ 123,5 / t.
- Metabisulfito de sodio: US\$ 592,0 / t.

En la Tabla 5.2 se muestra el resumen del flujo de caja real desde que se aplicó la reducción de la concentración de cianuro, en la sección del Anexo 2 se muestra la tabla completa.

Después de realizar la evaluación económica con respecto a la reducción del consumo de reactivos tales como zinc, cianuro de sodio, metabisulfito de sodio y cal hidratada por un periodo determinado cuya inversión inicial fue por la compra e instalación de 3 bombas peristálticas que permitió manejar el tema de reducción de la concentración operativa de cianuro libre a planta y brindar el incremento focalizado de cianuro libre a un filtro prensa que ingresa a operación después de ser cosechado. Podemos observar que al final del periodo de evaluación se obtiene un VAN (valor actual neto) positivo para una tasa anual efectiva del 10% y una TIR (tasa interna de retorno) superior a la tasa impuesta. El proyecto brindó los beneficios económicos esperados y la estabilidad de la operación en la planta de destrucción de cianuro después de su aplicación.

## CONCLUSIONES

- La concentración del ión cobre histórico se mantiene casi inalterada por la diferencia mínima que existe entre la solución preñada y la solución barren debido a que las condiciones actuales no son las apropiadas para la precipitación del cobre, manteniendo un porcentaje menor o igual al 2% en el precipitado.
- Según los datos históricos de la concentración del zinc en la solución preñada y barren, muestra claramente que el zinc que se adiciona influye directamente en la variación de la concentración en la solución barren, se afirma que se disuelve el 99% de zinc evitando su pasivación.
- Según tendencias históricas se puede indicar que la mayoría de los iones más influyentes mencionados no precipitan bajo las condiciones operativas actuales, solo el oro, la plata y el mercurio conforman el precipitado en mayor proporción.
- Según el consumo en exceso, el polvo de zinc A obtuvo un 348% en exceso del valor estequiométrico, el polvo de zinc B obtuvo un 331% en exceso y el polvo de zinc C obtuvo un 362% en exceso, no hay un efecto marcado con respecto a la reducción del ratio de zinc solo por la variación del producto.
- Bajo las condiciones operativas del ratio de zinc y el porcentaje de zinc que se encuentra en el precipitado se puede afirmar que el polvo de zinc no se pasiva y no es una causa del consumo excesivo de zinc.

- La variación de la concentración de cianuro libre es de vital importancia para mejorar la cinética de precipitación pero tiene su límite, si está por debajo de 60 ppm no se produce una precipitación efectiva del oro, plata y mercurio provocando la inestabilidad en la planta con respecto a la concentración de oro y plata en la solución barren.
- Cuando se reduce la concentración operativa de cianuro libre de 100 ppm a 62 ppm, se muestra una igualdad o disminución de la concentración de oro y plata que ingresa a cada filtro prensa con respecto a la concentración de los mismos en la solución preñada que ingresa a la planta, evidenciando la reducción de la redisolución, pero cuando se precipita a una concentración operativa de 100 ppm de cianuro libre se redissuelve el precipitado acumulado en los filtros prensa.
- Cuando se da la reducción operativa de la concentración de cianuro libre de 100 ppm a 60 ppm, provoca la reducción en el pH de la solución barren de 9,96 a 9,87 respectivamente para el proceso de lixiviación.
- Es factible reducir la concentración operativa de cianuro libre hasta un valor de 60 ppm sin superar 0,014 ppm de oro en la solución barren, bajo un escenario de condiciones normales de operación 0,5 NTU de turbidez en la solución clarificada y 0,35 ppm de oxígeno disuelto. Precipitando el oro a la concentración mínima de cianuro libre necesaria se obtiene una concentración máxima de 0,0085 ppm de oro en la solución barren.
- Por medio de la reducción operativa de la concentración de cianuro libre, se logró reducir el ratio operativo de zinc de 3,0 hasta 1,9, debido a que se redujo el problema de redisolución del oro y plata en los filtros prensa y no por el tipo de polvo de zinc.

