APLICACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A LA RECUPERACIÓN DE ORO EN LA MINA LA PROVIDENCIA (VETAS, SANTANDER)

HÉCTOR IVÁN FIGUEROA ISAZA
SEBASTIÁN FLÓREZ CHAVARRIAGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2010

APLICACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A LA RECUPERACIÓN DE ORO EN LA MINA LA PROVIDENCIA (VETAS, SANTANDER)

HÉCTOR IVÁN FIGUEROA ISAZA
SEBASTIÁN FLÓREZ CHAVARRIAGA

Trabajo de grado realizado para optar al título de Ingeniero metalúrgico

Director
PH.D. GUSTAVO NEIRA ARENAS
Profesor de la escuela de Ing. Metalúrgica y ciencias de materiales

Codirector
ING. JUAN MANUEL PINZÓN
Ingeniero de la Corporación para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB)Proyecto Río Suratá

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2010

DEDICATORIA

A Dios, por ser nuestro creador, amparo y fortaleza, cuando más lo necesitamos, y por hacer palpable su amor a través de cada uno de los que nos rodeó.

A mis padres Linda Patricia y Héctor Eduardo que me han regalado el derecho de crecer, y que en este proceso han estado conmigo, aunque para la mayoría distantes, deben saber, que son el motor de mi motivación. Siendo pilares en mí camino y así, forman parte de este logro que me abre puertas inimaginables en mi desarrollo profesional...

Los Amo

A mi Abuelo David Villanueva. Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizaron y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A mi hermana Ivonne Paola por ser el ejemplo de una hermana mayor, de la cual he aprendido aciertos y de los momentos difíciles: A ella quien siempre me ha acompañado y apoyado en cada uno de mis sueños.

A Vanessa por ser una luz durante esta etapa de mi vida brindándome incondicionalmente su amor, ternura , comprensión, entrega y dedicación ....

Te Quiero.

Al Doctor Gustavo Neira por su apoyo, entrega y confianza para la realización de este proyecto

Al ingeniero Juan Manuel por toda su colaboración y conocimiento brindado para nuestro proyecto

A mis amigos y en especial a Sebastián que ha sido mi compañero de luchas y batallas intelectuales y personales. A todos quienes no puedo nombrar porque sería una gran lista, sólo les digo que: "En todo tiempo nos amamos los amigos, porque son como hermanos en tiempo de angustias", y en nuestro desarrollo ha sido una realidad

Héctor

Quiero agradecerle a Dios por este logro en mi vida, que se es un logro para mi familia también.

A mi padre Valentín por su esfuerzo, su dedicación, su carácter y su determinación por querer darle a sus hijos siempre lo mejor.

A mi madre Carmen Lucia, por ser ese ser bondadoso, espiritual, lleno de amor, de infinita paciencia que a lo largo de toda mi vida me ha acompañado sin falta alguna.

A mi hermana Natalia por ser esa mujer que le da alegría a mi vida, por su comprensión, por su aliento y amor incondicional hacia su hermano.

A Dios por esta hermosa familia que tengo y a quimchi, figo y el abuelo pipas.

A mi tía Lucila porque durante 5 años fue mi segunda madre y sus consejos me ayudaron a ser un hombre mejor. A mi tío Darío y mi tía Lucila por brindarme su hogar durante estos 5 años, en el cual siempre me sentí como en casa.

Quiero hacer partícipe de este reconocimiento a mi familia en Cali que siempre estuvo pendiente de mi, mis abuelos Gilberto y Myrian, mi tía Yolanda y mis tíos. A mi familia en Bucaramanga, por el cariño y atención recibida de mi tía Esther y mi tía Gabriela.

A Hector Ivan Figueroa mi compañero de fórmula, por todas las cosas valiosas que se aprenden cuando se comparte mucho tiempo cerca de una persona, mis más sinceros afectos.

A Viviana por ser esa mujer que vela por mi en todo momento, tu entrega y tu corazón tan grande te hacen un regalo maravilloso de Dios en mi vida.

Al profesor Gustavo Neira Arenas, por su confianza depositada en nosotros, por su conocimiento y entrega hacia este proyecto.

Al ingeniero Juan Manuel Pinzón por su colaboración y conocimiento brindado.

A mis compañeros de estudio que de una u otra forma dejaron huella en mi vida, Nelson, Sergio Enrique, Walter, Julie, Arnold, Jennifer, Claudia, Francy y Adriana.

A toda la gente que me acompaño durante estos cinco años y que no alcanzo a nombrar en este papel, gracias por sus enseñanzas y apoyo.

Sebastián

AGRADECIMIENTOS

Los autores Héctor Iván Figueroa y Sebastián Flórez agradecen a:

A la Corporación para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga.
Gustavo Neira Arenas, PhD. Ingeniero Metalúrgico, profesor UIS, director de este trabajo.
Juan Manuel Pinzón, Ingeniero Metalúrgico encargado del proyecto Río Suratá, codirector de este trabajo.
Rosa María Higuera Ardila, Química, Laboratorio de aguas de la CDMB.
Angel Ardila, Técnico, Laboratorio de aguas de la CDMB.
Jorge Pedraza, Técnico, Laboratorio Metalúrgico de la CDMB.
Arley, Químico, Laboratorista del grupo GIMBA, Guatiguará.
Ambrosio carrillo, Técnico, Laboratorio Pirometalurgia, UIS.
Al personal que labora en la finca la Esperanza de CDMB.

TABLA DE CONTENIDO

	PÁG.
INTRODUCCIÓN	23
1. OBJETIVOS	26
1.1 OBJETIVO GENERAL	26
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2. MARCO TEORICO	27
2.1 CARBON ACTIVADO	27
2.1.1 Activación	27
2.1.2 Propiedades	28
2.2 ADSORCION DE ORO SOBRE CARBON ACTIVADO	30
2.2.1 Factores físicos que afectan la adsorción	31
2.2.2 Factores Químicos que Afectan la Adsorción	32
2.2.3 Mecanismo de Adsorción de Oro	35
2.2.4 Cinética de la Adsorción y Cargado del Carbón	36
2.2.5 Adsorción de Otros Metales	37
2.2.6 Procesos de cargado del carbón	37
2.3 DEGRADACIÓN DEL CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	40
2.3.1 Cianuros libres	41
2.4 EXPLOTACIÓN AURÍFERA EN EL DISTRITO MINERO DE VETAS Y CALIFORNIA	43
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	46
3.1 ETAPA 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	48
3.2 ETAPA 2. ACONDICIONAMIENTO DE EQUIPOS Y ESTABLECIMIENTO DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES	48

3.2.1 Equipo experimental de adsorción 48
3.2.2 Obtención y Caracterización del carbón activado 51
3.2.3 Preparación de soluciones sintéticas y caracterización de soluciones provenientes de la planta de cianuración de la mina La Providencia. 51
3.2.4 Pruebas preliminares de adsorción 52
3.3 ETAPA 3. ENSAYOS DE ADSORCIÓN 54
3.4 ETAPA 4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ADSORCIÓN 59
3.5 ETAPA 5. ANÁLISIS DE CARBON CARGADO Y DETERMINACIÓN DE IONES INTERFERENTES 59
3.6 ETAPA 6. PROPUESTA DE UN ESQUEMA DE RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE CIC EN LA PLANTA DE CIANURACIÓN DE LA MINA 60
3.7 ETAPA 7. ELABORACION DE INFORME FINAL Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 60

4. ANÁLISIS Y REPORTE DE RESULTADOS 61
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO 61
4.1.1 Granulometría 61
4.1.2. Humedad 63
4.1.3. Cenizas 63
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE LA PLANTA DE CIANURACIÓN DE LA MINA Y SOLUCIONES SINTÉTICAS 63
4.3 PRUEBAS DE ADSORCION DE ORO SOBRE CARBÓN ACTIVADO 65
4.3.1 Pruebas Preliminares de adsorción con soluciones de descarga de la planta de cianuración de la mina 65
4.3.2 Resultados de adsorción de oro con soluciones sintéticas de alta y baja concentración 79
4.3.3 Resultados de adsorción de oro en soluciones de descarga y soluciones de lixiviación de la planta de cianuración de la mina 82
4.3.3.1 Adsorción de oro en soluciones de descarga de la planta de cianuración de la mina 83

4.3.3.2 Adsorción de oro en soluciones de lixiviación de la planta de cianuración de la mina 89
4.3.4 Resultados de adsorción de oro en soluciones de descarga y de lixiviación de la planta de cianuración neutralizadas con peróxido de hidrógeno 96
4.3.4.1 Proceso de neutralización de las soluciones, con peróxido de hidrogeno: 96
4.3.4.2 Adsorción en soluciones de descarga neutralizadas con peróxido de hidrógeno 106
4.3.4.3 Adsorción en soluciones de lixiviación neutralizadas con peróxido de hidrógeno 111
4.4 VARIACION DEL CIANURO DURANTE LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN 115
4.4.1 Determinación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones sintéticas 115
4.4.2 Determinación del cianuro libre durante adsorción en soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración de la mina. 117
4.4.3 Determinación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones de lixiviación y descarga, neutralizadas con peróxido de hidrógeno 118
4.4.4 Capacidad de carga del carbón activado 121
4.5 ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DE ORO EN CARBÓN CARGADO POR ENSAYO AL FUEGO 124
4.6 ENSAYOS PARA LA DETERMINACION DE HIERRO, COBRE Y CINC EN EL CARBÓN ACTIVADO POR DISOLUCIÓN DE CENIZAS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO 126
4.7 PROPUESTA DE UN POSIBLE ESQUEMA DE RECUPERACIÓN DE ORO CON CARBÓN ACTIVADO APLICABLE A LAS CONDICIONES ACTUALES DE LA MINA 128

5. CONCLUSIONES 131

6. RECOMENDACIONES 133

BIBLIOGRAFÍA 134

ANEXOS 138

LISTA DE FIGURAS

PÁG.

Figura 1. Isoterma de equilibrio de adsorción para cargado de oro sobre carbón 33
Figura 2. Proporción de HCN/CN- disueltos en función del pH 42
Figura 3. Diagrama de potencial-pH para el sistema CN-H2O a 25 ºC 43
Figura 4. Mapa del distrito minero de Vetas-California 45
Figura 5. Desarrollo experimental 47
Figura 6. Equipo de adsorción (Montaje Experimental) 49
Figura 7. Distribución granulométrica del carbón activado de experimentación 62
Figura 8. Variación del pH de la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 1 66
Figura 9. Variación de la concentración de Cianuro libre (CN-) presente en la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 1 67
Figura 10. Adsorción de Au sobre carbón activado para la prueba tipo 1 68
Figura 11. Adsorción de Ag sobre carbón activado para la prueba tipo 1 69
Figura 12. Variación del pH de la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 2 70
Figura 13. Variación de la concentración de Cianuro libre (CN-) presente en la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 2 70
Figura 14. Adsorción de Au sobre carbón activado para la prueba tipo 2 71
Figura 15. Adsorción de Ag sobre carbón activado para la prueba tipo 2 72
Figura 16. Variación del pH de la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 3 73
Figura 17. Variación de la concentración de Cianuro libre (CN-) presente en la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 3 74
Figura 18. Adsorción de Au sobre carbón activado para la prueba tipo 3 75
Figura 19. Adsorción de Ag sobre carbón activado para la prueba tipo 3 76
Figura 20. Porcentaje de adsorción de oro sobre carbón activado para soluciones sintéticas 81

Figura 21. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones sintéticas 82
Figura 22. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de descarga 84
Figura 23. Porcentaje de Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de descarga 85
Figura 24. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de descarga 87
Figura 25. Análisis en función del tiempo de la adsorción de las especies metálicas (Au, Ag, Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de descarga 88
Figura 26. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación 91
Figura 27. Porcentaje de Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación 92
Figura 28. Diagrama Eh –pH para el sistema Fe-CN-H2O a 25 ºC-especies de hierro 93
Figura 29. Diagrama de barras del porcentaje de adsorción de las especies lixiviación 94
Figura 30. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de lixiviación 96
Figura 31. Curva de neutralización de cianuro libre en soluciones de lixiviación y descarga de la mina 98
Figura 32. Cambios visibles en la coloración de las soluciones de la planta de cianuración después de neutralizar 100
Figura 33. Diagrama Eh-pH para el sistema de Zn, CN- y H2O 101
Figura 34. % de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de descarga, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2 102
Figura 35. % de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de lixiviación, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2 103

Figura 36. Diagrama Eh-pH para el sistema de Cu, CN- y H2O-especies de cobre 105
Figura 37. Diagrama Eh-pH para el sistema de Cu, CN- y H2O-especies de cobre 106
Figura 38. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de descarga neutralizadas 108
Figura 39. Porcentaje de Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de descarga neutralizadas 109
Figura 40. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de descarga neutralizadas 111
Figura 41. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación neutralizadas 112
Figura 42. Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación neutralizadas con peróxido de hidrógeno. 113
Figura 43. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de lixiviación neutralizadas 114
Figura 44. Variación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones sintéticas 116
Figura 45. Variación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones de lixiviación y descarga 118
Figura 46. Variación del cianuro libre durante adsorción para soluciones de lixiviación y descarga neutralizadas con peróxido de hidrógeno 120
Figura 47. Determinación de la capacidad máxima de carga de oro sobre el carbón activado. 123
Figura 48. Esquema para la aplicación del proceso CIC en la mina La Providencia 130

LISTA DE TABLAS

PÁG.

Tabla 1. Equipo Experimental Empleado. 50
Tabla 2. Descripción de parámetros para pruebas preliminares de adsorción 54
Tabla 3. Resumen de las condiciones de las pruebas de adsorción 58
Tabla 3.1. Condiciones de las pruebas de adsorción 58
Tabla 4. Distribución granulométrica del carbón activado 61
Tabla 5. Concentraciones de especies metálicas presentes en solución 64
Tabla 6. Concentración de cianuro presente en solución 64
Tabla 7. Características de las soluciones sintéticas para pruebas tipo 4 y tipo 5 65
Tabla 8. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando las condiciones de prueba tipo 1 – pH y Cianuro libre. 66
Tabla 9. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de oro sobre carbón activado para la prueba tipo 1 67
Tabla 10. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de plata sobre carbón activado para la prueba tipo 1 68
Tabla 11. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando las condiciones de prueba tipo 2 – pH y Cianuro libre. 69
Tabla 12. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de oro sobre carbón activado para la prueba tipo 2 71
Tabla 13. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de plata sobre carbón activado para la prueba tipo 2 72
Tabla 14. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando las condiciones de prueba tipo 3 – pH y Cianuro libre. 73
Tabla 15. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de oro sobre carbón activado para la prueba tipo 3 74

Tabla 16. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de plata sobre carbón activado para la prueba tipo 3 75
Tabla 17. Resultados de adsorción sobre carbón activado de soluciones sintéticas (baja [Au]) 80
Tabla 18. Resultados de adsorción sobre carbón activado de soluciones sintéticas (alta [Au]) 80
Tabla 19. Resultados de adsorción sobre carbón activado y comportamiento del pH de la solución respecto al tiempo para soluciones de descarga 83
Tabla 20. Resultados de adsorción sobre carbón activado y comportamiento del pH de la solución respecto al tiempo en soluciones de lixiviación 90
Tabla 21. Neutralización del cianuro en solución de descarga 97
Tabla 22. Neutralización del cianuro libre en solución de lixiviación 97
Tabla 23. Niveles de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de descarga, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2 101
Tabla 24. Niveles de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de lixiviación, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2 102
Tabla 25. Resultados de adsorción sobre carbón activado y comportamiento del pH de la solución respecto al tiempo en soluciones de descarga neutralizadas 107
Tabla 26. Resultados del porcentaje de adsorción sobre carbón activado y comportamiento del pH de la solución respecto al tiempo en soluciones de lixiviación 111
Tabla 27. Variación del cianuro libre durante la adsorción para solución sintética (baja [Au]) 115
Tabla 28. Variación del cianuro libre durante la adsorción para solución sintética (alta [Au]) 115
Tabla 29. Variación del cianuro libre durante la adsorción para solución de descarga proveniente de la mina 117

Tabla 30. Variación del cianuro libre durante adsorción para solución de lixiviación proveniente de la mina 117
Tabla 31. Variación del cianuro libre durante la adsorción en solución de descarga 119
Tabla 32. Variación del cianuro libre durante la adsorción en solución de lixiviación 119
Tabla 33. Datos utilizados para la determinación de la isoterma de cargado. 122
Tabla 34. Análisis de oro presente en el carbón después del proceso de adsorción. 124
Tabla 35. Análisis del carbón activado después de las pruebas de adsorción con soluciones de descarga y soluciones de lixiviación. 127

LISTA DE ANEXOS

	PÁG.
ANEXO A REPORTE DE CALIDAD DE MATERIALES	139
ANEXO B MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS EMPLEADOS	140
ANEXO C FLUJOGRAMA DE PROCESO DE LA MINA LA PROVIDENCIA (VETAS, SANTANDER)	143

RESUMEN

TÍTULO: APLICACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A LA RECUPERACIÓN DE ORO EN LA MINA LA PROVIDENCIA (VETAS, SANTANDER)[*]

AUTORES:

FIGUEROA ISAZA HECTOR IVAN
FLÓREZ CHAVARRIAGA SEBASTIÁN[**]

PALABRAS CLAVES: Oro, cianuración, adsorción, carbón activado, carbón en columna (CIC), lixiviación, neutralización con peróxido de hidrógeno, cianuro, cianuro libre, metales pesados.

DESCRIPCIÓN
En el distrito minero de Vetas y California (Santander), el oro presente en soluciones de cianuración por agitación es posteriormente recuperado por una reacción de desplazamiento que ocurre al hacer pasar la solución cargada de oro por cajas que contienen cinc sólido. Este último proceso presenta una cinética desfavorable, dejando cantidades importantes de oro disuelto sin recuperar. Además, las soluciones que impregnan las colas de cianuración contienen también valores significativos de oro y plata, y cantidades importantes de metales pesados y cianuro libre.

Este proyecto se orienta a la necesidad de introducir nuevas alternativas, simples y efectivas, de recuperación de oro tales como el carbón activado mediante técnicas que sean factibles de aplicar en zonas de minería artesanal como Vetas (Santander).

Con tal fin, se realizaron pruebas con Carbón Activado en Columna (CIC) para recuperar el oro disuelto en soluciones de lixiviación y soluciones de descarga para recirculación, teniendo como referencia soluciones sintéticas de oro con concentraciones de aurocianuro y cianuro similares a las empleadas en la planta de cianuración de la empresa La Providencia. Después se evaluó la aplicabilidad del método a soluciones reales de mina en su estado original y también neutralizadas con peróxido de hidrógeno.

Se analizó la influencia de variables tales como la concentración de oro inicial, concentración de cianuro libre, concentración de metales pesados y el efecto de la neutralización con peróxido, encontrándose valores de recuperación de oro de 80%.

Se determinó la capacidad de carga de oro en el equilibrio, y se presentó un esquema práctico para la posible adaptación de la técnica CIC al proceso actual de recuperación en la mina, mediante el cual sería viable mejorar los niveles de recuperación de oro y disminuir la carga contaminante de los efluentes del proceso de cianuración.

[*] Trabajo de grado
[**] Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales, Director Ph.D. Gustavo Neira Arenas. Codirector Ing. Juan Manuel Pinzón

ABSTRACT

TITLE: APLICATION OF ACTIVATED CARBON TO THE RECOVERY OF GOLD IN "LA PROVIDENCIA" MINE (VETAS, SANTANDER)[*]

AUTHORS:
FIGUEROA ISAZA HECTOR IVAN
FLOREZ CHAVARRIAGA SEBASTIAN[**]

KEY WORDS: Gold, cyanidation, adsorption, activated carbon, carbon in column (CIC), leaching, neutralization with hydrogen peroxide, cyanide, free cyanide, heavy metals.

DESCRIPTION

In the mining district of Vetas and California (Santander), the gold dissolved in stirred leaching solutions is recovered by a precipitation reaction with solid zinc. This latter process has poor kinetic characteristics, leaving important amounts of gold in solution. Moreover, the solutions carried with leaching tailings have also been found to contain significant concentrations of gold and silver, and important amounts of heavy metals as well as free cyanide.

This project focuses to the necessity of introducing new simple and effective alternatives for the recovery of gold, such as those with activated carbon, through techniques feasible to be applied in artisanal mining operations as that of Vetas (Santander).

Thus, tests were carried out with carbon in column systems (CIC) to recover the gold dissolved in both leaching solutions and effluents, having as a reference synthetic gold solutions with concentrations of aurocyanide and cyanide similar to those found in the operation of La Providencia mine. Then, the applicability of the recovery method was proved using real process solutions, before and after neutralization with hydrogen peroxide.

The influence of variables such as initial gold concentration, free cyanide concentration, heavy metals content, and the effect of the peroxide neutralization step was analyzed, achieving gold recovery levels of 80%.

The equilibrium gold loading capacity of the carbon was determined, and a sketch of a possible adaptation of CIC technique to the gold mining process was proposed, which could improve the gold recovery and reduce the presence of contaminant species in the effluents of the process. The project and its results were supported by the environmental authority-CDMB-in the mining district of "Vetas" and "California".

[*] Thesis

[**] Faculty of Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science Director Ph.D. Gustavo Neira Arenas. Codirector Ing. Juan Manuel Pinzón

INTRODUCCIÓN

En Colombia, al igual que en muchos otros países del mundo, la explotación de oro se lleva a cabo empleando solución concentrada de cianuro para lograr la disolución del oro presente en el mineral. Este proceso realizado bajo condiciones cuidadosamente controladas, permite obtener elevadas recuperaciones del metal precioso, cercanas al 98%, constituyéndose en el mejor, más económico y más popular método de extracción de oro. Normalmente, una vez el oro se encuentra disuelto, este puede ser precipitado por medio de una reacción de desplazamiento empleando cinc sólido. Una vez se ha precipitado el oro, la solución puede ser recirculada a la etapa de lixiviación para seguir aprovechando su todavía alto potencial disolvente. Contraria a la cianuración, la obtención de oro mediante cementación con cinc es un proceso que tiene una cinética desfavorable, siendo afectada en gran medida por el tipo y forma del cinc (polvo o viruta) y por las características químicas de la solución de lixiviación.

En la última década el empleo de nuevos procesos como la adsorción de oro con carbón activado y su posterior elución han resultado ser alternativas más eficientes para la extracción del oro de soluciones de lixiviación. Estos métodos, sin embargo, aún no son empleados en nuestro país debido principalmente a la falta de conocimiento fundamental sobre el comportamiento de las soluciones que se obtienen al lixiviar nuestros minerales durante el proceso de adsorción. Adicionalmente ciertos factores culturales y de desconocimiento han limitado la popularización de los mismos.

Se podría pensar en adaptar este tipo de tecnologías a las necesidades regionales, con el fin de desarrollar métodos más limpios de extracción que ofrezcan una mayor recuperación y que disminuyan las elevadas concentraciones

de reactivos nocivos como el CN^- y el Hg, así como metales disueltos (Au,Ag,Zn,Cu,Fe, entre otros) que se encuentran comúnmente en las zonas de descarga de residuos de explotación y que hoy en día constituyen una seria preocupación a nivel ambiental y social en nuestro país.

Es necesario tener en cuenta que si en las colas de lixiviación se están encontrando valores significativos de oro y plata, significa que estos minerales ya están siendo liberados adecuadamente, pero su recuperación no ha sido lo suficientemente efectiva. Es por esta razón que la adaptación de un proceso de adsorción con carbón activado puede resultar apropiada para impedir este desperdicio económico y en consecuencia disminuir los altos niveles de cianuro residual que están siendo descargados al ambiente.

Este proyecto se plantea con el propósito general de establecer la posibilidad y las condiciones generales bajo las cuales el proceso de adsorción de oro sobre carbón activado sea aplicable a soluciones de lixiviación y de descarte del proceso de extracción de oro, permitiendo mayores márgenes de recuperación de oro y disminuyendo los niveles de carga contaminante de los efluentes mineros.

Es importante mencionar también que debido a que en las soluciones de descarga obtenidas después de cementación en cajas de cinc y que posteriormente son recirculadas al tanque de cianuración por agitación del proceso de la planta de cianuración, como es el caso de La Providencia, se encuentran valores significativos de oro y plata y altos valores de cianuro libre después de lixiviación, existe la posibilidad de que un método alternativo de tratamiento tal como la adsorción con carbón activado, posibilite el empleo de menores concentraciones de cianuro y a la vez permita recuperar el oro que se encuentra disuelto en las soluciones que acompañan a las colas de lixiviación el cual, de otra forma, sería desperdiciado .

Este proyecto, cuenta con el apoyo de la Corporación para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB) en su interés por desarrollar trabajos de investigación y desarrollo tecnológico que aborden problemáticas específicas en el beneficio de minerales de oro en su región de influencia (Vetas y California, Santander), con la filosofía de obtener soluciones aplicables económica y técnicamente. Así mismo, contó con el apoyo del Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) de la Universidad Industrial de Santander, que ha desarrollado importantes trabajos de investigación en esta temática.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la aplicabilidad de la técnica de adsorción con carbón activado para incrementar la recuperación de oro de las soluciones cianuradas y de descarga de la planta de cianuración en el proceso de la mina La Providencia (Vetas, Santander) utilizando el sistema de carbón en columnas (CIC).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a nivel de laboratorio el efecto de las variables que controlan el proceso de adsorción de oro en columnas (CIC) a partir de soluciones sintéticas y soluciones de lixiviación del proceso en la mina La Providencia (Vetas, Santander).
- Aplicar y ajustar las condiciones de adsorción determinadas a nivel de laboratorio, a la recuperación de oro en soluciones reales del proceso de lixiviación en la mina.
- Analizar desde el punto de vista ambiental las posibles ventajas de la aplicación de la técnica CIC bajo las actuales condiciones de cianuración de minerales de oro aplicada en la mina La Providencia.
- Proponer un posible esquema de recuperación de oro con carbón activado aplicable a las condiciones actuales del proceso de la mina La Providencia (Vetas, Santander).

2. MARCO TEORICO

2.1 CARBON ACTIVADO

El carbón activado es un material orgánico el cual tiene una estructura esencialmente grafítica. Posee una superficie especifica extremadamente grande debido al alto desarrollo interno de la estructura porosa y un área superficial especifica que se encuentra entre los 750 – 1000 m^2/g[1]. Como resultado el carbón activado ha encontrado amplia aplicación en procesos donde se requiere la adsorción de compuestos tanto en fase gaseosa como en fase líquida.

El carbón activado se puede obtener a partir de diversas fuentes carbonosas como lo son: madera, turba, antracita, semillas, carbón vegetal, cascara de nuez y coco, frutos duros, azúcar y algunas resinas sintéticas.

2.1.1 Activación

El carbón es activado mediante la remoción de hidrógeno, o fracciones ricas en hidrógeno para producir un residuo de poro abierto. Este proceso es llamado "activación" y se realiza en dos etapas.

En la primera etapa el material es calentado aproximadamente a 500 °C con la presencia de agentes deshidratantes; este proceso se llama "carbonización". Muchas de las impurezas son removidas como gases (CO, CO_2, ácido acético) o permanecen como un residuo similar a la brea del carbón.

Como consecuencia, una gran cantidad de los átomos de carbón son liberados y combinados como fracciones cristalinas, conocidos como cristalitos elementales.

Esto resulta en el desarrollo de un producto con área específica entre 10 y 500 m^2/g la mayoría debida a la formación demicroporos.

La segunda etapa consiste de exponer el material carbonizado para oxidarlo en una atmósfera de vapor, CO_2 y/o oxigeno (aire) a temperatura de 700-1000° C para quemar los residuos de brea y desarrollar la estructura de poros internos. Los átomos de carbón en las cuñas y esquinas de los cristalitos elementales y en las discontinuidades o defectos, son especialmente reactivos debido a sus valencias no saturadas y se conocen como “sitios activos”, obteniéndose una estructura altamente porosa.

2.1.2 Propiedades

Las propiedades físicas y químicas dependen tanto del material empleado en la fabricación del carbón como de la activación térmica. La cantidad y distribución del tamaño de los poros está fuertemente influenciada por el material de origen. Se diferencia de otros polímeros orgánicos por su capacidad de conducir la electricidad y su gran área superficial excepcionalmente grande.

- **Propiedades físicas**

El carbón activado tiene una estructura similar aunque menos ordenada que la del grafito. A partir de estudios de rayos Xse ha sugerido que el carbón activado tiene dos estructuras básicas:

a) Regiones pequeñas de cristalitos elementales compuestas de capas aproximadamente paralelas de átomos ordenados hexagonalmente, y
b) una red de carbones hexagonales, de cadena cruzada y desordenada las cual es más evidente en carbones formados a partir de materiales con alto contenido de oxigeno.

Es gracias al proceso de activación que el carbón desarrolla un área superficial interna extremadamente grande en la cual se encuentran distintas formas y tamaños de poros. La clasificación del tamaño del poro hecha por Dubin [2] es generalmente aceptada y se fundamenta sobre cambios en mecanismos de adsorción de gas o vapor:

- Macroporos: $x>100\text{-}200nm$
- Mesoporos-transición: $1.6 < x < 100\text{-}200\ nm$
- Microporos: $x < 1.6\ nm$

Donde x es el tamaño característico del poro.

- ***Propiedades Químicas***

Las propiedades adsortivas de los carbones activados no solo se determinan por su área superficial, sino también por sus propiedades químicas. Estas características son menos entendidas, sin embargo la actividad del carbón es atribuida a los siguientes efectos:

a) Distribuciones en la estructura microcristalina, tales como cuñas y efectos dislocantes, los cuales resultan en la presencia de valencias residuales en el carbón. Esto afecta la adsorción de las especies polares y polarizables.
b) La presencia de los elementos depositados químicamente tales como oxígeno e hidrógeno en el material base, o el enlazamiento químico entre el carbón y especies en el gas de activación. La naturaleza del oxígeno e hidrógeno depositado químicamente depende en el tipo de material base y las condiciones de activación, tales como la composición de la atmósfera y la temperatura.

c) La presencia de materia inorgánica, por ejemplo, componentes de cenizas y agentes impregnantes, los cuales pueden resultar en perjudiciales para la adsorción o suelen estimular la adsorción especifica.

Los carbones activados han sido divididos en dos grupos: los ***carbones-H*** y los ***carbones-L***. Los ***carbones-H*** son formados a temperaturas por encima de 700ºC, comunmente alrededor de 1000ºC y se caracterizan por su habilidad de adsorber iones de hidrógeno al ser sumergidos en agua y como consecuencia reducen el pH en la solucion. Los ***carbones-L*** son activados por debajo de 700ºC, usualmente entre 300ºC y 400ºC y preferentemente adsorben iones hidroxilo.

2.2 ADSORCION DE ORO SOBRE CARBON ACTIVADO

Los complejos de oro con cianuro o con cloro son fuertemente adsorbidos por el carbón activado. Específicamente, la adsorción del cianuro de oro sobre los poros de las partículas de carbón involucra la difusión hacia los poros y la atracción hacia sitios activos. Este proceso constituye una de las operaciones unitarias más importantes en minas de oro de modernas.

El carbón activado fue usado como adsorbente para la recuperación de oro y plata a partir de soluciones cianuradas alrededor de 1880. Davis (1880) patento un proceso en el cual el carbón de madera era utilizado para la recuperación de oro a partir de licores lixiviados de la clorinación. Johnson (1894) patentó el uso de carbón para la recuperación de oro de soluciones cianuradas al poco tiempo que se descubrió que el cianuro era un excelente disolvente del oro (1890). No obstante, la adsorción de oro sobre carbón no podía competir con la filtración y cementación con zinc, hasta que Zadra al comienzo de los 50´s desarrolló un proceso para remoción de oro y plata a partir del carbón cargado.[2]

2.2.1 Factores físicos que afectan la adsorción

- ***Tipo de carbón***

Los carbones producidos, utilizando diferentes métodos y materias primas poseen un rango de propiedades físicas y químicas que afectan la velocidad de adsorción y saturación del carbón. En general los carbones más activos son muy blandos, debido a una estructura porosa más extensa la cual reduce a su vez la resistencia mecánica del carbón. Estos carbones resultan en una mayor atricción, aumentado el consumo de carbón y la pérdida del oro asociado.[1]

Los carbones de mayor actividad son utilizados cuando se desea una alta eficiencia de adsorción, mientras que los de menor actividad son usados eficazmente en circuitos que son menos susceptibles a pérdidas de oro.

- ***Tamaño de la partícula de carbón***

Aunque la capacidad de adsorción del carbón no está influenciada por el tamaño de la partícula, este factor si posee un gran efecto sobre la longitud media del poro en las partículas de carbón y la tasa de adsorción incrementa al decrecer el tamaño de la partícula. Los tamaños de las partículas de carbón usadas en procesos industriales se encuentran en el rango de 1.2 x 2.4mm a 1.7 x 3.4mm.

- ***Eficiencia del Mezclado***

Las condiciones de mezclado poseen un efecto importante en la tasa de adsorción de oro. Estos se deben a que la mayoría de sistemas con carbón activado son operados en un pseudoequilibrio, que está por debajo del equilibrio de cargado máximo del carbón, en el cual la tasa de adsorción es dependiente hasta algún punto en la difusión a través de la capa limítrofe sólido-líquido. El pseudoequilibrio

se atribuye a la porción de los poros que son utilizados durante el tiempo de residencia del sistema de adsorción. En consecuencia el grado de mezclado del carbón enuna solución o lecho debe ser suficiente para:

a) Mantener el carbón, la solución y los sólidos en suspensión y mantener la mezcla lo más homogénea posible.
b) Maximizar el transporte másico de las especies de aurocianuro hacia la superficie del carbón.

2.2.2 Factores Químicos que Afectan la Adsorción[1]

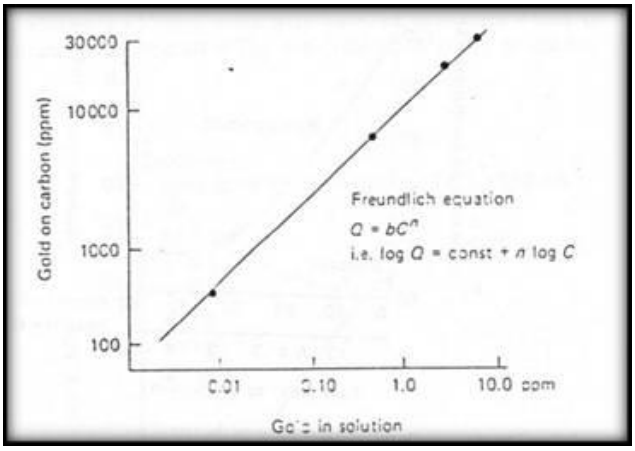
- ***Temperatura***

La adsorción de oro sobre carbón es un proceso exotérmico, por consiguiente posee la habilidad de revertir la adsorción al incrementar la temperatura. Como resultado la capacidad de cargado del carbón se ve reducida con al ir aumentando esta. Sin embargo la tasa de adsorción se incrementa ligeramente con el aumento de la temperatura debido a la aceleración de la difusión de las especies de aurocianuro siguiendo un comportamiento similar descrito por la ecuación de Arrhenius.

- ***Concentración de Oro en la Solución***

La tasa de adsorción de oro y el equilibrio de la capacidad de cargado se ven incrementadas con el aumento de la cantidad de oro en la solución como se puede observar en la Figura 1.

Figura 1. Isoterma de equilibrio de adsorción para cargado de oro sobre carbón



Fuente: MARSDEN John, HOUSE Iain (1993). *The chemistry of gold extraction*.Ed. Ellis HorwoodLimited.p.p 321.

- ***Concentración de Cianuro***

La tasa y la capacidad de cargado del oro sobre el carbón decrecen con el incremento de la cantidad de cianuro libre. Este comportamiento es atribuido a la elevada competencia por parte de las especies de cianuro libre por los sitios de adsorción en el carbón. Sin embargo la selectividad del carbón activado hacia especies de aurocianuro respecto a otros cianuros metálicos se ve incrementada con el incremento de la concentración de cianuro.

- ***pH de la Solución***

Una disminución del pH de la solución incrementa tanto la tasa de adsorción como la capacidad de carga. El efecto sobre la tasa de adsorción se considera pequeño en el rango de pH de 9 a 11. Por lo general la capacidad de carga se incrementa en un 10% a medida que el pH disminuye progresivamente desde 11 hasta 9. En la práctica, el pH es usualmente mantenido por encima de 10 para evitar la pérdida de cianuro por hidrólisis.

- ***Fuerza Iónica***

La capacidad de carga y la tasa de adsorción se hacen mayores al incrementar la fuerza iónica.

- ***Concentración de otros metales***

Bajo condiciones de laboratorio, la capacidad de carga del carbón se incrementa con el aumento en la concentración de cationes en la solución en el siguiente orden:

$$Ca^{+2} > Mg^{+2} > H^{+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$$

y a su vez se ve disminuida con la concentración de iones en el siguiente orden:

$$CN^{-} > S^{-2} > SCN^{-} > S_2O_3^{-2} > OH^{-} > Cl^{-} > NO_3^{-}$$

Bajo condiciones industriales estos efectos son medidos por la adsorción de otras especies de cianuros metálicos las cuales compiten por los sitios activos disponibles. Esto resulta en una cinética de adsorción más lenta y reduce la capacidad de equilibrio para el oro.

- ***Carbón Sucio***

El carbón sucio, o envenenado, debido a la adsorción, precipitación, o el atrape físico de otras especies y constituyentes de mena pueden tener un efecto adverso sobre la eficiencia de adsorción de oro.

2.2.3 Mecanismo de Adsorción de Oro

La complejidad en la estructura física y química del carbón activado, permite la adsorción de distintas especies bajo distintos mecanismos. Consecuentemente el mecanismo exacto de adsorción de oro a partir de soluciones cianuradas ha sido difícil de establecer. Sin embargo al final de la década de los 70s se obtuvo un esclarecimiento de este comportamiento proponiendo las siguientes características de adsorción como las principales: [1]

- El ion $Au(CN)_2^-$ es adsorbido como tal y se adsorbe por electroestática o por fuerzas de Van der Waal's. [2]
- Reducción de $Au(CN)_2^-$ a oro metálico, el cual se precipita sobre el carbón.[2]
- El compuesto de oro es alterado a alguna otra forma durante el proceso de adsorción. [2]
- La extracción de $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ es favorecida por la presencia de electrolitos como $CaCl_2$ y KCl.
- El cianuro libre compite por los intersticios con el $Au(CN)_2^-$.
- Adsorción de pares iónicos de Ca $[Au(CN)_2]_2$.
- La cinética de adsorción y equilibrio de cargado se incrementa con el decrecimiento del pH. [1]
- La adsorción de oro decrece con el incremento de la temperatura.

Investigaciones posteriores, basadas en espectroscopia Mossbauer y espectroscopía fotoelectrónica (XPS o ESCA) de rayos-X y modelos extractantes sobre soluciones de alta fuerza iónica,típicas de aquellas obtenidas en sistemas actuales de lixiviacion de oro han demostrado que el complejo de cianuro de oro es adsorbido predominantemente como un par iónico. [4,5]. Evidencia posterior proveniente de análisis químicos superficiales ha establecido que el estado de oxidación del oro en el carbón es +1[6]. El mecanismo está mejor ilustrado por la ecuación:

$$M^{n+} + nAu(CN)_2^- = M^{n-}[Au(CN)_2^-]_n \quad (1)$$

donde el par ion $M^{n-}[Au(CN)_2^-]_n$ es la especie de oro adsorbida[7,8] y M es un catión metálico como el Ca^{2+} y K^{2+}.

2.2.4 Cinética de la Adsorción y Cargado del Carbón

La adsorción del cianuro de oro sobre el carbón activadodepende de varios factores físicos y químicos los cuales afectan la velocidad de adsorción y la capacidad de cargado de oro en el equilibrio. La tasa inicial de adsorción del aurocianuro es rápida, llevándose a cabo en los sitios más activos de los macroporos y posiblemente de los mesoporos, sin embargo la cinética decrece a medida que se acerca al equilibrio. Bajo estas condiciones la tasa es controlada por el transporte másico de las especies de aurocianuro hacia la superficie del carbón activado. Una vez se ha utilizado esta capacidad de adsorción, se establece un pseudo-equilibrio y en adelante la adsorción se dará en los mircroporos[9]. Esto requiere la difusión de las especies de aurocianuro a través de los poros al interior de la estructura del carbón, siendo un proceso más lento con respecto a la difusión a través de la capa límite debido a la longitud y forma compleja de los poros.

La tasa de adsorción de oro sobre carbón activado puede ser descrita por la reacción de primer orden:

$$\text{Log } C_t = mt + \log C_0 \quad (2)$$

Donde C_t = concentración de oro en el tiempo, t, y C_0 = concentración inicial de oro y $m$es una constante de velocidad determinada a partir de los datos de adsorción.

2.2.5 Adsorción de Otros Metales

Las soluciones de lixiviación usualmente contienen una variedad de iones metálicos y complejos, que incluyen Ag,Cu,Ni, Zn, Fe y Hg los cuales son adsorbidos sobre el carbón activado en distintas proporciones, dependiendo de la concentración de las especies, las propiedades del carbón y las condiciones de la solución. Desde el punto de vista económico, la adsorción de la plata resulta ser importante en muchos casos, sin embargo la adsorción de metales no valiosos va en detrimento de la extracción de oro ya que estas especies compiten con el oro por los sitios activos del carbón. Además los metales adsorbidos en el carbón distintos al oro pueden resultar difíciles de desorber bajo los procesos convencionales utilizados para el oro, resultando en un acumulamiento de metales en el carbón que a su vez disminuyen su actividad. La presencia de estos metales puede contaminar el producto final, haciéndose necesario uno o varios tratamientos adicionales.

Afortunadamente el carbón activado es altamente selectivo por el oro y la plata en comparación por las otras especies metálicas, siendo el mercurio la excepción más grande se considera que el orden general preferente para la adsorción de los complejos metálicos comúnmente encontrados es:

$Au(CN)_2^-$> $Hg(CN)_2$>$Ag(CN)_2^-$> $Cu(CN)_3^{2-}$> $Zn(CN)_4^{2-}$> $Ni(CN)_4^{2-}$> $Fe(CN)_8^{4-}$. [1]

2.2.6 Procesos de cargado del carbón

El mayor paso en la diversificación del uso del carbón activado para la adsorción de oro, ocurrió a principios de la década de los 50s en el departamento de Minas de E.U.A, donde se demostró la facilidad para eluir oro como aurocianuropartiendo de un carbón cargado con el uso de soluciones causticas de cianuro, y electrodepositado de estas soluciones.

Debido a la probada aceptación del proceso de cementación con zinc del momento, fue lenta la incorporación del proceso Zadra en la industria hasta que en 1973 el departamento de minas de E.U.A en conjunto con la HomestakeMining Co., desarrollaron la primera planta de carbón en pulpa (CIP) [2]. Desde entonces ha proliferado alrededor del mundo, el uso del carbón activado en la industria extractiva del oro. El carbón es la fuente primaria para las siguientes técnicas de recuperación del oro:

- *Carbón en pulpa (CIP):* El carbón activado es mezclado directamente con la pulpa de lixiviación de mineral.
- *Carbón en lixiviación (CIL):* El carbón activado es adicionado a los tanques donde simultáneamente está ocurriendo la lixiviación de la pulpa del mineral.
- *Carbón en columnas (CIC):* El carbón activado puede ser utilizado para extraer oro de un amplio rango de soluciones de cianuro de oro provenientes de soluciones de lixiviación de pilas y de botaderos, solucionesrebalsede los espesadores, filtrados sin clarificar y colas. Son dos los métodos conocidos para tratar estas soluciones:
  - Sistemas de lecho fluidizado o expandido
  - Sistema de lecho fijo o compacto.