- Con el incremento focalizado de la concentración de cianuro libre a un filtro prensa cosechado hasta un valor de 180 ppm, mejora la cinética de precipitación de los metales preciosos, obteniendo en minutos una concentración inferior al valor de 0,014 ppm de oro en la solución barren, bajo un escenario de condiciones normales de operación 0,5 NTU de turbidez en la solución clarificada y 0,35 ppm de oxígeno disuelto, en comparación con escenarios de 3 a 4 horas de efecto negativo sin la dosificación focalizada y trabajando a 100 ppm de cianuro libre para un flujo de 600 m<sup>3</sup>/h.
- El incremento del ratio operativo de zinc de 3,0 a 5,50 debido al ingreso de un filtro prensa no es beneficioso cuando se trabaja a 100 ppm de cianuro libre, pero cuando se trabaja a 180 ppm de cianuro libre es recomendable subir el ratio hasta 3,7 incrementando levemente el consumo diario del polvo de zinc pero por un periodo corto, obteniendo una concentración de 0,014 ppm de oro en la solución barren por un filtro prensa cosechado.
- Debido a la reducción operativa de la concentración de cianuro libre a 60 ppm en la planta Merrill–Crowe se logró reducir los costos variables del proceso de destrucción de cianuro en US\$ 99 382,0 para una TEA del 10%, además el proyecto brindó la estabilidad de la operación en la planta de destrucción de cianuro después de su aplicación para un flujo de 200 m<sup>3</sup>/h.

## BIBLIOGRAFÍA

1. **Barin, I., Barth, H. & Yaman, A. (1980).** Electrochemical investigation of the kinetics of gold cementation by zinc from cyanide solutions, *Erzmetall* 33 (7/8), pp. 379 - 403.
2. **Bailey, P. R. (1987).** Application of activated carbon to gold recovery. *The Extractive Metallurgy of South Africa*. Ed. Stanley G. G. S. Afr. Inst. Of Min. & Metall. Monograph series M7, pp. 379 - 611.
3. **Diaz Inocente Daysi Kelly, Condori Ccoillo Ismael Rene (2009).** Tesis: Proceso de detoxificación de soluciones cianuradas usando el método Inco en efluentes mineros. Universidad Nacional De Ingeniería, Lima – Perú, pag. 51 - 53.
4. **Dorr, J. V. N. & Bosquí, F. L. (1950).** Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores, 2nd edition, McGraw-Hill, New York. pp. 511, 184 - 187.
5. **Finkelstein, N.P., (1972).** The chemistry of the extraction of gold from its ores. In: R.J. Adamson (Editor), *Gold Metallurgy in South Africa*. Chamber of Mines of South Africa, Johannesburg, pp. 284-351.
6. **Flemming C.A. (1992).** *Hydrometallurgy* 30, pp. 127 – 162.
7. **Gexla Chi, Maurice C. Fuerstenau, John O. Marsden (1997).** Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution. *International Journal of Mineral Processing* 49, Nevada - Reno USA, pp 171 – 183.

8. **Halbe, D. (1985).** Recovery of gold and silver from leach solutions, Heap and Dump Leaching Newsletter, May, DHL Company, Colorado, USA. Parts I and II. June 1985, pp. 5-9.
9. **Hutchings, W. (1949).** Laboratory experiments on aluminum and zinc dusts as precipitants of gold in cyanidation practice. Can. Min. J. October 1949. pp. 74 - 79.
10. **Julián, H. F. & Smart, E. (1921).** Cyaniding Gold and Silver Ores. 2nd edition. Charles Griffin, London. p. 417.
11. **Karmel, R. & Lieber, H. W. (1984).** Cell design for electrolytic silver recovery from various dilute aqueous solutions. In: Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, Ed. Kudryk, V. et al., AIME.
12. **Latimer, W.M. (1952).** Oxidation Potentials. Prentice Hall, pp. 168-182.
13. **Leblanc, R. (1942).** Precipitation of gold from cyanide solution by zinc dust, Can. Min. J. 63 Parts I, II and III. April, May and June, 1942.
14. **Marsden, J. O. (1990).** Practical aspects of the precipitation of gold from high temperature carbon eluates, Proc. Randol Gold Forum - Squaw Vallev, Randol Int. Ltd. Golden, CO, USA. pp. 289 - 294.
15. **Marsden, J.O. and House, C.I. (1992).** The Chemistry of Gold Extraction. Ellis Horwood, Chichester. UK and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
16. **McIntyre, J. D. E. & Peck, W. F. (1976).** Electrodeposition of Gold; depolarisation effects of heavy metal ions, J. Electrochem. Soc. 1231800 - 1813.