Con el fin de cumplir necesidades específicas se han desarrollado distintas configuraciones para estos métodos como las siguientes:

a) Lecho fluidizado de múltiples etapas en una sola columna.
b) Lecho fluidizado de múltiples etapas para un juego de columnas en cascada.
c) Lecho fluidizado profundo para una sola columna.
d) Flujo ascendente en lecho fijo (una o múltiples etapas).
e) Flujo descendente en lecho fijo (una o múltiples etapas).

La selección del sistema dependerá dela tasa del flujo de solución, de su clarificación, de la concentración de oro y de la preferencia del modo de operación. Los lechos fluidizados son preferidos para el caso de soluciones sin clarificar. Expansiones de 10-100% son usadas en la práctica y los sistemas de lecho fluidizado poseen un mejor transporte de masa en comparación con los lechos fijos debido a que se evitala formación de canales a través de los cuales la solución atraviesa el lecho sin efectuar el contacto necesario con el carbón.

Los sistemas de lecho fijo o compacto son efectivos a la hora de tratar soluciones limpias. Durante el proceso, se desarrolla un perfil de cargado del carbón a lo largo del lecho y debido a que no hay movimiento del carbón,el lecho compacto se comportará como un reactor de flujo tapón proporcionando un método efectivo de contacto. Sin embargo el acanalamiento de la solución, fenómeno común en este tipo de lechos, es un gran problema a nivel de aplicación comercial al causar que la rata del transporte de masa se reduzcan en algunas regiones del lecho, resultando en una adsorción ineficiente. [1]

A nivel internacional países como Estados Unidos, Alemania, Sur África, Nueva Zelandia y algunos países nórdicos emplean carbones activados manufacturadosa partir de materias primas de cascara de coco. Marcas de carbones activados como GoldSorb^{R} de la empresa JacobiCarbons, ha probado ser un adsorbente calificado con uso extensivo en procesos CIL, CIP y circuitos CIC.

Los parámetros de diseño más común para procesos CIC en los cuales se utiliza este carbón son los siguientes:

- Capacidad de tratamiento: 100.000 t por mes
- Tenor de cabeza del mineral de oro: 1.6 g/t
- Velocidad de flujo de pulpa: 180 m^3/h
- Número de Columnas: 6

- Diámetro de Columnas: 2.0 m
- Profundidad del carbón activado: 1.3m
- Masa del carbón activado: 2 t por columna
- Cargado del carbón GoldSorb^{R}: 4000 g Au/ t
- Eficiencia de Adsorción: 99.0%[10]

2.3 DEGRADACIÓN DEL CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La presencia de cianuro libre en el sistema de adsorción tiene un efecto negativo, ya que reduce la capacidad de cargado de oro sobre el carbón activado. Es probable que el mecanismo de acción del cianuro consista en entrar en competencia por los sitios activos del carbón.Por tanto al aumentar la concentración de cianuro, aumenta la competencia de los iones cianuro con las especies de aurocianuro adsorbidas en el carbón, produciéndose el desplazamiento de las especies de aurocianuro. [11]

Por esta razón, en procesos de este tipo se ve la necesidad neutralizar el cianuro (en forma libre y acomplejado) con el fin de obtener resultados aceptables durante la adsorción. Se conocen dos procesos que utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos de cianuro. El primer proceso conocido como Proceso Kastone, utiliza una solución de peróxido de hidrógeno al 41% con unos pocos mg/l de formaldehido y cobre. El segundo proceso emplea una solución de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre de varias concentraciones, aunque es común no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados. La reacción fundamental es:

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O \quad (3)$$

Además, también se dan las siguientes reacciones:

$$Me(CN)_4^{2-} + 4H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow Me(OH)_{2(sólido)} + 4CNO^- + 4H_2O \quad (4)$$

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+ \quad (5)$$

$$2Cu^{++} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Cu_2Fe(CN)_{6\,(sólido)} \quad (6)$$

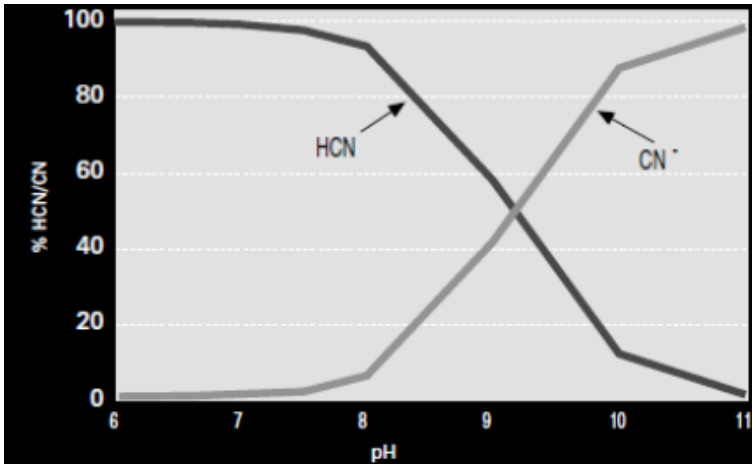
El peróxido de hidrógeno oxida el cianuro libre a cianato como se ve en la reacción (3). El cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y cinc se oxida también a cianato durante el proceso. Los metales que quedan libres durante la oxidación se precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso, de acuerdo con la reacción (4). Parte del cianato formado reacciona con agua para formar amoniaco como lo ilustra la reacción (5). Por último, los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble representado por la reacción (6) [12].

2.3.1 Cianuros libres

Se definen como las formas de cianuro molecular (HCN) e iónica (CN^-) liberados en disolución acuosa por la disociación de compuestos cianurados simples o complejos. En disolución acuosa, las dos formas de cianuro libre se encuentran en equilibrio según la reacción 7, dependiendo de su proporción con respecto al pH (Figura 2). Debido al relativamente elevado pKa del HCN/CN^- (9,2), es muy importante mantener las disoluciones que contienen cianuro a un pH superior a dicho valor para evitar así su pérdida en forma de HCN. El HCN tiene un punto de ebullición bajo (25,6 ºC) y una presión de vapor alta (82,6 KPa a 25 ºC), lo que facilita su evaporación. [13]

$$HCN + OH^- \leftrightarrow CN^- + H_2O \quad (7)$$

Figura 2. Proporción de HCN/CN- disueltos en función del pH[14]

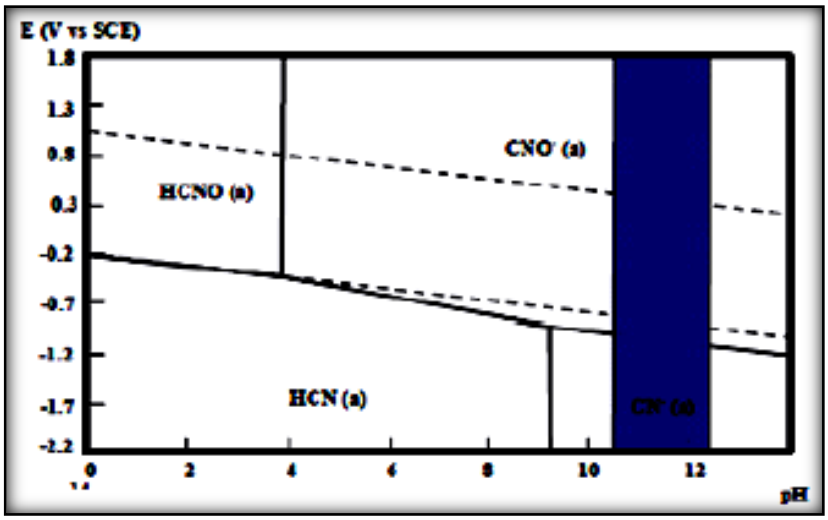


En el caso de la lixiviación de oro con cianuro, es útil analizar la estabilidad termodinámica de este compuesto en medio acuoso. De acuerdo con la figura 3, a valores de pH establecidos entre 10.5 y 12.5, el proceso de lixiviación transcurrirá entre las zonas de estabilidad del CN^- y el CNO^-. De esta manera se tiene el cianuro libre necesario y requerido para que las reacciones de reducción de los complejos cianurados metálicos tengan lugar. Además, puede observarse que a altas concentraciones de oxigeno disuelto, el HCN y el CN^- se oxidaran a cianatos, con un incremento de los potenciales hacia valores más positivos; según las reacciones 8 y 9. Estas formas de cianuro aunque se consideran los cianuros más tóxicos, son las formas que se eliminan más fácilmente mediante procesos de tratamiento y mecanismos naturales, [14] a través de las reacciones (8) y (9).

$$4HCN + 2O_2 \leftrightarrow 4CNO^- + 2H_2 \quad (8)$$

$$3CN^- + 2O_2 + H_2O \leftrightarrow 3CNO^- + 2OH^- \quad (9)$$

Figura 3. Diagrama de potencial-pH para el sistema CN-H2O a 25 ºC[15]



2.4 EXPLOTACIÓN AURÍFERA EN EL DISTRITO MINERO DE VETAS Y CALIFORNIA

Vetas es un municipio del departamento de Santander, situado a 89km de Bucaramanga que se encuentra a 3300 msnm (ver Figura 4). La explotación de minerales auroargentíferos en los municipios Vetas y California se caracteriza por su baja tecnología en el proceso de extracción. Sin embargo, la minería en Vetas aporta el 1% del oro en Colombia convirtiéndose en una actividad vital para la población. Esta data de los años 1600 según datos históricos yse tiene como referencia que las distintas minas que operan en las diferentes veredas de estos municipios llevan un tiempo de explotación de 40 años. En la zona se ubican alrededor de 15 plantas de procesamiento activas con capacidades instaladas desde 5 hasta 30 toneladas por día[15].

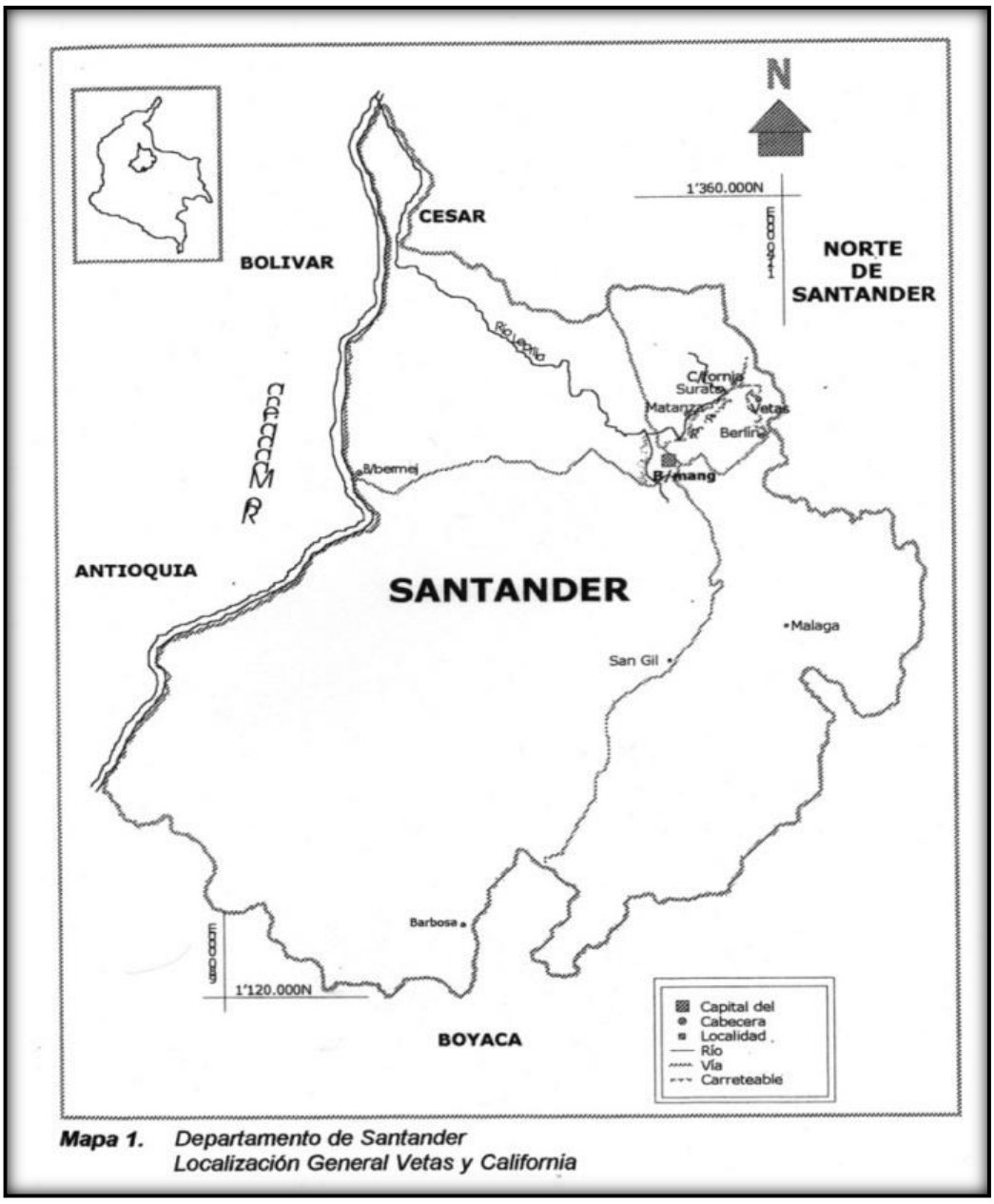
Los sistemas de recuperación de oro del distrito minero Vetas-California incluyen molienda, concentración gravimétrica, amalgamación y cianuración por percolación y, más recientemente, por agitaciónobteniéndose

recuperacionesglobales cercanas al 45%. El mineral procesado y contaminado se vierte sin previo tratamiento junto con el agua de proceso directamente a una microcuenca del río Suratá, que es una de las principales fuentes de abastecimiento de agua potable para la ciudad de Bucaramanga.Se origina entonces una problemática ambiental por que los niveles de descarga de cianuro y de mercurio están por encima de la Ley Colombiana (decreto 1594 de 1984) encontrándose en los efluentes líquidos concentraciones remanentes de cianuro entre 2800 y 3000 ppm en promedio y los residuos sólidos (colas de lixiviación) contienen concentraciones remanentes de cianuro iguales o mayores a los efluentes líquidos.Además, en la mayoría de los casos las soluciones impregnadas a las colas de lixiviación reportan concentraciones 4, 13, 342, 428 y 1400 ppm en promediode metales libres como oro, plata, hierro, cobre y zinc respectivamente, que indican el bajo grado de recuperación [16].

Como consecuencia de esto, en 1997 se dio origen al proyecto Río Suratá que entre sus objetivos esta el implementar un sistema de asistencia técnica calificada para los mineros y sus organizaciones de Vetas y California. El área de operación del proyecto cubre las plantas mineras localizadas en las riberas de la quebrada La Baja (California), El Volcán, El Salado (Vetas) y del río Vetas las cuales entregan sus aguas al Rio Suratá. Como todas las etapas del tratamiento del mineral se operan de una manera deficiente y teniendo en cuenta las razones expuestas anteriormente, se presentan alternativas para efectuar modificaciones en este proceso.[17]

A pesar de los desarrollos efectuados por la CDMB, se requiere continuar realizando investigación aplicada que permita mejorar el desempeño ambiental de los procesos que practican los mineros de esta zona del país, teniendo en cuenta la elevada afectación del recurso hídrico y su importancia estratégica para la provincia de Soto Norte.

Figura 4. Mapa del distrito minero de Vetas-California



Fuente: Bernardy, C. Contreras y R. Pinzón, J. (2000) Reducción de la contaminación ambiental debido a la pequeña minería en la cuenca del rio surata. “Procesos de beneficio; concentración en canaletas”. Bucaramanga.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

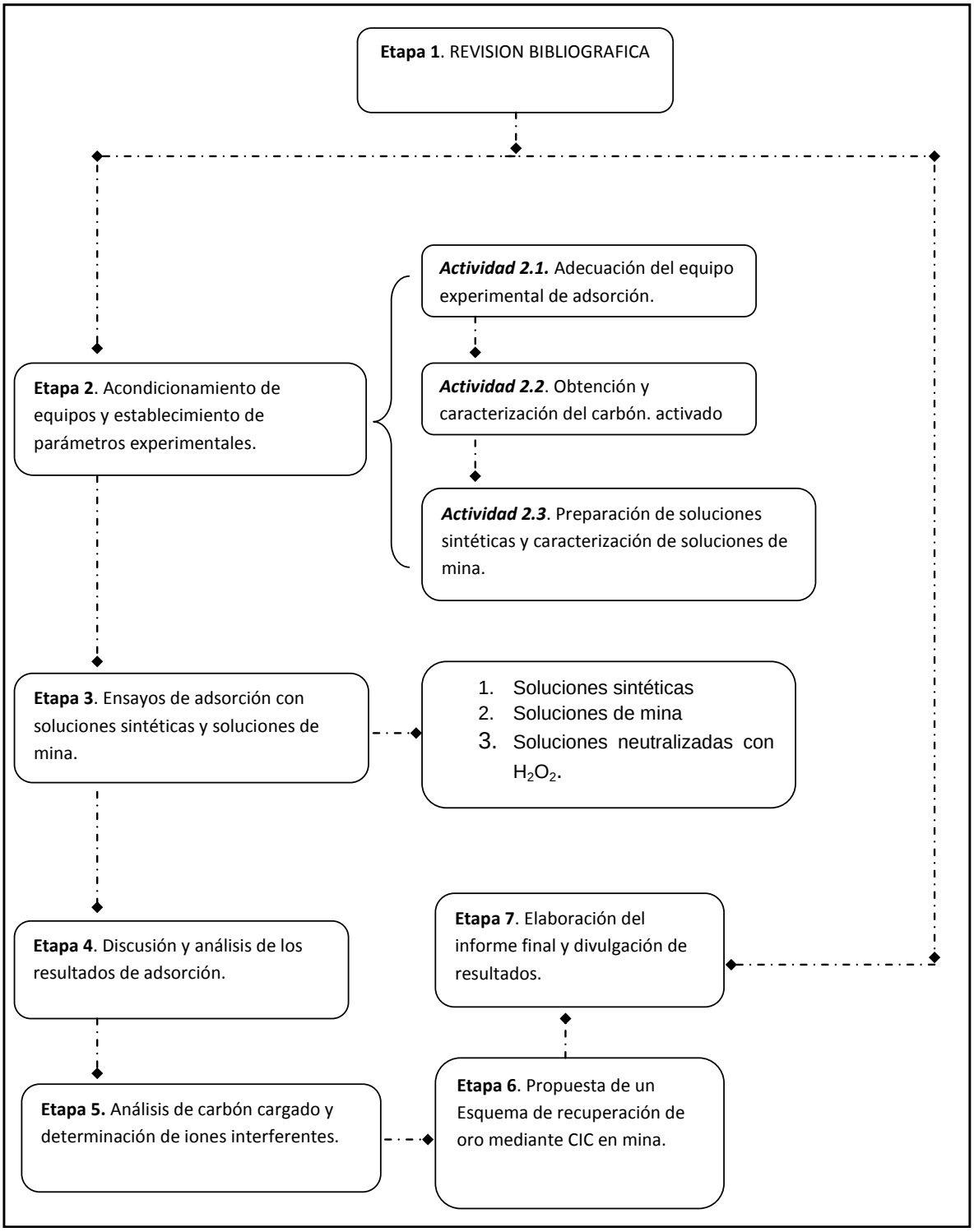
El proceso de adsorción de oro sobre carbón activado en columnas ha sido una alternativa para la recuperación de este metal precioso a partir de las soluciones provenientes del muy difundido método de cianuración. Aunque el proceso ha contado con mayor evolución en países como Sudáfrica y Australia, en Colombia aun no se aplica debido a la falta de estudiosorientados a tal fin, que especialmente sean adaptables a las condiciones técnicas, ambientales, geográficas, culturales y socio-económicas de nuestras regiones mineras.

La metodología empleada en este proyecto contempló el diseño y aplicación de unas pruebas específicas, que permitieran conocer el comportamiento de la adsorción de oro a partir de las diferentes soluciones de la planta de cianuración de la Empresa La Providencia que se estudiaron. Estas pruebas, que corresponden también a las etapas principales en las cuales se desarrolló el proyecto, consistieron en:

- Pruebas de adsorción sobre carbón activado en columna con soluciones sintéticas de aurocianuro.
- Pruebas de adsorción sobre carbón activado en columna con soluciones de lixiviación y de descarga provenientes dela planta de cianuración de la mina.
- Pruebas de adsorción sobre carbón activado en columna con soluciones de lixiviación y de descarga neutralizadas con peróxido de hidrogeno, provenientes dela planta de cianuración de la mina.

La organización de las etapas contempladas en la realización de la presente investigación se muestra en el diagrama de la Figura 5.

Figura 5. Desarrollo experimental



Fuente: Los Autores

3.1 ETAPA 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica se llevó a cabo en la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander, en la sede UIS Guatiguará(GIMBA) específicamente en sus recursos electrónicos, en la base de datos Elsevier, por ejemplo, la cual recopila información científica de revistas electrónicas. Adicionalmente, se consultaron artículos, normas ASTMde las cuales se extrajo información valiosa para la definición de condiciones experimentales y la documentación con respecto a estudios realizados con anterioridad en la zona de interés.

Además se utilizaron los recursos bibliográficos de la CDMB relacionados con el desarrollo del distrito minero de Vetas y la caracterización tanto del mineral como de las soluciones que conforman el proceso.

3.2 ETAPA 2. ACONDICIONAMIENTO DE EQUIPOS Y ESTABLECIMIENTO DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES

3.2.1 Equipo experimental de adsorción

Para la realización de los ensayos de adsorción se utilizó el equipo de adsorción-desorción con que actualmente cuenta el grupo GIMBA, empleando solamente la columna de adsorción de la que dispone (ver figura 6). Esta columna tiene una altura de 52cm y un diámetro interno de 5.2cm fabricada en acero inoxidable AISI 316, con bridas del mismo material en sus extremos. La brida superior está provista de una válvula de aguja y un tubo de descarga y la brida inferior de fondo cónico está constituida por una válvula de bola y un tubo de descarga de acero inoxidable.

La solución fue suministrada a la columna en flujo ascendente a través de una bomba selenoide de diafragma. Durante la etapa de llenado se utiliza un flujo de solución distinto al flujo de solución durante el muestreo. El flujo es determinado a través de los controles de pulso (“stroke”) y velocidad (“speed”) de la bomba. Con la columna llena, se extrae un volumen aproximado de 25 ml de solución para cada tiempo de muestreo, abriendo la válvula de aguja de la brida superior. Una vez terminada la prueba se filtra la solución que queda en la columna y se descarga el carbón activado cargado. De este carbón se toma una muestra representativa para el análisis del carbón cargado e iones interferentes.

Figura 6. Equipo de adsorción (Montaje Experimental)

Fuente: Los Autores

Los demás equipos empleados con mayor frecuencia para las pruebas de adsorción del proyecto se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Equipo Experimental Empleado.

Nombre	Marca	Uso	Equipo
Balanza Analítica	Mettler-Toledo AB204	Medición de los pesos de reactivos y muestras	
pH-metro	Schott Instruments Lab 850	Verificar el pH de las soluciones cianuradas; antes y después de los ensayos de adsorción.	
Agitador Magnético	Metrohm 728	Agitación de las soluciones para medición de pH.	
Espectrofotómetro de Absorción Atómica	BuckScientific 210 VGP	Medición de la concentración de metales en soluciones antes y después de ensayos.	
Bomba Solenoide de diafragma	LMI modelo B721-95T	Suministro de la solución cianurada a la columna de Adsorción.	

Fuente: Los Autores

3.2.2 Obtención y Caracterización del carbón activado

El carbón activado fue adquirido a través de la empresa Antracitas de Cundinamarca, Bogotá DC, bajo el nombre comercial de carbón activado granulado proveniente de lignito (mineral). Se realizaron análisis químicos y físicos de cenizas, humedad y análisis granulométrico bajo las normas ASTM D 2866, D 2867 y D 2862 respectivamente. Los resultados obtenidos se constataron con la ficha técnica suministrada por el proveedor. (Ver Anexo 1).

3.2.3 Preparación de soluciones sintéticas y caracterización de soluciones provenientes de la planta de cianuración de la minaLa Providencia.

En esta etapa se llevó a cabo la caracterización de las soluciones de lixiviación y de descarga de la planta de cianuración de la mina La Providencia. Además de contener cantidades variables de oro y plata en solución, estas soluciones poseen cantidades significativas, y en la mayoría de los casos altas, de hierro, cobre, zinc y otros metales que sin lugar a dudas durante la adsorción compiten con el oro por los sitios más activos del carbón.

Estas soluciones provenientes de la mina se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de Au, Ag, Fe, Cu y Zn, y también se determinó su pH y su concentración de cianuro libre mediante titulación con una solución de nitrato de plata.

Las soluciones sintéticas fueron preparadas con una concentración de oro semejante a la concentración de las soluciones de descarte y de lixiviación. Se prepararon 2 litros de solución sintética de descarte y 2 litros de solución sintética de lixiviación partiendo de un patrón MERCK 1,09868 titrisol Gold –Standar (1,000g ± 0,002g Au) disuelto en medio acido $H(AuCl_4)3H_2O$ en 12,7 % HCl, el cual fue neutralizado con una solución estándar de 0,1N de NaOH y luego se

efectuó el proceso de cianuración a partir de una cantidad estequiométrica de cianuro de sodio(NaCN) con el fin de acercarse a las características reales de las soluciones de la mina.

Al realizar los ensayos con las soluciones sintéticas preparadas se espera que el porcentaje de adsorción de oro sobre el carbón activado sea mayor al registrado con las soluciones de mina, como resultado de que no hay complejos metálicos interferentes.

3.2.4 Pruebas preliminares de adsorción

La definición de parámetros utilizados para las pruebas se basó en las condiciones físico-químicas del proceso de extracción de oro de la mina La Providencia (Vetas, Santander) como los son, el pH de la solución, la concentración de Au y otras especies metálicas (Ag, Fe, Cu, Zn) y la concentración de cianuro libre presente en soluciones de lixiviación y soluciones de descarga. La solución de lixiviación corresponde a la solución rica, cargada de oro, que en la operación de la mina es transferida a las cajas de precipitación por cementación con cinc. La solución de descarga es la solución resultante después de pasar la solución rica por las cajas de precipitación con cincy es nuevamente ajustada en cianuro para su reutilización en el tanque de cianuración por agitación (ver Anexo C). Por simplicidad las soluciones de descarga para recirculación o reciclaje, en adelante serán referidas como soluciones de descarga. De esta manera se refleja la dependencia entre estos dos tipos de solucionesy la importancia de la aplicación del carbón activado para adsorber el oro disuelto de la cianuración por agitación (solución de lixiviación) y el oro residual que no capturó el cinc.

Los parámetros utilizados durante las pruebas preliminares con el fin de establecer las condiciones experimentales más adecuadas para el sistema CIC corresponden a:

- pH de la solución en un rango de 10-12.
- Lecho fluidizado para una sola columna.
- Altura del lecho de carbón en un rango de 28 a 39cm.
- Granulometría del carbón activado granulado malla Tyler +14/-10 (1.25mm).
- Flujo ascendente y continuo de la solución a través del lecho de carbón activado en dos etapas del proceso:
  - *Flujo de llenado de la columna: 0,090 a 0,227 L/min*
  - *Flujo para toma de muestras: 0,016 a 0,032 L/min.*
- Duración de cada prueba: 120 min
  - Muestreo a los 5, 10, 15, 30, 60, 75, 90,120 min.

Se realizaron tres tipos de pruebas preliminares, cada una por duplicado, con los cuales se estableció el tiempo de duración de cada prueba, el flujo de solución adecuado y el volumen efectivo de solución a ser ingresado a la columna. En esta etapa únicamente se utilizó solución de descarga de la planta de cianuración proveniente de la mina. En la tabla 2 se muestran los valores de los parámetros operacionales de las pruebas preliminares de adsorción.

Para los distintos tiempos de muestreo se analizó únicamente la concentración de Au y Ag en solución para cada muestra y el porcentaje de adsorción se determinó por la diferencia entre la concentración inicial y concentración final, sumándole a cada resultado el oro extraído por los muestreos previos.

El cálculo del volumen efectivo de solución a ser ingresado a la columna se llevó a cabo de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{V_{efectivo\ de\ solución} = V_{columna} - V_{carbón}.} \qquad (10)$$

$$\boldsymbol{V_{efectivo\ de\ solución} = 1104,3cm^3 - 639,17cm^3 = 465,13cm^3 = 0,465\ l}$$

Tabla 2. Descripción de parámetros para pruebas preliminares de adsorción

PARÁMETROS OPERACIONALES	Prueba tipo 1	Prueba tipo 2	Prueba tipo 3
Volumen efectivo de solución (L)	0,465	0,465	0,465
pH de solución	11,5	11,5	11,5
Peso de carbón (g)	310	310	470
Granulometría de carbón activado (mm)	1,25	1,25	1,25
Altura del lecho (cm)	28	28	39
Flujo de llenado de columna (L/min)	0,124	0,064	0,124
Flujo de suministro de solución durante muestreo (L/min)	0,016	0,064	0,032
Tiempo de llenado de la columna (min)	18,34	33,33	15,20

Fuente: Los Autores

El análisis de los resultados de adsorción empleando los parámetros de la Tabla 2 permitió definir las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo todos los ensayos posteriores de adsorción. Las variables respuesta utilizada para establecer estas condiciones fueron el porcentaje de recuperación de oro y la disminución de cianuro libre en solución.

3.3 ETAPA 3. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

En esta etapa se llevaron a cabo ensayos en el equipo de adsorción de oro con tres tipos de soluciones, a saber: soluciones sintéticas, soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración y soluciones de lixiviación y descargade la planta de cianuración, neutralizadas con peróxido de hidrógeno.

Las soluciones de la planta de cianuración de la mina, fueron tomadas en dos puntos del proceso: punto (solución) de descarga para recirculación (después de cajas de cinc) ypunto (solución) de lixiviación (ó solución “rica”).

Las soluciones de descargapara recirculación se caracterizan por una baja concentración de oro (alrededor de 3 ppm) y un cianuro libre cercano a 3700 ppm. Por otro lado, las soluciones de lixiviación o “solución rica”, contienen oro en una concentración en el rango de 10 a 13 ppm y un cianuro libre de alrededor de 2000 ppm. El cianuro total para ambos tipos de soluciones esta cercano a los 4000 ppm.

La realización de estos ensayos tuvo como fin analizar el comportamiento de la adsorción de oro y plata con respecto a la adsorción de metales pesados como hierro, cobre y cinc que vienen en solución. Es importante poder determinar cuál de estos metales se adsorbe en alguna proporción sobre el carbón activado convirtiéndose de esta manera en un ión interferente en el proceso de adsorción de oro.

Los resultados se graficaron como curvas de % adsorción vs. tiempo, y a partir de ellos se establecieron las características químicas y cinéticas de la adsorción.

Para el desarrollo y análisis de resultados de las soluciones de descarga de la planta de cianuración se realizaron tres pruebas, y otras tres para las soluciones de lixiviación, cada uno con su respectiva contramuestra por efecto de la confiabilidad de datos. Aunque, por brevedad, en este informe se reportan los promedios de las lecturas de concentración.

Con el fin de establecer con mayor claridad el efecto de los iones presentes en la soluciones de la planta de cianuración de la mina, se llevaron a cabo ensayos de adsorción con soluciones sintéticas de concentración cercana a la concentración

de las soluciones de descarga de la mina (2-3 ppm Au), y otras de concentración cercana a la concentración de las soluciones de lixiviación (11-14 ppm). Como se explicó antes, estas soluciones se prepararon partiendo del patrón estándar de oro Merck.

Para los distintos tiempos de muestreo, la concentración de Au, Ag, Fe, Cu y Zn adsorbidos se determinó por la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final, realizando la corrección del volumen retirado por muestreos anteriores. En este caso, para cada tipo de solución se realizó un ensayo por duplicado, mostrándose el promedio de estos.

Finalmente y con el fin de determinar el grado de posible interferencia del cianuro libre sobre el proceso de adsorción de oro se realizaron ensayos con soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración de la mina, neutralizadas con peróxido de hidrógeno. Esta determinación se llevó a cabo siguiendo los resultados obtenidos en un trabajo de investigación anterior empleando este agente neutralizante que dio excelentes resultados [18].

Con base en la ecuación (3) se determinó la cantidad estequiométrica de peróxido necesaria para neutralizar el cianuro libre presente en el volumen a tratar, teniendo en cuenta el peso molecular de los reactivos, la densidad del peróxido al 50%, el volumen de la solución a neutralizar y el CN^- en solución. Mientras la solución era agitada, se agregó gota a gota (en el lapso de una hora), dos veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno comercial al 50%. Además, simultáneamente se adicionó una cantidad controlada de NaOH con el fin de estabilizar el cianuro libre remanente, tratando de mantener el pH de la solución por encima de 11. Se monitoreó la concentración de cianuro con respecto al tiempo de reacción a los 7, 17, 30, 60, 90, 180 y 210 minutos. El anterior procedimiento se realizo de manera similar tanto para las soluciones de descarte y como para soluciones de lixiviación provenientes de la mina.

Se utilizó una relación de 2:1 de peróxido a cianuro, debido a que el peróxido de hidrogeno se descompone rápidamente en agua y oxigeno según la siguiente reacción:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (11)$$

Esta última reacción no es deseable en el proceso de neutralización ya que disminuye el rendimiento de la ecuación (3), y es por tanto una cantidad igual a la estequiométrica no logra neutralizar la totalidad del CN^- presente. Por esta razón, debe existir una cantidad de H_2O_2 en exceso para garantizar la neutralización total o mayor al 90% del cianuro presente en la solución y además se lleve a cabo en un rango de tiempo adecuado. [18]

Después de neutralizadas las soluciones, se midieron concentraciones de CN^-, Au, Ag, Fe, Cu, Zn con el fin de conocer el porcentaje de neutralización de CN^- y el porcentaje de remoción de metales en solución como resultado del proceso de neutralización con peróxido de hidrógeno.

Las soluciones neutralizadas fueron también sometidas al proceso de adsorción de oro y de igual manera se determinó la concentración de metales, la variación del cianuro libre y del pH durante la adsorción. Con estos resultados se trazaron curvas de % Adsorción vs. tiempo para cada especie metálica, curvas de variación de la concentración de cianuro libre vs. tiempo y la variación del pH vs. tiempo. En este caso para cada tipo de solución se realizó una prueba por duplicado, reportándose el promedio de los datos.

En las Tablas 3 y 3.1 se resumen las condiciones de las pruebas de adsorción.

Tabla 3. Resumen de las condiciones de las pruebas de adsorción

TIPO DE PRUEBA	DESCRIPCIÓN DE LA SOLUCIÓN
Pruebas 4	Soluciones sintéticas de baja concentración de oro
Pruebas 5	Soluciones sintéticas de alta concentración de oro
Pruebas 6	Soluciones de descarga de la planta de cianuración
Pruebas 7	Soluciones de lixiviación de la planta de cianuración
Pruebas 8	Soluciones de descargade la planta de cianuraciónneutralizadas con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) estequiometria 2:1
Pruebas 9	Soluciones de lixiviación de la planta de cianuraciónneutralizadas con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) estequiometria 2:1

Fuente: Los Autores

Tabla 3.1. Condiciones de las pruebas de adsorción

PARÁMETROS CONSTANTES PARA TODAS LAS PRUEBAS	
Volumen inicial de solución(ml)	1600
pH de la solución	11
Peso del carbón (g)	310
Malla del carbón activado (Tyler)	14
Tiempos de muestreo (min)	2,4,8,10,15,30 y 60
Monitoreo de la concentración de cianuro libre (min)	4,30 y 60
Altura del lecho (cm)	28
Flujo de llenado de la columna (ml/min)	180
Flujo de suministro de solución durante muestreo (ml/min)	32
Tiempo de llenado de la columna (min)	12

Fuente: Los Autores

Es necesario resaltar que el tiempo total de residencia de la solución en la columna es de 72 minutos que corresponden al tiempo de llenado de la columna (12 minutos) mas el tiempo de muestreo (60 minutos).

3.4 ETAPA 4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ADSORCIÓN

En esta etapa se llevó a cabo el análisis de los siguientes aspectos:

- Confirmación de la aptitud del carbón activado mediante el análisis de los resultados de su caracterización.
- Análisis y discusión de las características físicas y químicas de las soluciones de descarga y de lixiviación de la planta de cianuración de la mina, en particular su pH y las concentraciones relativas oro, plata, hierro, cobre y cinc, así como cianuro libre y cianuro total.
- Trazado y discusión de las curvas de adsorción y del nivel relativo de recuperación de oro según el tipo de solución.
- Variación del pH y la concentración de cianuro libre durante la adsorción.

Adicionalmente, con el fin de proporcionar elementos de decisión para evaluar la aplicabilidad del proceso CIC, los resultados de la adsorción de oro se analizaron también mediante el cálculo de la capacidad de carga del carbón, en mg Au/ kg de carbón activado, asumiendo un comportamiento tipo isoterma de Freundlich.

3.5 ETAPA 5. ANÁLISIS DE CARBON CARGADO Y DETERMINACIÓN DE IONES INTERFERENTES

Con esta importante etapa del proyecto se buscó confirmar la presencia de los elementos adsorbidos sobre el carbón activado, llevando a cabo un análisis

químico mediante espectrofotometría de absorción atómica de los posibles iones interferentes aplicados al residuo de la incineración del carbón, como se describe en el Anexo B.4. El oro adsorbido se determinó mediante ensayo al fuego del carbón activado, siguiendo el procedimiento que se describe en el mismo Anexo B.3.

3.6 ETAPA 6. PROPUESTA DE UN ESQUEMA DE RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE CIC EN LA PLANTA DE CIANURACIÓN DE LA MINA

En cumplimiento de los objetivos del proyecto, en esta etapa se elaboró una propuesta para integrar el proceso de recuperación de oro mediante el proceso CIC en una operación de minería tradicional de oro, como es el caso de la mina La Providencia. Para elaborar la propuesta de este esquema de recuperación, se tuvieron en cuenta las siguientes premisas:

- El esquema CIC debe ser adaptable a las condiciones actuales del proceso.
- La incorporación del esquema CIC al proceso en mina no debe significar grandes modificaciones, ni inversiones, y preferiblemente constituir opción económicamente atractiva para el minero.
- La aplicación debe representar ventajas desde el punto de vista ambiental.

3.7 ETAPA 7. ELABORACION DE INFORME FINAL Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

En esta etapa final se redactó el informe final, a ser presentado a la UIS y a la CDMB.

4. ANÁLISIS Y REPORTE DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

Para el carbón activado se realizaron las siguientes pruebas bajo norma:

4.1.1 Granulometría

Esta prueba se realizó bajo norma D 2862-97(2009) e1 ASTM para una muestra de 200 g del carbón activado empleado en el proyecto, con un tiempo de tamizado de 14 minutos. Los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 4.

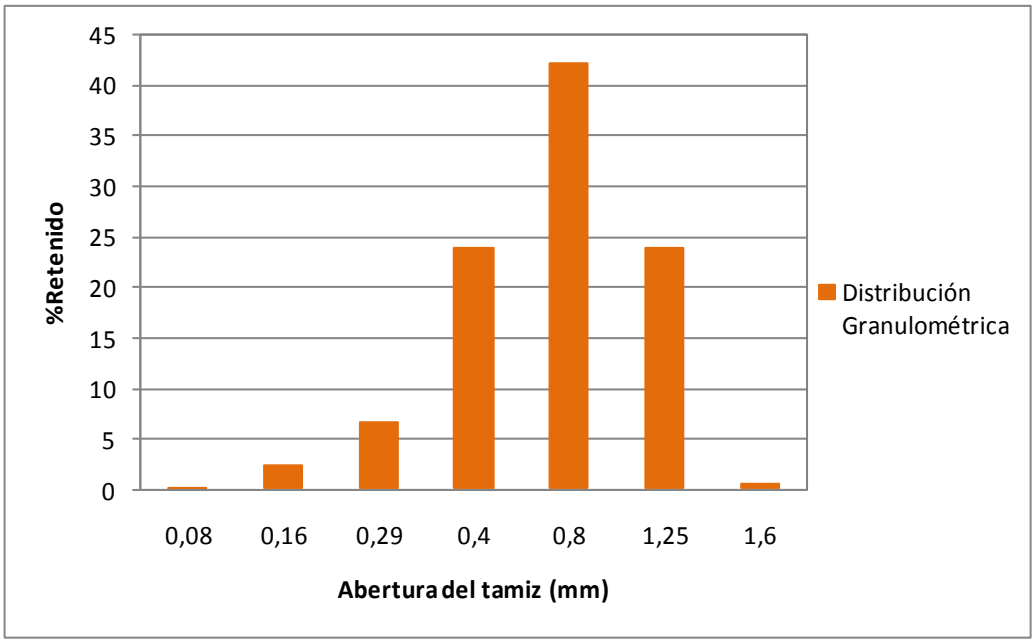
Tabla 4. Distribución granulométrica del carbón activado

DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA				
# Malla TYLER	Abertura del tamiz (mm)	Retenido (%)	Acumulado Retenido (%)	Acumulado Pasante (%)
10	1,6	0,6	0,57	99,43
14	1,25	23,9	24,46	75,54
20	0,8	42,2	66,65	33,35
35	0,4	23,9	90,60	9,40
50	0,29	6,6	97,23	2,77
100	0,16	2,4	99,63	0,37
200	0,08	0,1	99,74	0,26
-200	Bandeja	0,1	99,80	0,20
Total	-	100	-	-

Fuente: Los Autores

En la Figura 7se muestra la curva de distribución granulométrica del carbón activado, construida a partir de los resultados del porcentaje retenido.

Figura 7. Distribución granulométrica del carbón activado de experimentación



Fuente: Los Autores

De acuerdo con estos resultados, en la fracción 10/14 se encontró un 23,9% de la muestra de carbón, lo cual indica que el 24,5% de las partículas se encontraban en un rango de mallas 10 X 14 mallas. El 75,5% restante se considera como partículas finas teniendo en cuenta el rango aceptable para procesos industriales (1.2 x 2.4mm). Debido a su naturaleza fina, fue necesario efectuar un tamizaje al carbón antes de la etapa de adsorción con el fin de eliminar finos y reducir las pérdidas de oro.

4.1.2. Humedad

Esta prueba se realizó por el método de secado en horno según norma D 2867-09 de la ASTM, con una temperatura de 150 ± 5ºC por un tiempo de 2 horas, obteniéndose como resultado un porcentaje de humedad del 3.2%.

4.1.3. Cenizas

El ensayo fue realizado bajo la norma D 2866-94(2004) de la ASTM a una temperatura de 750 ± 25ºC por un tiempo de 3 horas, obteniéndose como resultado un porcentaje de ceniza del 7,6%.

A partir de los porcentajes de humedad y ceniza obtenidos, se encontró concordancia con los datos suministrados en la ficha técnica del proveedor del carbón activado. Los demás parámetros como los son el área superficial, la densidad aparente y la resistencia ala abrasión se encuentran en la ficha técnica del carbón suministrada por Antracitas de Cundinamarca (ver Anexo A). Los resultados de la caracterización indicaron que el carbón empleado tiene las características típicas de un carbón empleado industrialmente para adsorción de oro.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE LA PLANTA DE CIANURACIÓN DE LA MINA Y SOLUCIONES SINTÉTICAS

Haciendo uso de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (Acetileno-aire) se determinaron las concentraciones de especies metálicas presentes en la soluciones de lixiviación y descarte. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 5. Concentraciones de especies metálicas presentes en solución

Especies Metálicas	Solución de descarga	Solución de lixiviación
	[ppm]	[ppm]
Au	3,5	14,0
Ag	8,3	31,4
Fe	85,1	68,2
Cu	157,2	142,7
Zn	2214,5	1401,9

Fuente: Los Autores

De la tabla 5 se puede observar que como resultado del proceso de cianuración, no solo se disuelve oro, sino otros metales como plata, hierro, cobre y cinc. Además, en la mayoría de los cuerpos mineralizados, las concentraciones de otros metales típicamente son mayores que la concentración de oro en varios órdenes de magnitud.