17. **Miller, J., D. Wan, R. Y. & Parga, J. R. (1989).** Characterisation and electrochemical analysis of gold cementation from alkaline cyanide solution by suspended zinc particles, *Hydrometallurgy* 24 373 - 392.
18. **Nicol, M. J., Schalch, E., Balestra, P. & Hedegus, H. (1979).** A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold. *J. S. Afr. Inst. Min. & Metall.* Feb. pp. 191 - 198.
19. **Nicol, M. J., Fleming, C. A. & Paul, R. L. (1987).** The chemistry of gold extraction. In: *The Extractive Metallurgy of Gold*, Ed. Stanley, S. Afr. Inst. Min. & Metall. pp. 831 - 905.
20. **Osseo-Asare, K., Xue, T. & Ciminelli, V. S. T. (1984).** Solution chemistry of cyanide leaching systems. In: *Precious Metals 1984*, pp. 173 - 196.
21. **Parga, J.R., (1987).** Analysis of the Zinc Cementation Reaction for Recovery of Precious Metals from Cyanide Solutions. Ph.D. Dissertation, Dept. of Metallurgy and Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, April, 1987.
22. **Parga, J. R., Wan, R. Y. & Miller, J. D. (1988).** Zinc dust cementation of silver from alkaline cyanide solutions - analysis of Merrill - Crowe plant data, *Min. & Met. Proc.* 5 170 - 176.
23. **Paul, R. L. and Howarth, D. (1986).** Cementation of gold on to zinc from concentrated aurocyanide electrolytes, *Proc. of Int. Conf. on Gold. Gold 100*, Vol. 2, Ed. Fivaz, C. E., S. Afri. Inst. Min. & Metall., Johannesburg, pp. 157 - 172.
24. **Pourbaix, M., (1966).** Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Pergamon Press, London, pp. 406--413.

25. **Ricardo Linarte Lazcano (2001)**. Destrucción de cianuro en efluentes de la industria minera mediante el empleo de reductores químicos. CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Monografías 2001, sección B2 Eliminación de compuestos orgánicos, Tizayuca, Hidalgo México, pag. 285 - 290.
26. **Rodrigo Álvarez García (2005)**. Tesis Doctoral: Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro. Universidad de Oviedo, pag. 84 - 87.
27. **Rose, T. K. & Newman, W. A. C. (1973)**. The Metallurgy of Gold. 7<sup>th</sup> edition. Charles Griffin, London. p. 573.
28. **Sheerin, C. H., Smith, R. A. and Eiselein, M. G. (1990)**. Effect of mercury on the Merrill-Crowe process at FMC Gold's Paradise Peak mine, Proc. Gold '90, Salt Lake City, Feb. 1990, Amer. Inst. Min. Engr.
29. **Vilchis S. – Carbajal (1992)**. , M.S. Tesis: Modelación matemática de la cinética de cementación de plata con polvo de zinc a partir de soluciones cianuradas. Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.
30. **Viramontes G. Gamboa, M. Medina Noyola, A. López Valdivieso (2004)**. Hydrometallurgy, submitted for publication.
31. **Walton R. (2005)**. Chapter 24 "Zinc cementation". Developments in Mineral Processing, Vol. 15, Mike D. Adams (Editor). pp. 589 – 601.
32. **Wartenweiler, F. (1949)**. Precipitation of gold from cyanide solution. In: A. King (Editor), Gold Metallurgy on the Witwatersrand. Johannesburg, Transvaal and Orange Free State, Chamber of Mines, 1949, Chapter 12.

## **ANEXOS**

## **ANEXO 1**

### **PROCESO DE DESTRUCCIÓN DE CIANURO INCO**

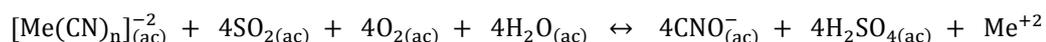
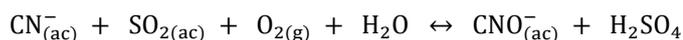
## PROCESO DE DESTRUCCIÓN DE CIANURO INCO

El Proceso INCO elimina las distintas formas de cianuro generada en procesos diferentes, uno de los procesos efectúa la conversión del cianuro WAD y los complejos cianurados de hierro se reducen al estado ferroso, se precipitan de modo continuo como sales metálicas de ferrocianuro insolubles de fórmula general  $M_2Fe(CN)_2$ , donde M puede ser Cu, Ni o Zn, los metales residuales liberados de los complejos cianurados se precipitan en forma de hidróxidos, el tiocianato también puede eliminarse pero sólo después de haber sido eliminado el cianuro.

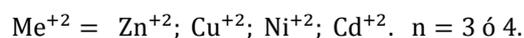
El proceso de oxidación se fundamenta en la inyección en el tanque de detoxificación una mezcla de dióxido de azufre y aire, que rápidamente oxida al cianuro libre y el cianuro WAD presentes en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II).

Las reacciones fundamentales que están involucradas en el proceso INCO  $SO_2$ /Aire, para la destrucción del cianuro y sus etapas de oxidación, neutralización y precipitación se describen a continuación. Se supone que tanto el cianuro libre como el cianuro WAD se oxidan de acuerdo con las siguientes reacciones:

### Oxidación:

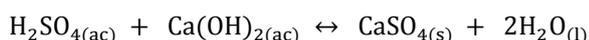


Dónde:

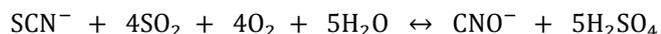


Los consumos teóricos de  $\text{SO}_2$  y de  $\text{CaO}$  como reactivos son de 3 - 4 kg de dióxido de azufre (es decir entre 5 - 8 kg de metabisulfito de sodio) por 1 kilogramo de cianuro WAD y 2,2 mg de  $\text{CaO}$  por 1 mg de cianuro WAD, desde luego que en la práctica estas cantidades son mayores debido a otros diversos factores, el tiempo de reacción varia aproximadamente entre 20 y 120 minutos, la concentración de cobre necesario para un tratamiento continuo depende de las características químicas específicas de la disolución residual y debe determinarse experimentalmente mediante pruebas de laboratorio o en la instalación experimental. El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango 8,0 – 9,5 pero la introducción del hidróxido de calcio para el control del pH genera lodos, al provocar la precipitación de yeso y algunos hidróxidos metálicos, si el pH fluctúa saliéndose de este intervalo optimo, conduce a disminuciones en el rendimiento del proceso. Se debe determinar experimentalmente el valor del pH óptimo que maximiza la eliminación del cianuro y de los metales pesados a temperatura ambiente, este proceso se muestra en la Figura A1:

#### Neutralización:



Durante el proceso, los iones tiocianato también son oxidados por una reacción similar, aunque cinéticamente menos favorable (si hubiese especial interés en oxidar el tiocianato, se podría catalizar con níquel, cobre o cobalto):



Según el proceso INCO, la eliminación del cianuro de hierro se inicia por la reducción del hierro del estado férrico a ferroso, el complejo cianurado ferroso se elimina después mediante precipitación con cobre, zinc, o níquel [3], [25].

Las reacciones de oxidación del cianuro libre se realiza con oxígeno y  $\text{SO}_2$ , el poder reductor de este reactante puede ser sustituido por otros reductores químicos que contienen

$\text{SO}_2$  como predecesor en su proceso de fabricación, sin embargo pueden sustituir al  $\text{SO}_2$  en las reacciones de destrucción del cianuro eliminando los riesgos tanto físicos como ambientales que implican el uso directo del  $\text{SO}_2$ , los reductores químicos derivados del  $\text{SO}_2$  que son activos para la destrucción del cianuro se dan a continuación:

- Bisulfito de amonio.
- Bisulfito de sodio.
- Metabisulfito de sodio.
- Sulfito de sodio.