Adicionalmente los métodos estandarizados para determinar cianuro libre y total (ver Anexo 2.1 y 2.2) arrojaron los datos presentados en la Tabla 6.

Tabla 6. Concentración de cianuro presente en solución

Cianuro presente en la solución	Solución de lixiviación	Solución de descarga
	[ppm]	[ppm]
CN libre	1799	3682
CN total	3853	4692

Fuente: Los Autores

El mismo análisis se realizó para soluciones sintéticas preparadas en el laboratorio:

Tabla 7. Características de las soluciones sintéticas para pruebas tipo 4 y tipo 5

Especies	Concentración [ppm]	
	soluciones sintéticas de descarga (Baja [Au])	soluciones sintéticas de lixiviación (Alta [Au])
Au	5,3	18,9
Cianuro Libre	3986	4057
Cianuro total	4178,5	4242,5

Fuente: Los Autores

4.3 PRUEBAS DE ADSORCION DE ORO SOBRE CARBÓN ACTIVADO

4.3.1Pruebas Preliminares de adsorción con soluciones de descarga de la planta de cianuración de la mina

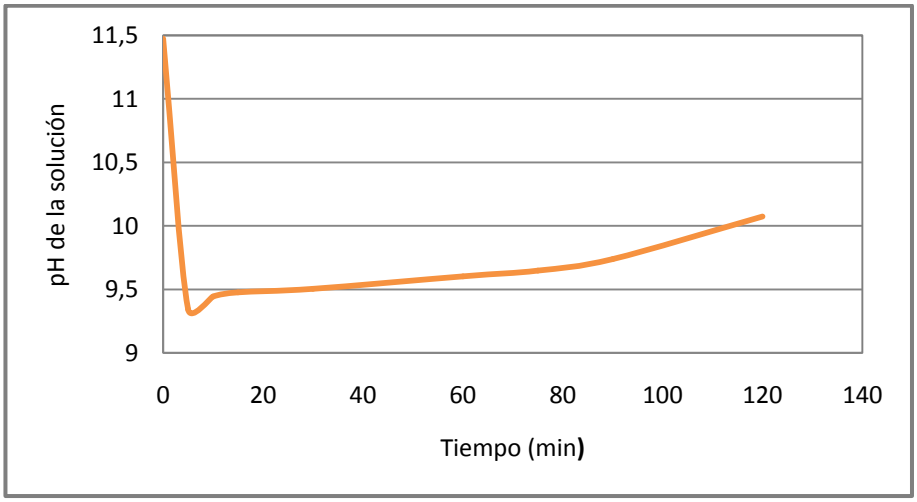
A continuación se presentan los resultadospromedio de las pruebas preliminares de adsorción 1, 2, y 3 realizadas de acuerdo a los parámetros reportados en la Tabla 2.

Tabla 8. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando las condiciones de prueba tipo 1 – pH y Cianuro libre.

Pruebas tipo 1			
Muestra/tiempo (min)	**Vol. de muestra (L)**	**pH de la solución**	**Concentración de Cianuro libre presente en la solución [ppm]**
0	2,8	11,5	3682
5	0,08	9,3	1759,7
10	0,06	9,4	2033,4
15	0,06	9,5	2150,7
30	0,18	9,5	2228,9
60	0,28	9,6	2248,5
75	0,10	9,6	2072,5
90	0,16	9,7	2228,9
120	0,49	10,1	2326,7

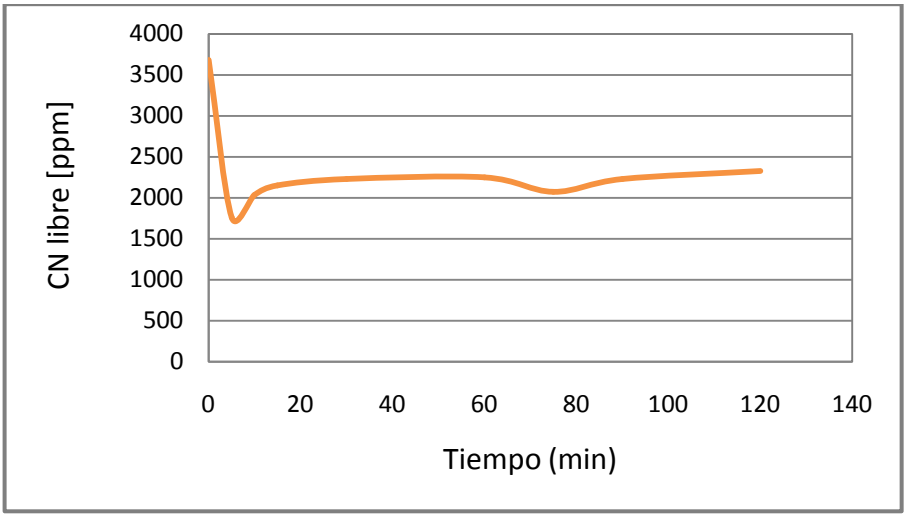
Fuente: Los Autores

Figura 8. Variación del pH de la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 1



Fuente: Los Autores

Figura 9. Variación de la concentración de Cianuro libre (CN-) presente en la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 1



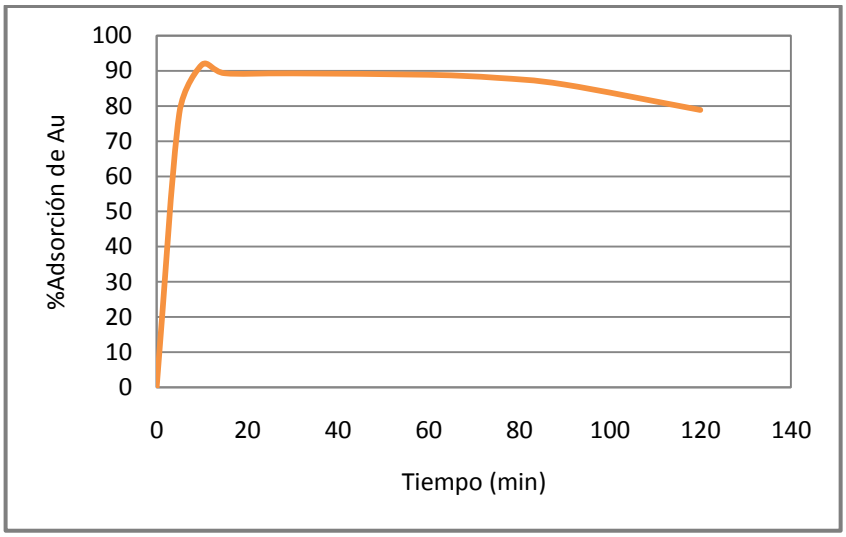
Fuente: Los Autores

Tabla 9. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de oro sobre carbón activado para la prueba tipo 1

Muestra/tiempo (min)	[Au] (ppm)	% Adsorción de Au
0	3,1	0
5	0,7	77,8
10	0,3	91,7
15	0,3	89,3
30	0,3	89,2
60	0,3	88,8
75	0,4	88,0
90	0,4	86,1
120	0,6	78,8

Fuente: Los Autores

Figura 10. Adsorción de Au sobre carbón activado para la prueba tipo 1



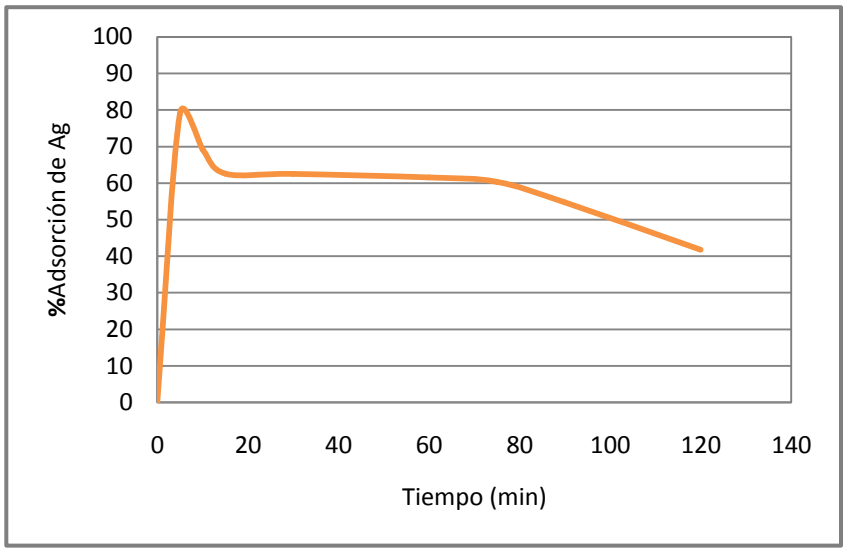
Fuente: Los Autores

Tabla 10. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de plata sobre carbón activado para la prueba tipo 1

Muestra/tiempo (min)	[Ag] (ppm)	% Adsorción de Ag
0	8,34	0
5	1,75	79,1
10	2,57	69,1
15	3,12	62,6
30	3,13	62,5
60	3,21	61,5
75	3,31	60,3
90	3,78	54,7
120	4,86	41,8

Fuente: Los Autores

Figura 11. Adsorción de Ag sobre carbón activado para la prueba tipo 1



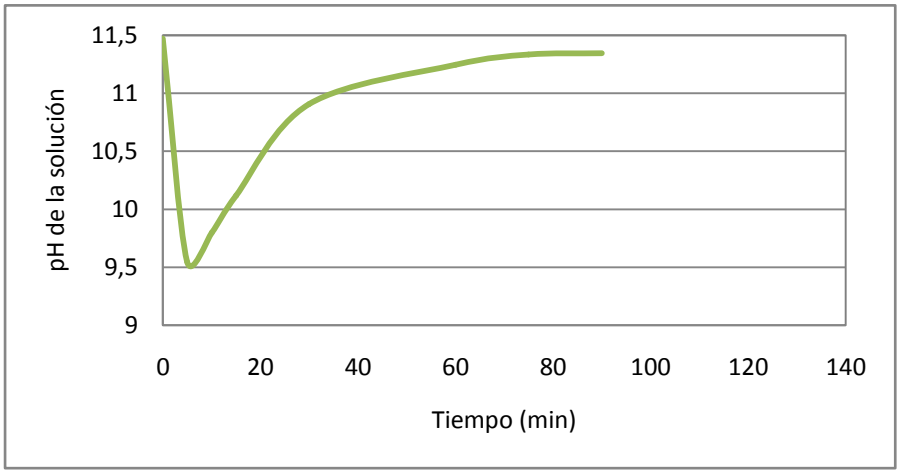
Fuente: Los Autores

Tabla 11. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando las condiciones de prueba tipo 2 – pH y Cianuro libre.

Pruebas tipo 2			
Muestra/tiempo (min)	**Vol. de muestra (L)**	**pH de la solución**	**Concentración de Cianuro libre presente en la solución [ppm]**
0	4,70	11,5	3682
5	0,18	9,5	1759,7
10	0,19	9,8	1886,8
15	0,17	10,1	1916,1
30	0,51	10,9	2326,7
60	0,96	11,2	2448,9
75	0,45	11,3	2590,6
90	0,53	11,3	2747,1

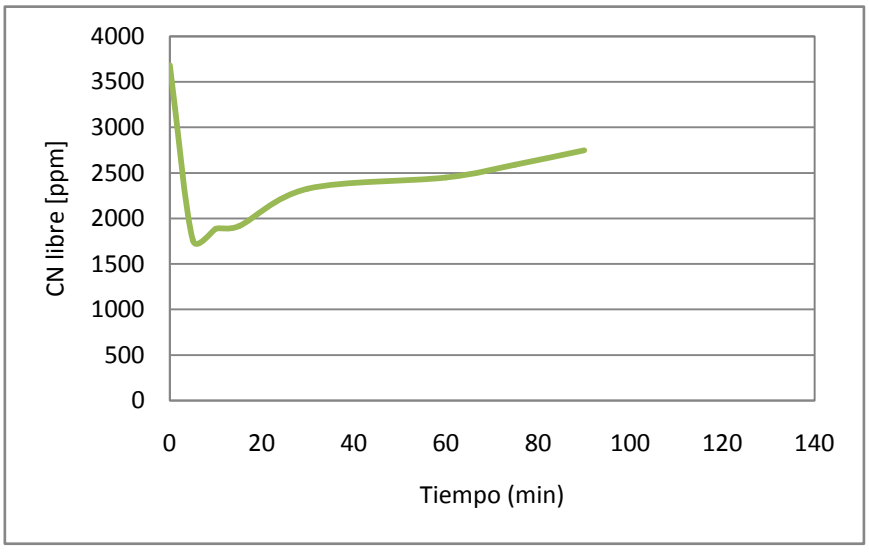
Fuente: Los Autores

Figura 12. Variación del pH de la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 2



Fuente: Los Autores

Figura 13. Variación de la concentración de Cianuro libre (CN-) presente en la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 2



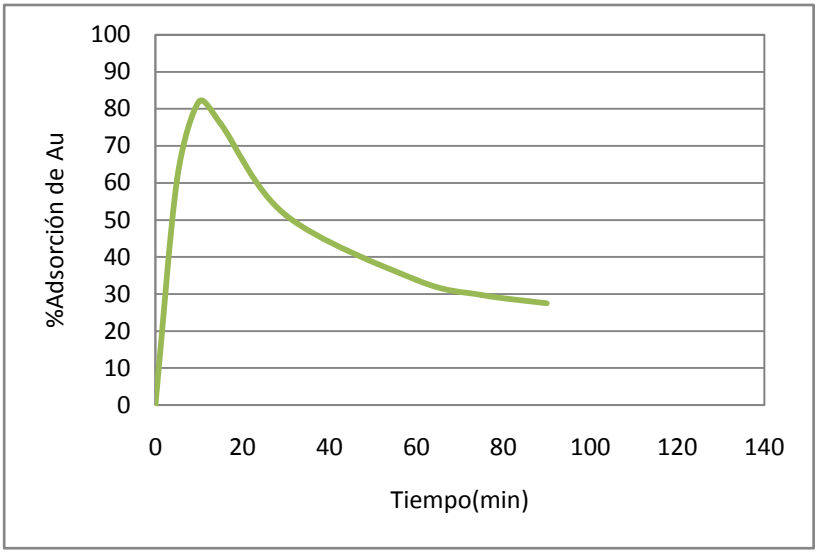
Fuente: Los Autores

Tabla 12. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de oro sobre carbón activado para la prueba tipo 2

Muestra/tiempo (min)	[Au] (ppm)	% Adsorción de Au
0	3,1	0
5	1,2	61,1
10	0,6	81,9
15	0,7	76,0
30	1,5	51,3
60	2,0	33,8
75	2,2	29,8
90	2,2	27,5

Fuente: Los Autores

Figura 14. Adsorción de Au sobre carbón activado para la prueba tipo 2



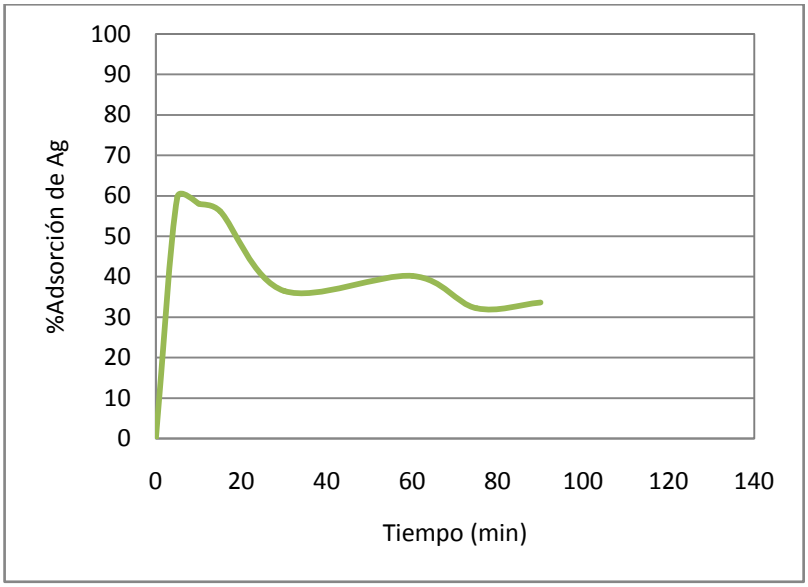
Fuente: Los Autores

Tabla 13. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de plata sobre carbón activado para la prueba tipo 2

Muestra/tiempo (min)	[Ag] (ppm)	% Adsorción de Ag
0	8,34	0
5	3,37	59,7
10	3,50	58,1
15	3,66	56,2
30	5,30	36,5
60	4,99	40,2
75	5,65	32,2
90	5,54	33,6

Fuente: Los Autores

Figura 15. Adsorción de Ag sobre carbón activado para la prueba tipo 2



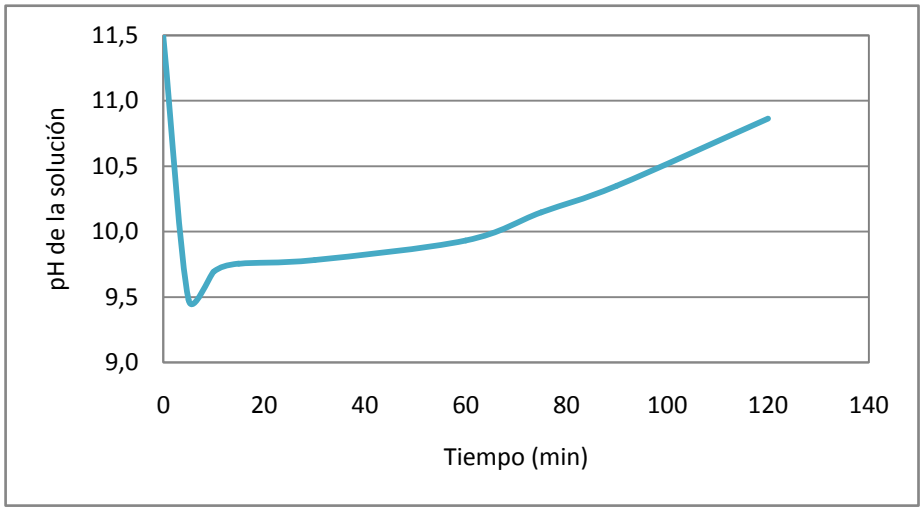
Fuente: Los Autores

Tabla 14. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando las condiciones de prueba tipo 3 – pH y Cianuro libre.