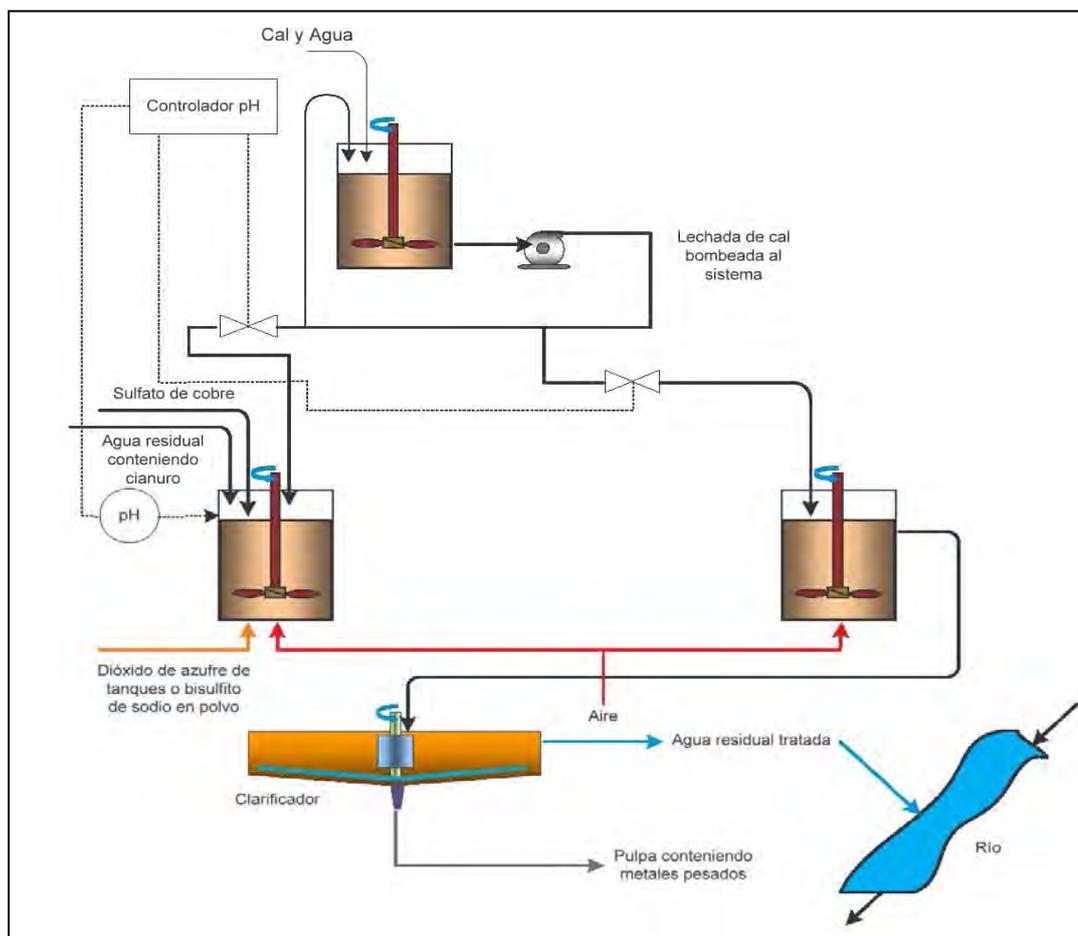


Figura A1 Representación del proceso INCO,  $\text{SO}_2$ /Aire.

Las variables principales del proceso son:

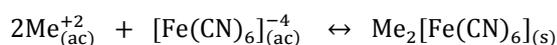
- El tiempo de residencia.
- El volumen de aire.

- La dosificación de cobre.
- pH.
- La velocidad de dosificación del oxidante.

La cantidad de  $SO_2$  y de otros reactivos se ajusta en función de la concentración de cianuro WAD en la solución o pulpa y se determina mediante evaluaciones en el laboratorio metalúrgico ambiental o en la instalación experimental.

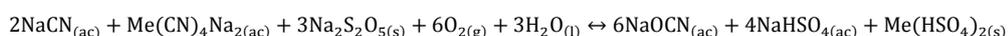
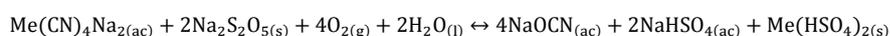
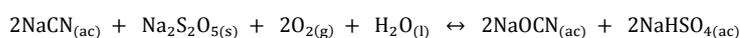
El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de 200 mg/l de cianuro total, quedando reducida esta concentración por debajo de 1 mg/l (en ocasiones, hasta 0,05 mg/l). Las concentraciones de cobre, zinc, níquel y hierro son reducidas a valores muy bajos (< 2,0, < 1,0, < 1,0 y < 0,5 mg/l respectivamente). La elevada eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida. El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementado considerablemente la concentración de sólidos disueltos.

#### Precipitación:



Las reacciones anteriores son catalizadas por cobre en solución.

A continuación se mostraran las reacciones de destrucción del cianuro con el uso del metabisulfito de sodio:



## **ANEXO 2**

**DETERMINACIÓN DE LOS INGRESOS / EGRESOS MENSUALES  
DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN OPERATIVA DE CIANURO LIBRE**