Pruebas tipo 3			
Muestra/tiempo (min)	**Vol. de muestra (L)**	**pH de la solución**	**Concentración de Cianuro libre presente en la solución [ppm]**
0	3,70	11,5	3682
5	0,18	9,5	2111,6
10	0,098	9,7	2287,6
15	0,096	9,8	2365,8
30	0,22	9,8	2444,0
60	0,43	9,9	2375,6
75	0,23	10,1	2502,7
90	0,24	10,3	2522,2
120	0,49	10,9	2561,3

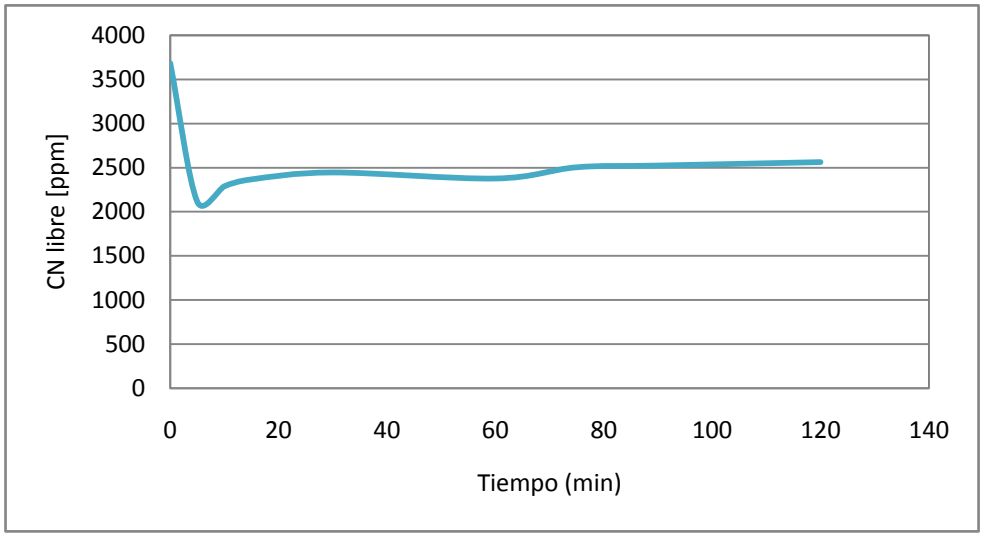
Fuente: Los Autores

Figura 16. Variación del pH de la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 3



Fuente: Los Autores

Figura 17. Variación de la concentración de Cianuro libre (CN-) presente en la solución respecto al tiempo para la prueba tipo 3



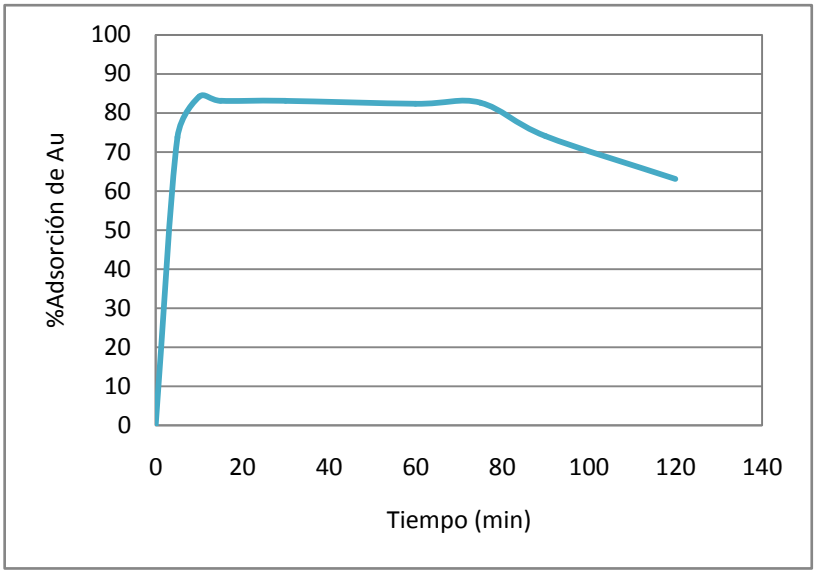
Fuente: Los Autores

Tabla 15. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de oro sobre carbón activado para la prueba tipo 3

Muestra/tiempo (min)	[Au] (ppm)	% Adsorción de Au
0	3,1	0
5	0,8	73,7
10	0,5	84,2
15	0,5	83,1
30	0,5	83,1
60	0,5	82,3
75	0,5	82,6
90	0,8	74,0
120	1,13	63,0

Fuente: Los Autores

Figura 18. Adsorción de Au sobre carbón activado para la prueba tipo 3



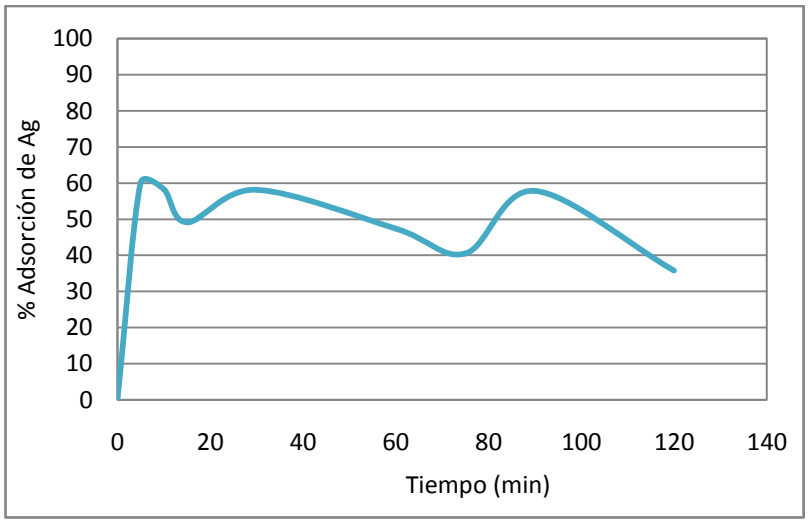
Fuente: Los Autores

Tabla 16. Resultados de la prueba preliminar de adsorción empleando adsorción de plata sobre carbón activado para la prueba tipo 3

Muestra/tiempo (min)	[Ag] (ppm)	% Adsorción de Ag
0	8,34	0
5	3,34	60,0
10	3,48	58,3
15	4,24	49,1
30	3,49	58,2
60	4,39	47,4
75	4,96	40,5
90	3,51	57,9
120	5,36	35,76

Fuente: Los Autores

Figura 19. Adsorción de Ag sobre carbón activado para la prueba tipo 3



Fuente: Los Autores

Según las graficas de pH vs. Tiempo (Figuras 8, 12, y 16), se observó un decrecimiento del pH (desde 11,5 hasta 9,5) en los primeros 10 minutos del proceso,al tiempo que se observa un incremento en la tasa de adsorción de oro hasta un valor máximo de 92%, 81,9% y 84% (ver figuras 11,15 y 19 respectivamente). Después de este tiempo, el comportamiento del pH es hacia valores cercanos al de la solución inicial, pero con un incremento menos pronunciado para las pruebas tipo 1 (Figura 8) que para las tipo 2 y tipo 3 (Figuras 12 y 16 respectivamente). El cambio de pH observado durante las pruebas se explica posiblemente porque durante el muestreo entra solución fresca a la columna produciéndose un efecto de redisolución que derivan en cambios de pH a lo largo del tiempo.

En las pruebas tipo 1 la velocidad de suministro de solución a la columna durante el muestreo es menor que en las pruebas tipo 2 y tipo 3 (0,016 L/min) dándose las condiciones para que se alcance un equilibrio entre el carbón cargado y la solución remanente. Las mayores velocidades de suministro de solución durante

el muestreoresultan en un incremento brusco de pH hacia el final de las pruebas, como son el caso de las pruebas tipo 2 y tipo 3 (figuras 12 y 16).

Un fenómeno similar se presentó con el cianuro libre para estas pruebas en un rango de (3682 ppm a valores cercanos a 2000 ppm). En general la concentración de cianuro libre disminuye en los primeros 15 minutos, y luego se estabiliza a valores cercanos a 2000 ppm. La presencia de cianuro en la solución tiene un efecto negativo en el sistema de adsorción, ya que probablemente reduce la adsorción de oro sobre el carbón activado. Es probable que el mecanismo de acción del cianuro consista en entrar en competencia por los sitios activos del carbón con las especies de aurocianuro adsorbidas sobre el carbón [7]. De nuevo, el continuo flujo de solución fresca dentro de la columna produce un aumento de cianuro libre en los tiempos finales, siendo menos pronunciado el efecto para las pruebas tipo 1 (Figura 9) que para las pruebas tipo 2 y tipo 3 (Figura 13 y 17 respectivamente).

El máximo porcentaje de adsorción de oro respecto al tiempo para cada prueba se obtuvo durante los primeros 10 minutos alcanzándose un valor próximo al 85% en este tiempo. De acuerdo con consideraciones teóricas este elevado porcentaje de cargado de oro sobre el carbón está relacionado inversamente con la disminución de pH.

Para las pruebas tipo 1 y 3 (Figuras 10 y 18) entre los 15 minutosy 75 minutos el porcentaje de adsorción de oro sobre el carbón activado empieza ser aproximadamenteconstante, y luego se observa un decrecimiento evidente que indica saturación del carbón.

Para las pruebas tipo 2 se logra un porcentaje de adsorción de alrededor de 80% en los primeros 10 minutos (Figura 14) pero posteriormente se presenta una disminución de este porcentaje debido seguramente a que el suministro de

solución dentro de la columna durante el muestreo fue el mayor de las tres tipos de pruebas, no favoreciendo la adsorción de oro sobre el carbón activado debido a que el tiempo de contacto de la solución con el carbón es menor.

El porcentaje de adsorción de plata durante los primeros 10 minutos (Figuras 11, 15 y 19) fue de aproximadamente 60% siendo menor en comparación con la adsorción de oro, indicando que el complejo de plata-cianuro presenta menor adsorción que el aurocianuro.

En las pruebas tipo 1 (Figuras 10 y 11), el comportamiento de oro y plata son muy similaresmientras que en las pruebas tipo 2 (Figuras 14 y 15) y tipo 3 (Figuras 18 y 19) existe una fluctuación en la curva de adsorción de plata respecto al tiempo, esto posiblemente como consecuencia de la redisolución de plata por efectos de la entrada de solución fresca al sistema, teniendo en cuenta que este metal se adsorbe en menor grado que el oro.

Otros de los parámetros analizados fueron la altura del lecho de carbón y el tiempo de muestreo hasta 120 minutos. Para el primero se puede interpretar que una altura adecuada para las pruebas es de 28cm debido a que el lecho de carbón presenta una expansión de 14cm más que su altura inicial. Estaexpansión es necesaria para que las partículas se dispersen a lo largo de toda la columna favoreciendo un contacto más efectivo con la solución. Aunque a alturas de lecho mayores a 35cm el efecto de expansión sigue existiendo, se produce también una contracción al final debido a que este es limitado por el filtro superior de salida, y este comportamiento va en detrimento del contacto entre la solución y el carbón (efecto observado para las pruebas tipo 3).

Las pruebas anteriores junto con los resultados analizados fueron tomados como base para establecer los parámetros más apropiados para el muestreo de la solución, con el fin de alcanzar un equilibrio entre la carga del carbón y la

concentración de oro en la solución remanente.En general, en todos las pruebas se observó un comportamiento similar de la variación de pH y el cianuro libre y sus valores se estabilizaron en valores cercanos a 10 y 2500 ppm,

En resumen, es conveniente señalar que las subsiguientes pruebas para soluciones sintéticas, soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración de la mina y neutralizadas se realizarán de acuerdo con los parámetros listados en la tabla 3.1.

4.3.2 Resultados de adsorción de oro con soluciones sintéticas de alta y baja concentración

Como se mencionó previamente, se realizaron las pruebas de adsorción con soluciones sintéticas de oro, con concentraciones similares (ver Tablas 5, 6 y 7.) a las concentraciones típicas encontradas en las soluciones de lixiviación y de descarga de la planta de cianuración de la mina que se ensayaron en este proyecto (solución de descarga, con baja concentración de oro y soluciones ricas de lixiviación, que poseen altas concentraciones de oro disuelto).

En la Tabla 17 se presentan los resultados de adsorción de oro sobre el carbón y los valores de de la variación del pH para cada tiempo de muestreo medido en minutos, para las soluciones sintéticas de baja concentración (5,3 ppm), y en la Tabla 18 se muestran los resultados de las pruebas con soluciones sintéticas de alto contenido de oro (18,9 ppm).

Tabla 17. Resultados de adsorción sobre carbón activado de soluciones sintéticas(baja [Au])

Muestra/tiempo (min)	pH de la solución	[Au] (ppm)	% Au Adsorbido
0	11,8	5,3	0,0
2	10,5	1,7	69,9
4	10,4	1,7	71,7
8	10,5	1,7	73,0
10	10,5	1,7	75,6
15	10,6	1,9	73,9
30	10,6	1,9	74,4
60	10,5	2,0	75,4

Fuente: Los Autores

Tabla 18. Resultados de adsorción sobre carbón activado de soluciones sintéticas (alta [Au])

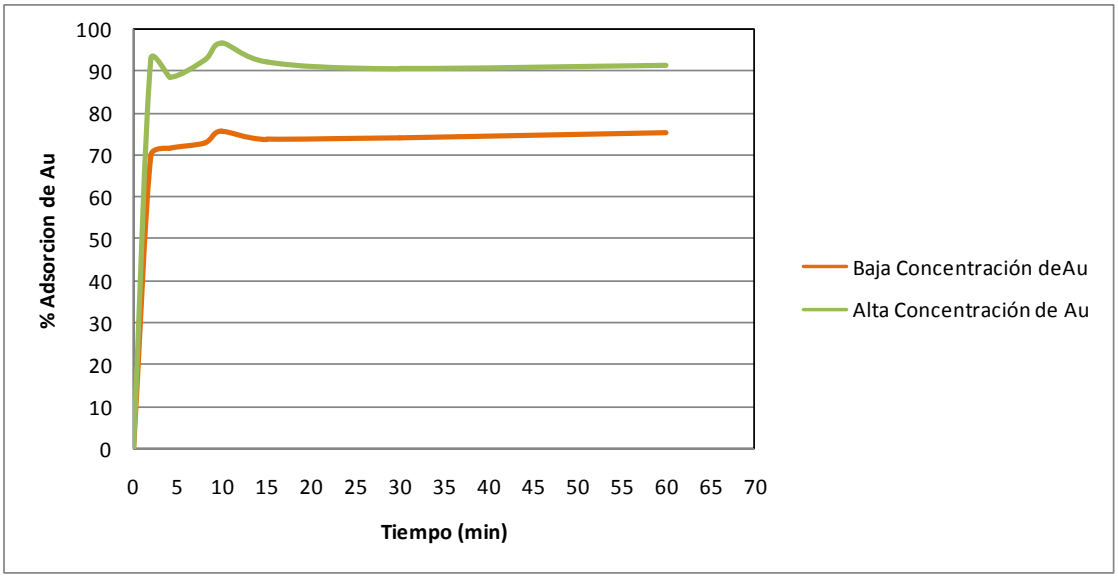
Muestra/tiempo (min)	pH de la solución	[Au] (ppm)	% Au Adsorbido
0	11,8	18,9	0,0
2	10,4	1,4	93,0
4	10,4	2,3	88,6
8	10,5	1,7	92,7
10	10,5	0,9	96,7
15	10,5	1,9	92,2
30	10,6	2,3	90,8
60	10,7	2,3	91,6

Fuente: Los Autores

Con base en las Tablas 17 y 18, se construyeron curvas del porcentaje de adsorción de oro sobre el carbón activado respecto al tiempo (ver Figura 20), y también se construyó una curva que muestra el comportamiento del pH en la solución con respecto al tiempo (ver Figura 21).

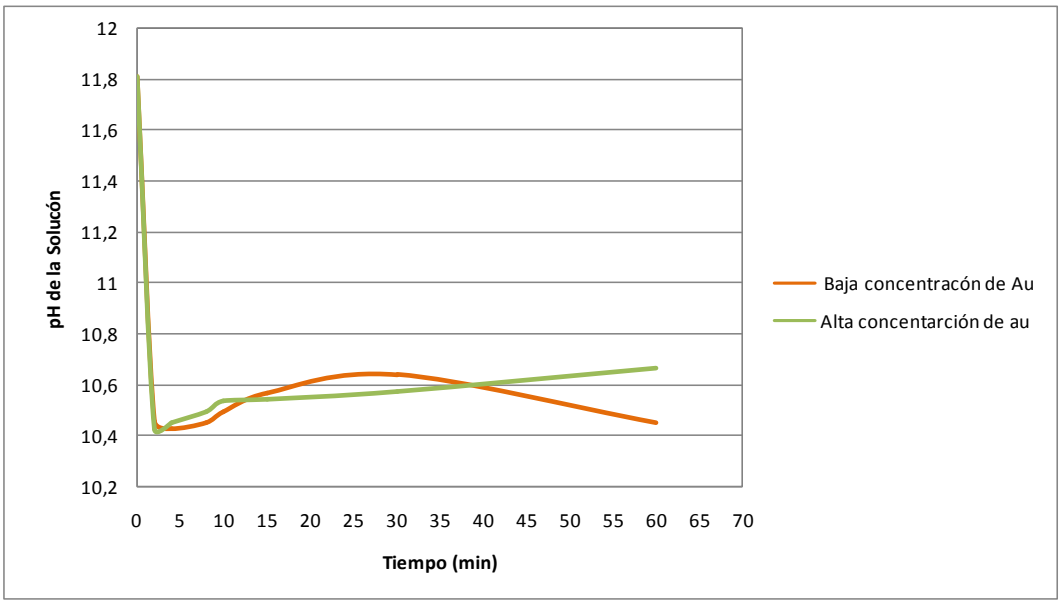
Según la Figura 20 se determinó que la capacidad de carga del carbón activado es mayor en soluciones con elevadas concentraciones de oro en la solución, debido a que la adsorción es producida por la difusión del ion $Au(CN)^{-2}$ hacia los sitios activos del carbón. En consecuencia a mayor concentración de este en solución mayor será la tendencia de adsorberse sobre la estructura porosa del carbón. Para las soluciones sintéticas con una alta concentración de oro se obtuvo un porcentaje de adsorción de oro sobre el carbón activado de alrededor de 92% mientras que para soluciones sintéticas de baja concentración se encontraron valores del porcentaje de adsorción de oro sobre el carbón activado cercanos a un 75%.

Figura 20. Porcentaje de adsorción de oro sobre carbón activado para soluciones sintéticas



Fuente: Los Autores

Figura 21. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones sintéticas



Fuente: Los Autores

La Figura 21 muestra el comportamiento del pH con respecto al tiempo de adsorción y en ella se puede observar un decrecimiento de este hasta valores de 10,4 en los primeros 10 minutos de las pruebas tanto para soluciones sintéticas de baja concentración de oro como para soluciones sintéticas de alta concentración de oro. Este comportamiento corresponde al incremento inicial del la tasa de adsorción de especies y la capacidad de carga de oro en el carbón activado. Para tiempos mayores se evidencia un aumento en el pH de la solución debido a diversas razones, entre ellas la más relevante es el ingreso de solución fresca al sistema y la tendencia a una estabilidad en la adsorción de todas las especies en solución.

4.3.3Resultados de adsorción de oro en soluciones de descarga y soluciones de lixiviación de la planta de cianuración de la mina

Teniendo en cuenta la composición mineralógica del distrito minero de Vetas además del oro se analizaron otras especies metálicas como Ag, Fe, Cu y Zn (ver

Tabla 5) con el fin de establecer la tendencia de estos complejos por ocupar los sitios activos del carbón.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las soluciones de descarga y soluciones de lixiviación provenientes del proceso de la mina.

4.3.3.1 Adsorción de oro en soluciones de descarga de la planta de cianuración de la mina:A partir de los resultados obtenidos, en la Tabla 19se presentan los valores de pH y el porcentaje de adsorción para las especies metálicas sobre el carbón activado con respecto al tiempo. Este porcentaje se determinó por diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de la solución.

Tabla 19. Resultados de adsorción sobre carbón activadoy comportamiento del pH de la solución respecto al tiempo para soluciones de descarga

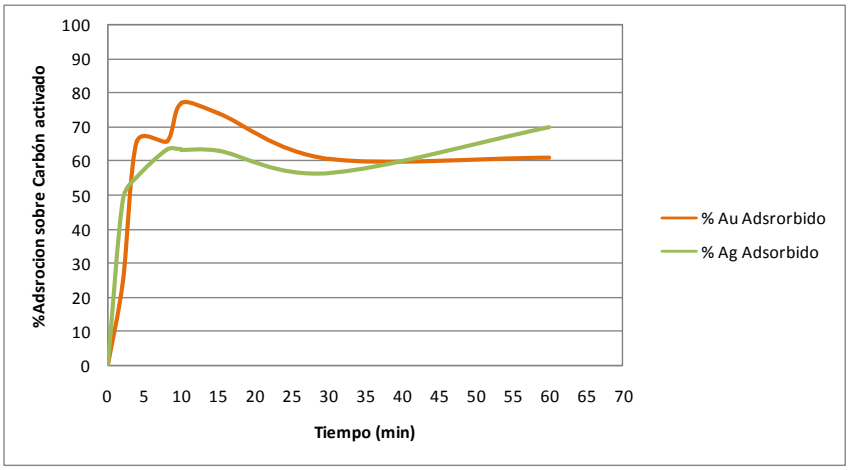
Muestra/tiempo (min)	pH de la solución	% Metal adsorbido sobre carbón activado				
		Au	Ag	Fe	Cu	Zn
0	12,18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	10,47	24,68	48,81	8,64	6,57	10,60
4	10,68	65,87	55,42	12,60	13,25	17,22
8	10,64	66,01	63,32	18,99	18,95	21,49
10	10,64	76,99	63,44	25,24	32,58	30,00
15	10,54	74,06	63,23	32,39	31,75	37,51
30	10,52	60,63	56,67	40,77	37,36	42,53
60	10,18	60,96	70,12	43,77	43,00	47,88

Fuente: Los Autores

Con base en los resultados obtenidos se trazaron las curvas correspondientes del porcentaje de adsorción sobre el carbón activado para cada especie con respecto

al tiempo (Figuras 22 y 23), del comportamiento del pH de la solución con respecto al tiempo (Figura 24) y los diagramas de barras para cada tiempo que muestran más claramente el porcentaje de adsorción relativo de cada especie sobre el carbón activado (Figura 25).

Figura 22. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de descarga



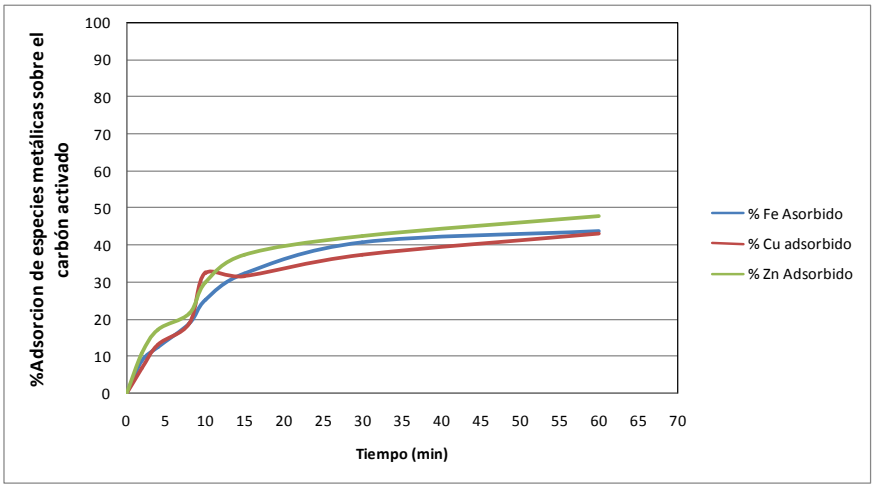
Fuente: Los Autores

En la Figura 22 se puede observar el comportamiento del porcentaje de adsorción de Au y Ag a lo largo del tiempo, en donde se evidencia una fuerte competencia por parte de estos iones complejados para establecerse en los sitios activos del carbón, a pesar de que la concentración de oro en solución es bastante menor si se compara con la concentración de la plata (ver Tabla 5). Lo anterior pone en evidencia la selectividad del carbón activado por captar los complejos de aurocianuro. La variabilidad de la curva de adsorción se debe a la entrada de solución fresca a la columna en la cual todo el cianuro libre que ingresa genera un desequilibrio momentáneo en la adsorción.

Para tiempos de 30 minutos en adelante se observa que la adsorción de oro sobre el carbón es bastante uniforme dando paso a una mayor adsorción de plata. Este

efecto se analiza desde el punto de vista de que el carbón no será más selectivo por el oro debido a que la concentración de la plata (Ag) es mucho mayor que la concentración de oro (Au) siendo más favorable la adsorción del primero que la del segundo. Este fenómeno favorece la adsorción de Ag sobre el carbón hasta un 70% mientras que para el oro presenta un porcentaje de adsorción del 60%.

Figura 23. Porcentaje de Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de descarga



Fuente: Los Autores

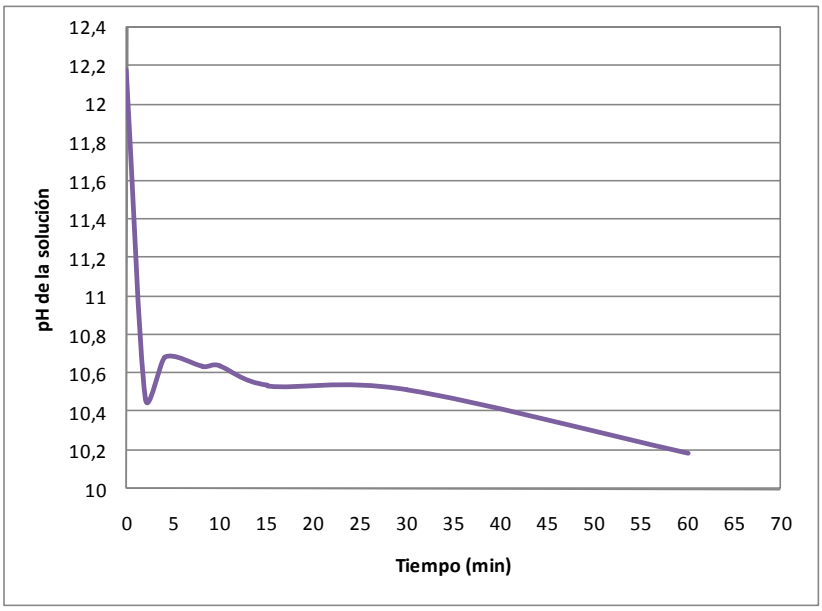
En la Figura 23se observa la íntima relación que existe entre loselementosFe, Cu y Znpara adsorberse, alrededor de 47% de adsorciónde estos elementos sobre el carbón. Se debe mencionar, sin embargo que la adsorción de estos metales va en detrimento de la extracción de oro ya que estas especies compiten por los sitios activos del carbón. Además los metales adsorbidos en el carbón distintos al oro pueden resultar difíciles de desorber bajo los procesos convencionales utilizados para el oro, resultando en un acumulamiento de metales en el carbón que a su vez disminuyen su actividad. Con respecto al estado de los elementos adsorbidos, se considera que estos se adsorben en forma de complejos como: $Au(CN)_2^-$, $Ag(CN)_2^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ y $Zn(CN)_4^{2-}$ para el oro, plata, hierro, cobre y cinc respectivamente.

Con el fin de determinar cuál de estas especies metálicas disminuye la adsorción de oro sobre carbón activado, se analizó el efecto de la concentración de cada especie presente, encontrándose que el hierro se presenta en menor concentración en la solución con relación a la concentración de Zn y de Cu. Teniendo en cuenta el comportamiento de las curvas de adsorción para cada especie, es probable que el ion complejo de ferrocianuro obstaculiza en mayor medida la adsorción de oro sobre el carbón activado ya que aún estando en menor concentración, alcanza rangos de adsorción similares a los de Zn y Cu.

De la Figura 24 se evidencia inicialmente una fuerte disminución inicial pronunciada del pH para las pruebas de adsorción con soluciones de descarga de la planta de cianuración, correspondiente también al incremento de la tasa de adsorción que va de la mano con el cargado de oro sobre el carbón activado. Este comportamiento confirma el hecho de que la adsorción es más efectiva con el decrecimiento del pH. El valor de pH entre 10 y 10.5 es también apropiado y coherente para el proceso de adsorción de los elementos.

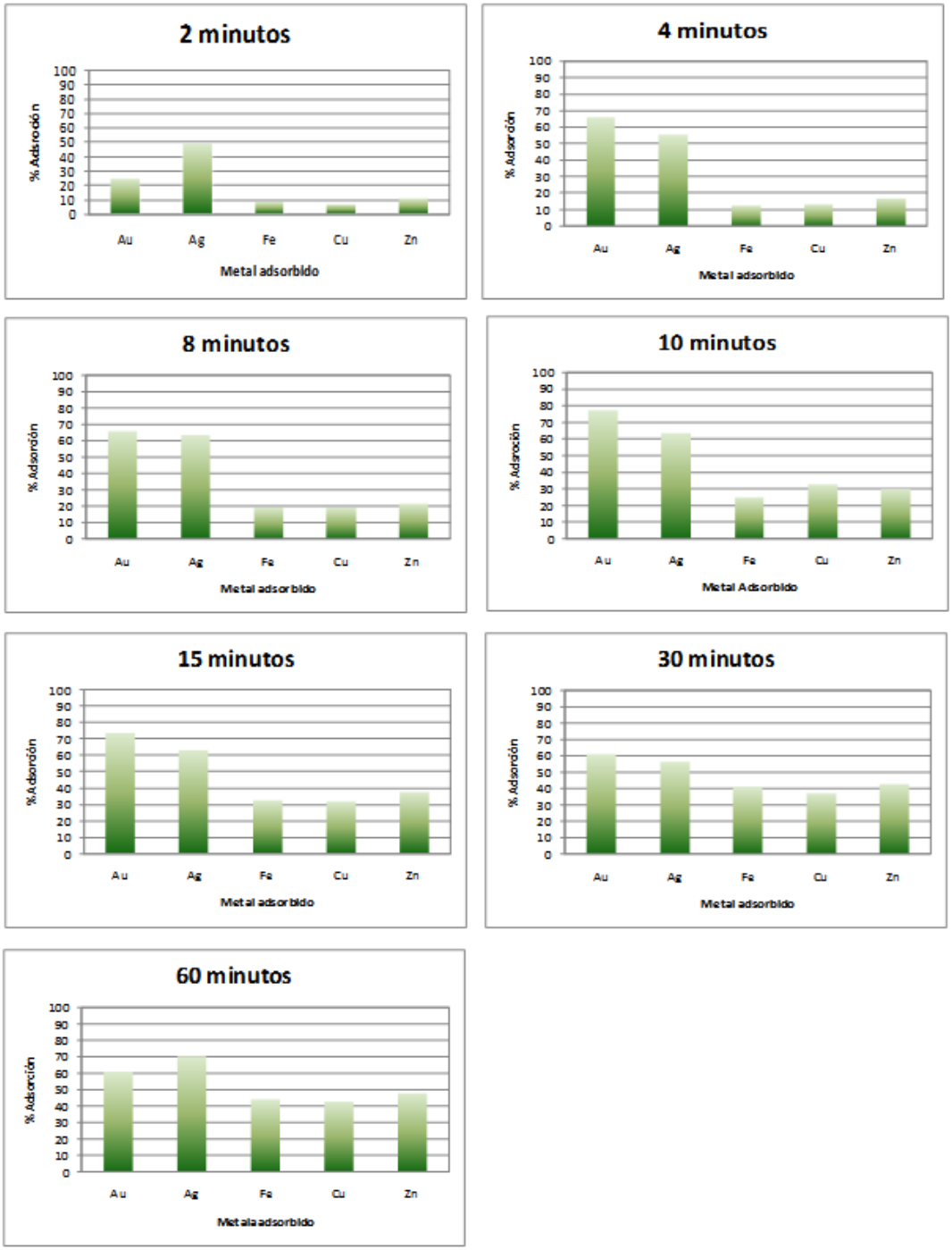
Posteriormenteen el lapso de tiempo de 3 a 5 minutos se observa un leve incremento del pH, debido seguramente al ingreso de solución fresca a la columna como parte del proceso de muestreo. Después de este tiempo el pH disminuye nuevamente (aunque en forma muy gradual) como resultado de la estabilización en la adsorción de oro y el aumento en la adsorción de plata, hierro, cobre y cinc. La disminución del pH, sin embargo, no alcanza valores críticos que favorezcan la estabilidad de la forma peligrosa de cianuro como HCN.

Figura 24. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de descarga



Fuente: Los Autores

Figura 25. Análisis en función del tiempo de la adsorción de las especies metálicas (Au, Ag, Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de descarga



Fuente: Los Autores

Los diagramas de barrasde la Figura 25 ilustran de forma más explícita la adsorción relativa de las especies metálicas (Ag, Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado a lo largo del tiempo. A pesar de que al inicio (t = 2minutos) del proceso de adsorción la plata se adsorbe en mayor proporción que las otras especies, para los tiempos siguientes el comportamiento general es de mayor adsorción de oro respecto a las otras especies.Aunque los demás elementos presentan un aumento progresivo en su porcentaje de adsorción,son evidentes dos hechos: la selectividad del carbón por los iones de aurocianuro y la estabilidad de este complejo respecto a los otros.

Además, es importante observar que desde los 8 minutos en adelante, los niveles de adsorción de Au y Ag se mantienen estables, mientras que después de este tiempo la adsorción de otros elementos va en aumento, en proporciones bastante similares para los tres elementos Fe, Cu y Zn.

A un tiempo mayor a 30 minutos, el progreso de la adsorción no cambia sustancialmente, considerándose que en este punto el porcentaje de adsorción de oro, al igual que el de los demás elementos se estabiliza.

4.3.3.2 Adsorción de oro en soluciones de lixiviación de la planta de cianuración de la mina: En la Tabla 20 se presentanlos valores de pH y el porcentaje de adsorción para las especies metálicas sobre el carbón activado respecto al tiempo, empleando soluciones de lixiviación de la planta de cianuración de la mina, que poseían una concentración inicial de 14 ppm de Au (ver Tabla 5).

Tabla 20. Resultados de adsorción sobre carbón activado y comportamiento del pH de la solución respecto al tiempo en soluciones de lixiviación

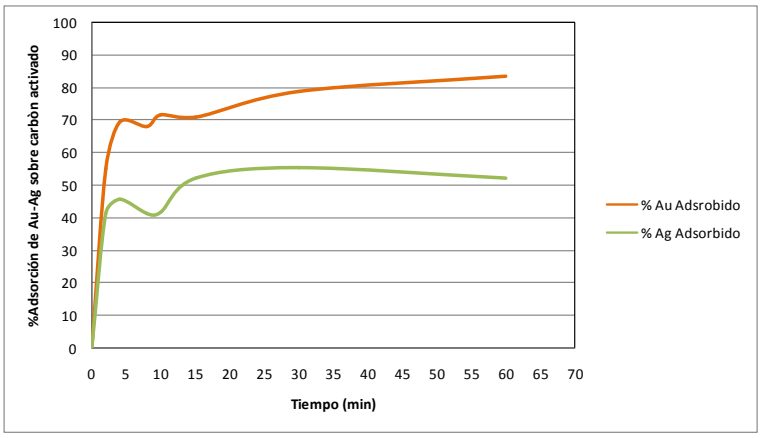
Muestra/tiempo (min)	pH de la solución	% Metal adsorbido sobre carbón activado				
		Au	Ag	Fe	Cu	Zn
0	11,17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	9,58	54,98	41,26	24,09	6,42	8,04
4	9,61	69,34	45,58	34,09	12,89	14,92
8	9,63	67,94	41,26	40,94	18,37	27,49
10	9,63	71,74	41,65	47,37	24,63	24,14
15	9,64	70,92	52,16	53,93	30,61	35,73
30	9,61	78,80	55,50	57,95	36,50	41,95
60	9,56	83,57	52,30	59,50	42,74	41,81

Fuente: Los Autores

Como se puede observar, prácticamente todos los elementos presentan adsorciones elevadas, aunque definitivamente existe una cierta adsorción preferencial de oro.

Con los resultados obtenidos en estas pruebas se trazaron las curvas del porcentaje de adsorción para cada especie sobre el carbón activado, del comportamiento del pH de la solución respecto al tiempo y diagramas de barras para cada tiempo con el propósito de comparar el porcentaje de adsorción de cada especie sobre el carbón activado (Figuras 26 a 29).

Figura 26. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación



Fuente: Los Autores

De la Figura 26 se pueden corroborar dos hechos importantes:

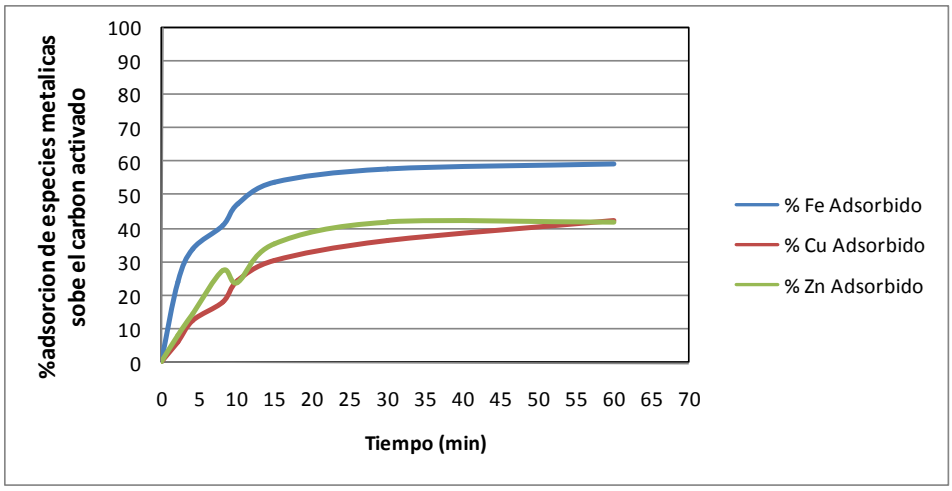
- Las soluciones de lixiviación al poseer una mayor concentración de oro, presentan una mayor oportunidad de adsorción de este elemento sobre el carbón activado (adsorción superior al 80%), con respecto a las soluciones de descarga (60% de adsorción) presentadas en la Figura 22. Por tanto la concentración inicial de oro en la solución influye directamente sobre el porcentaje de adsorción a lo largo delaspruebas sin importar mucho que la plata esté en mayor concentración que el oro (ver Tabla 5).
- A pesar de lo anterior, tanto el oro como la plata se adsorben sobre el carbón a una tasa similar, que es muy rápida en los dos casos durante los primeros 5 minutos; después de este tiempo es evidente una adsorción preferencial del oro con respecto a la plata.

El comportamiento observado anteriormente esta en concordancia con el análisis de la Figura 20 para la cual, una solución sintética con mayor concentración de oro exhibe una mayor adsorción que una solución sintética con menor concentración de este metal precioso. Sin embargo, la presencia de complejos de metales

pesados como el hierro, cobre y cinc en estas soluciones de lixiviación, disminuyen la adsorción tanto de oro como de plata, a valores por debajo del 90%. Esta disminución en términos de recuperación de metal, representa un porcentaje significativo.

Comparando la Figura 26 con la Figura 22, se puede observar la amplia brecha entre los porcentajes de adsorción de oro y plata. Se interpreta además que el aumento en el porcentaje de adsorción de oro a partir de los 20 minutos impide un incremento posterioren la adsorción de plata y, por el contrario, desde 35 minutos en adelante este porcentaje empieza a decrecer moderadamente.

Figura 247. Porcentaje de Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación



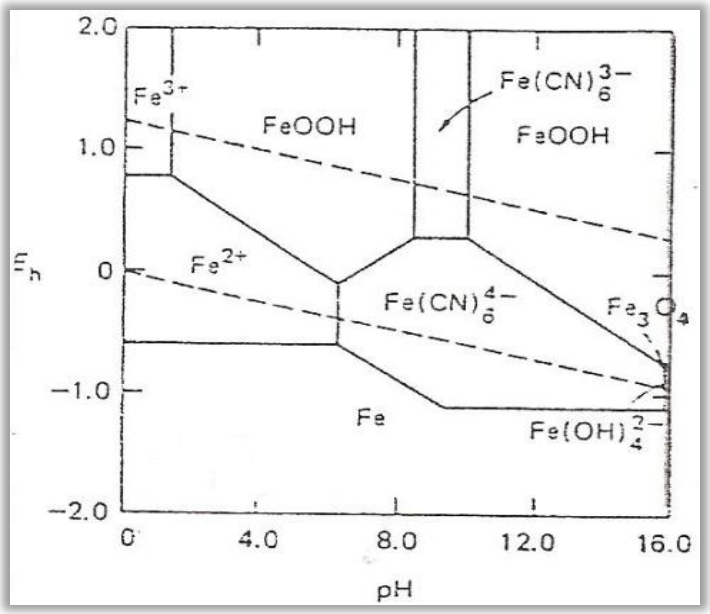
Fuente: Los Autores

En la Figura 27 se hace más evidente un fenómeno que ya se venía presentando en la adsorción con soluciones de descargade la Figura 23. De los tres metales pesados presentes en la solución de lixiviación, el hierro es el que se encuentra en menor concentración, pero también es el que se adsorbe en mayor proporción que el cobre, el cinc, y que la misma plata, ya que alcanza porcentajes de adsorción cercanos al 60%. Esto se puede explicar considerando que el complejo de Fe

(+2)-cianuro ($Fe(CN)_6^{4-}$)es un gran ion interferente durante el proceso de adsorción de oro en cualquiera de estos dos tipos de soluciones. Este ión complejo es estable en el rango de pH (7-13) según el diagrama de Pourbaix (ver Figura 28). Este complejo puede ser posteriormente oxidado al complejo hierro (+3)-cianuro ($Fe(CN)_6^{3-}$), dependiendo de las condiciones de la solución, pero la velocidad de oxidación con oxígeno disuelto es lenta y por lo general, se requieren oxidantes mas fuertes como el ozono y peróxido para que este cambio suceda rápidamente [1]. En general, estos dos tipos de complejos son muy estables y por tanto, su neutralización anterior a la etapa de adsorción podría resultar benéfica para el cargado del oro sobre el carbón activado.

No se puede dejar a un lado el efecto del cobre y del cinc, que en estas soluciones siguen presentando niveles de adsorción en un rango de 38-42%, pudiendo también constituirse en interferentes del proceso de adsorción de oro.

Figura 28. Diagrama Eh –pH para el sistema Fe-CN-H2O a 25 ºC-especies de hierro



Fuente: MARSDEN John, HOUSE Iain (1993). *The chemistry of gold extraction*.Ed. Ellis HorwoodLimited. p 282.

En la figura 29 se puede observar con mayor claridad el aumento en el porcentaje de adsorción de oro para las soluciones de lixiviación. Para tiempos mayores a treinta minutos es donde se encuentra el mayor incremento de este porcentaje. Sin embargo por medio de esta figura se logra identificar claramente el singular comportamiento del hierro respecto al cobre y el cinc, y como este metal desde el principio de la prueba de adsorción empieza una carrera ascendente por ocupar los sitios activos del carbón activado convirtiéndose en un ion de gran interferencia en el sistema.

Figura 29. Diagrama de barras del porcentaje de adsorción de las especies metálicas (Au, Ag, Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación

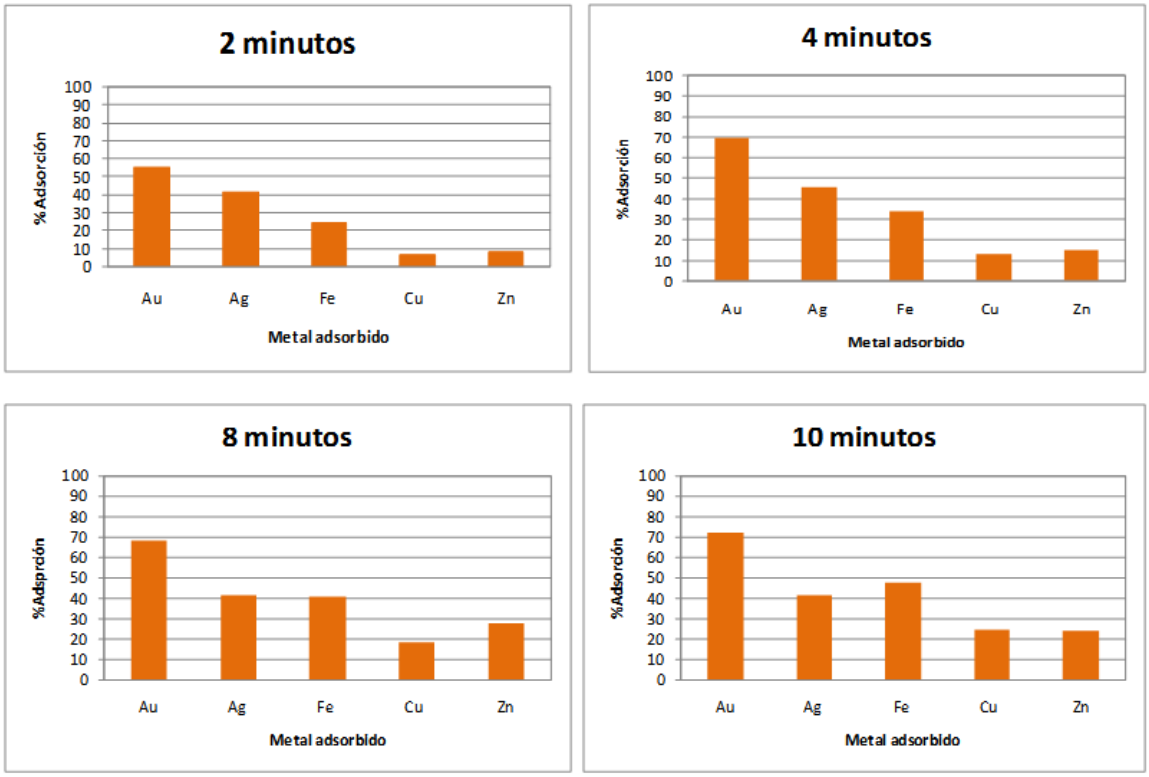
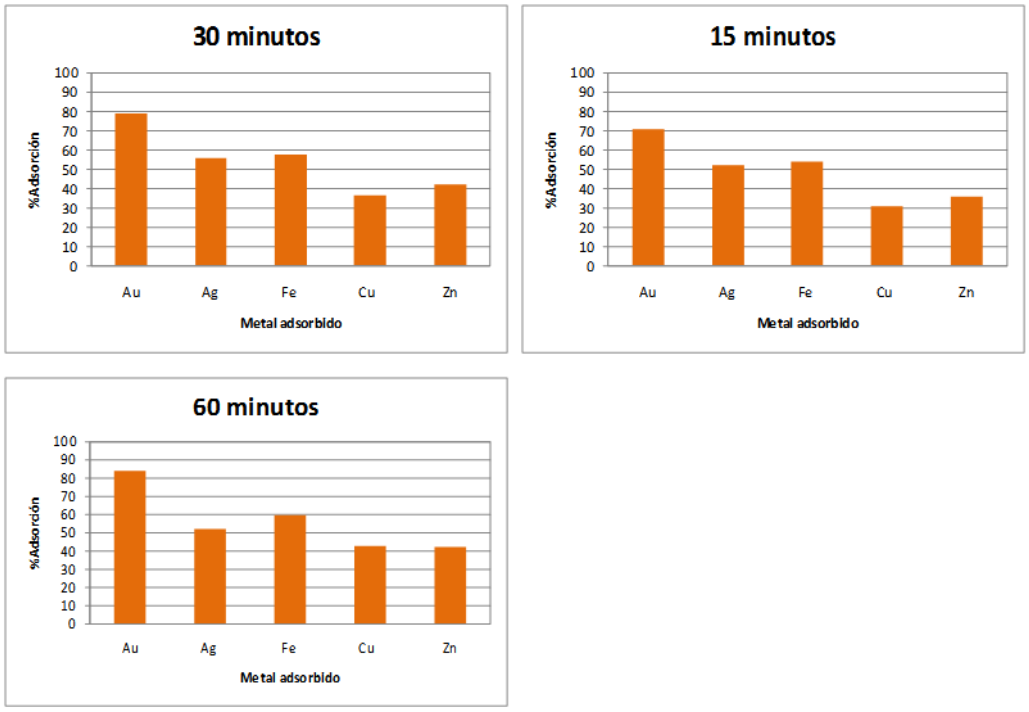


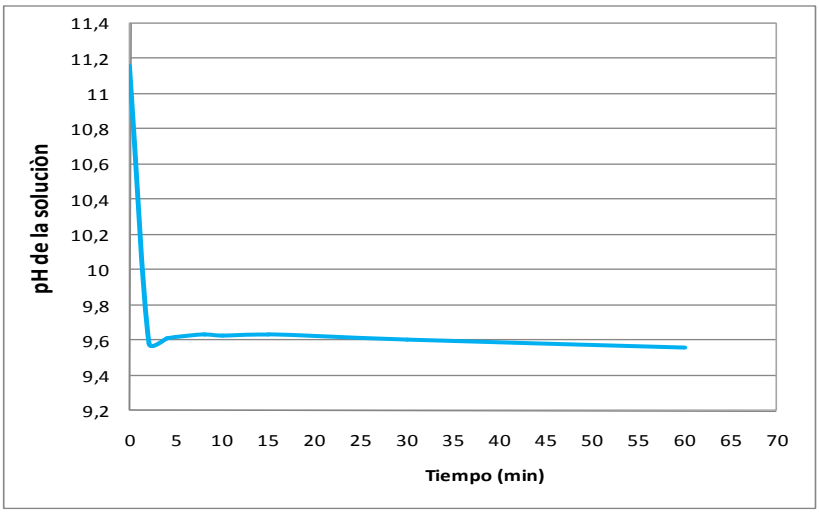
Figura 29. Continuación



Fuente: Los Autores

Al igual que los casos anteriores, el pH presenta una disminución drástica en los primeros minutos del proceso de adsorción (ver Figura 30), manteniéndose constante durante el resto de la prueba.

Figura 30. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de lixiviación



Fuente: Los Autores

4.3.4 Resultados de adsorción de oro en soluciones de descarga y de lixiviación de la planta de cianuración neutralizadas con peróxido de hidrógeno

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de adsorción en soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración de la empresa minera La Providencia, sometidas a un tratamiento previo de neutralización con peróxido de hidrógeno

4.3.4.1 Proceso de neutralización de las soluciones, con peróxido de hidrogeno: El proceso de neutralización fue realizado de manera similar tanto para las soluciones de descarga como para las soluciones de lixiviación de la planta de cianuración de la mina.

Mientras la solución era agitada, se agregó gota a gota (en el lapso de una hora) peróxido de hidrógeno comercial al 50%, 2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para neutralizar el cianuro libre presente en el volumen a tratar de cada

tipo de solución. Se monitoreó la concentración de cianuro con respecto al tiempo de reacción a los 7, 17, 30, 60, 90, 180 y 210 minutos.

En las Tablas 21 y 22 se muestra la variación del cianuro libre en solución, durante la neutralización para los tiempos de monitoreo descritos anteriormente. La determinación del cianuro libre se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento mostrado en el Anexo B.1

Tabla 21. Neutralización del cianuro en solución de descarga

Medición de CN libre		
Muestra/tiempo (min)	**ml de AgNO3 utilizados**	**CN libre (ppm)**
0	3,76	3682,0
7	0,32	312,8
17	0,08	78,2
30	0,04	39,1
60	0,04	39,1

Fuente: Los Autores

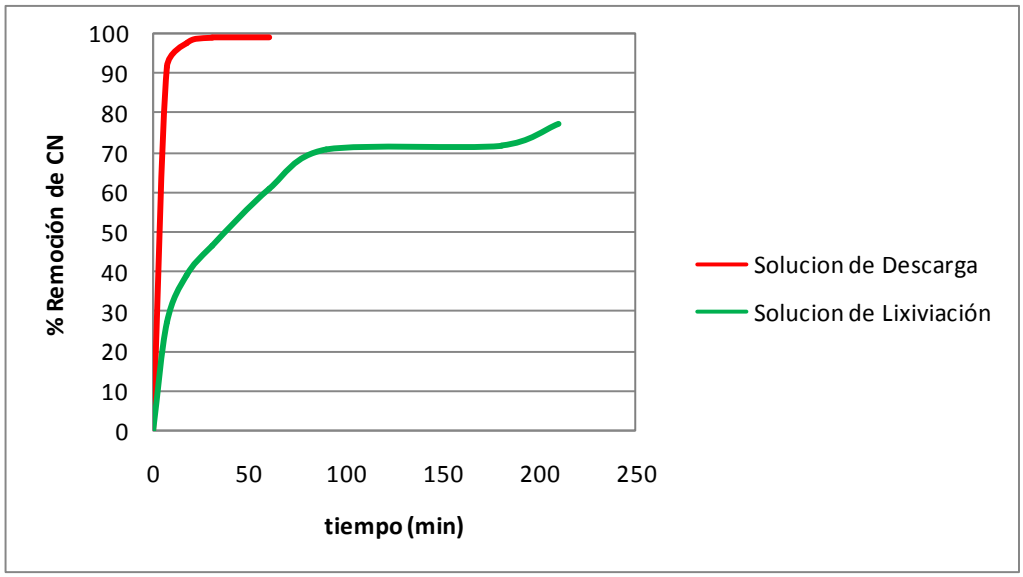
Tabla 22. Neutralización del cianuro libre en solución de lixiviación

Medición de CN libre		
Muestra/tiempo (min)	**ml de AgNO3 utilizados**	**CN libre (ppm)**
0	1,84	1798,8
7	1,34	1310,0
17	1,12	1094,9
30	0,98	958,0
60	0,72	703,9
90	0,54	527,9
180	0,52	508,4
210	0,42	410,6

Fuente: Los Autores

La Figura 31 ilustra la neutralización del cianuro libre en soluciones de descarga y lixiviación de la planta de cianuración de la mina, con base a los datos reportados en las tablas 21 y 22.

Figura 31. Curva de neutralización de cianuro libre en soluciones de lixiviación y descarga de la mina



Fuente: Los Autores

En la Figura 31 se observa que para la solución de descarga, cuando han transcurrido 30 minutos después de haber agregado el peróxido de hidrógeno, ya se ha neutralizado el 99 % del CN^- presente en solución. En cambio para la solución de lixiviación, cuando han transcurrido 210 minutos solo se ha neutralizado un 77% del cianuro libre, indicando que la reacción de neutralización es más lenta y que requiere más tiempo o un exceso de peróxido para neutralizar completamente el CN^-. Los motivos pueden radicar en la agitación a la que fue sometida la solución de lixiviación durante la neutralización ya que la agitación favorece la descomposición del peróxido (evolución de oxigeno y formación de agua) según la reacción (11) y a su vez, este comportamiento disminuye la velocidad de la reacción de neutralización (3).

La solución de descarga obtenida después de neutralización tomó inicialmente un color ámbar generado por la formación de óxido cúprico (Cu_2O). A medida que el oxido precipita y la solución se aclara, el precipitado en el fondo (Cu_2O) cambia a un color verde, como se observo en la Figura 32 a y b. Este cambio de color se debe a la oxidación del Cu^{+} del óxido cúprico a Cu^{++} del hidróxido de cobre ($Cu(OH)_2$). Lo observado anteriormente indica que estas soluciones de la planta de cianuración contienen importantes cantidades de iones Cu^{++}, convenientes para la neutralización del cianuro con peróxido de hidrógeno debido a su acción catalítica [18].

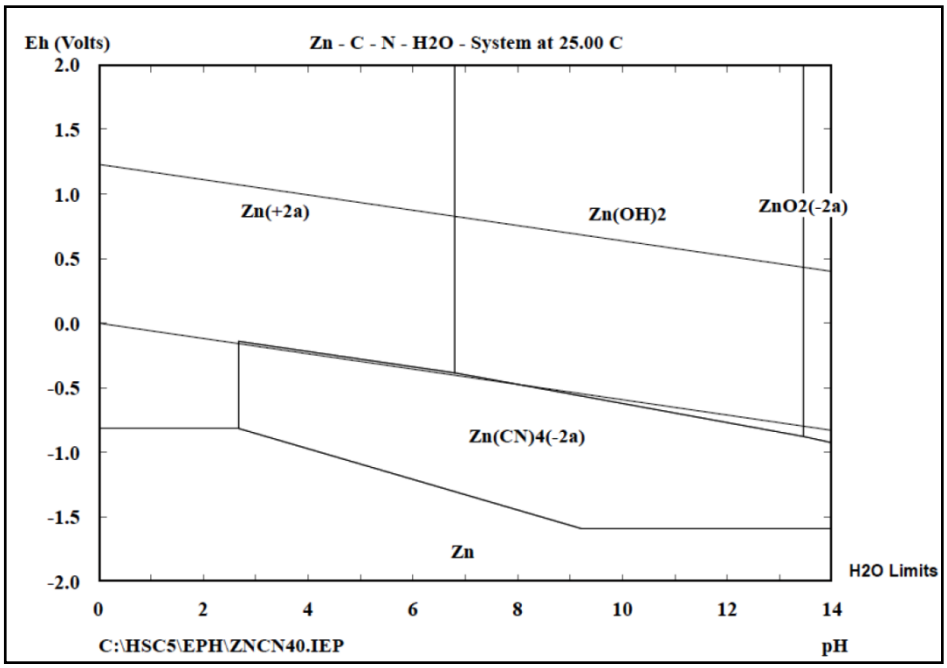
Para el caso de las soluciones de lixiviación después de neutralizadas, presentaron un cambio de transparente (incoloro) a un color blancuzco de acuerdo con la Figura 32 c. Este color se debe a la precipitación del cinc en forma de $Zn(OH)_2$, lo cual se sustenta mediante el diagrama de Pourbaix de la Figura 33 en el cual al aumentar el potencial de oxígeno, el hidróxido de cinc se vuelve más estable. Al cabo de unos 50 minutos se empieza a aclarar la solución y al igual que en las soluciones de descarte, aparece un precipitado de color verde indicando la presencia de hidróxidos de cobre (Figura 32 a y b).

Con el fin de determinar el origen del precipitado y determinar los porcentajes de remoción de las distintas especies en solución, se filtraron 30 ml de cada tipo de solución (descarga y lixiviación) y por medio de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica se determinó el contenido de Au, Ag, Fe, Cu y Zn. Los valores resultantes se compararon con los datos de la Tabla 5 y la diferencia obtenida entre estas concentraciones se considera como el porcentaje de remoción (en forma de precipitado de acuerdo a la reacción (4) y probablemente (6)) que resulta de neutralizar las soluciones con peróxido.

Figura 32. Cambios visibles en la coloración de las soluciones de la planta de cianuración después de neutralizar

Fuente: Los Autores

Figura 33. Diagrama Eh-pH para el sistema de Zn, CN- y H2O [18]



En las Tablas 23 y 24, a manera de resumen, se muestran los niveles de neutralización de cianuro libre, cianuro total y remoción de metales presentes en las soluciones de descarga y lixiviación respectivamente.

Tabla 23. Niveles de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de descarga, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2

Soluciones de descarga			
Parámetros	**[ ] inicial (ppm)**	**[ ] final (ppm)**	**% Remoción**
CN total	4692	56.7	98,79
CN libre	3682	39,1	98,94
Au	3,5	3,3	5,71
Ag	8,3	6,8	18,07
Fe	85,1	0,937	98,90
Cu	157,2	22,06	85,97
Zn	2214,5	11,81	99,47

Fuente: Los Autores

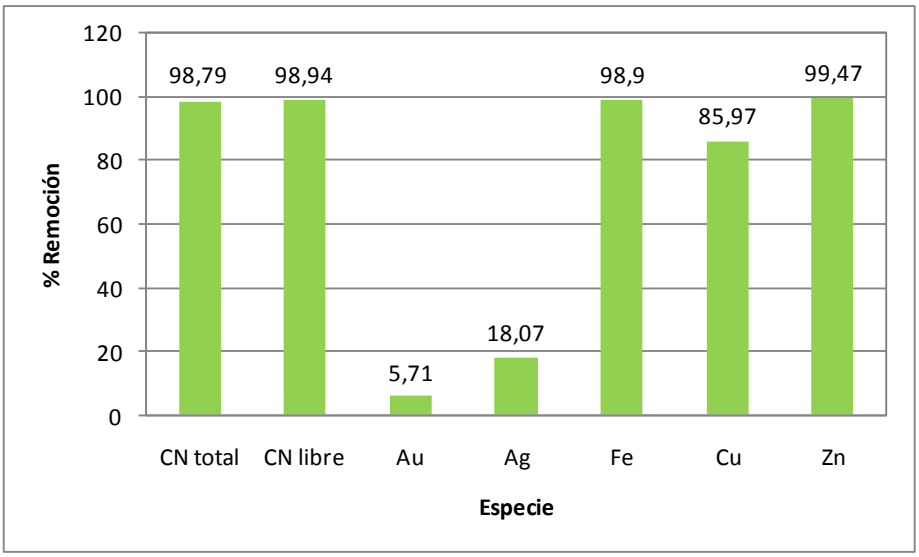
Tabla 24. Niveles de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de lixiviación, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2

Soluciones de lixiviación			
Parámetros	**[ ] inicial (ppm)**	**[ ] final (ppm)**	**% Remoción**
CN total	3853	425.4	88,96
CN libre	1799	410,6	77,18
Au	13,9	13	6,47
Ag	31,4	27,7	11,78
Fe	68,2	40,8	40,18
Cu	142,7	26,5	81,43
Zn	1401,9	12,27	99,13

Fuente: Los Autores

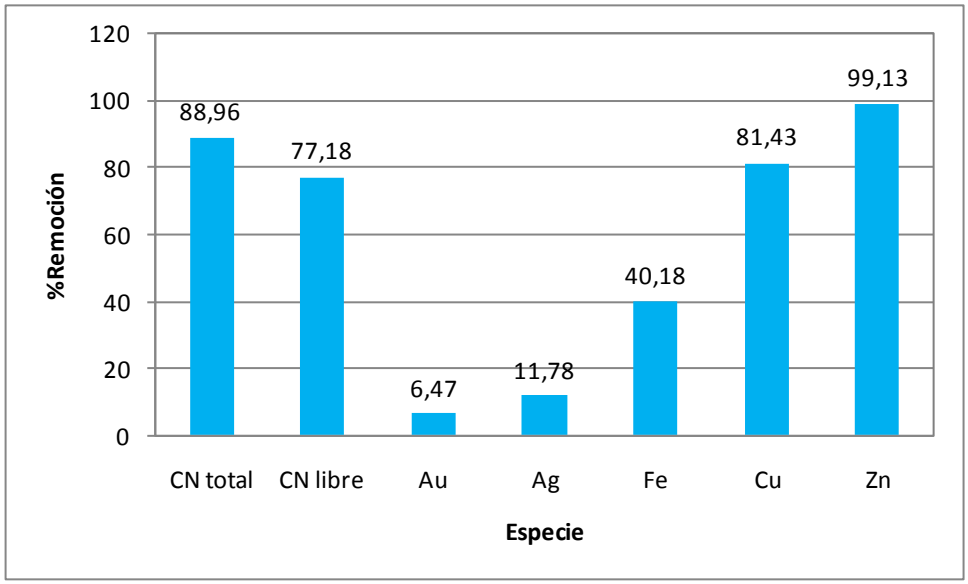
En las Figuras 34 y 35 se presentan los diagramas de barras para los porcentajes de remoción de las distintas especies de las Tablas 23 y 24 respectivamente.

Figura 34. % de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de descarga, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2



Fuente: Los Autores

Figura 35. % de remoción de cianuro total, cianuro libre y especies metálicas presentes en soluciones de lixiviación, empleando una relación de neutralización H2O2/CN- = 2



Fuente: Los Autores

En general, el proceso de neutralizacion de cianuro utilizando peróxido de hidrógeno, no solo remueve el cianuro libre en gran medida, sino que tambien neutraliza los complejos de cianuros con metales como el cinc, cobre, plata y níquel.La neutralizacion de estos complejos generalmente produce la precipitación de los metales en forma de hidroxidos y probablemente la precipitación de ferrocianuros de cobre de acuerdo a la ecuación (6) [18].

En la Tabla 23 se puede observar que el oro y la plata no son removidos fácillmente durante la neutralización con peróxido según la reacción (4). Por el contrario estos son neutralizados en menor proporción que el hierro, cobre y cinc y por tanto permanecen en solución. La remoción casi completa del hierro indica la posibilidad que este haya precipitado probablemente, como ferrocianuro de cobre, el cual es un complejo sólido que precipita en el fondo del recipiente (ver reacción (6)). Por su parte el cobre al cumplir una función catalizadora de la reacción de

neutralización, inicialmente precipita en forma de óxido cúprico (Cu_2O) el cual le da inicialmente una coloración ámbar a la solución. Esta capa de óxido se forma en el fondo del recipiente tomándole 5 a 7 horas en desaparecer, despues de las cuales se obtiene una solucion clara de color verde que indica la presencia de iones Cu^{++}. Este cambio de color se debe a la oxidación del Cu^{+} a Cu^{++} del hidróxido de cobre. Las observaciones anteriores se fundamentan en las siguientes reacciones, según el proceso de neutralización descrito por Delgado y Ortiz [18]:

$$2Cu(CN)_3^{-2} + 7H_2O_2 + 2OH^- \leftrightarrow 2Cu(OH)_2 + 6CNO^- + 6H_2O \quad (12)$$

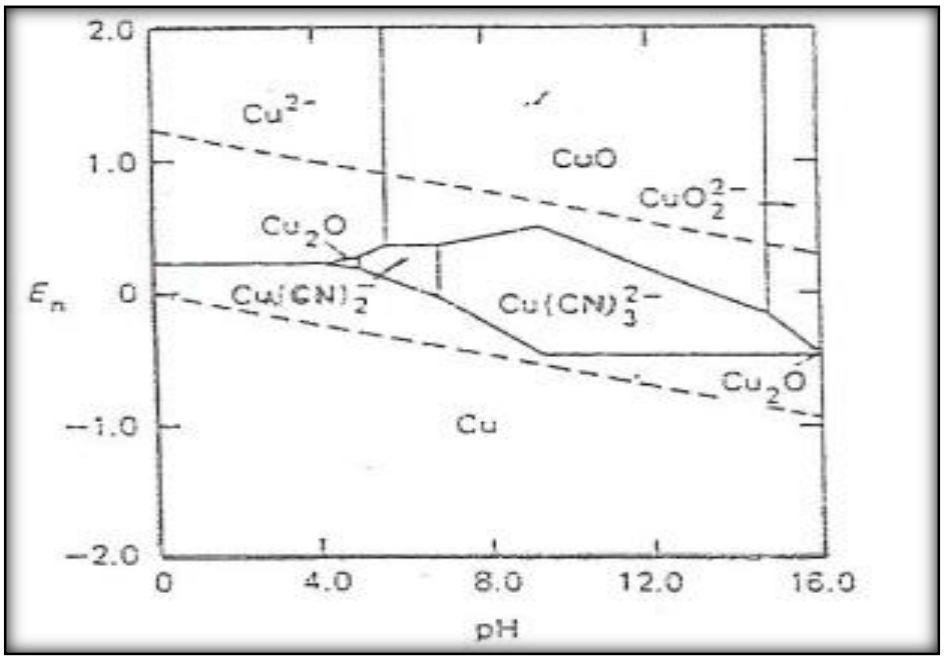
$$\mathrm{Cu(OH)_2} \leftrightarrow \mathrm{Cu^{++}} + \mathrm{2OH^-} \quad (13)$$

$$Cu_2O + H_2O_2 + H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 \quad (14)$$

Como se menciona anteriormente, la presencia de iones Cu^{++} pueden catalizar dos etapas distintas en el proceso de nuetralización. La primera tiene lugar al inicio del proceso y consiste en la reaccion de neutralización de cianuro libre con H_2O_2de acuerdo a la reacción (12). En esta reacción se consume OH^-, pero como el hidróxido es una fase inestable, se disocia y se liberan OH^- como lo muesta la ecuación (13) y como resultado el cobre se acompleja nuevamente con cianuro libre.

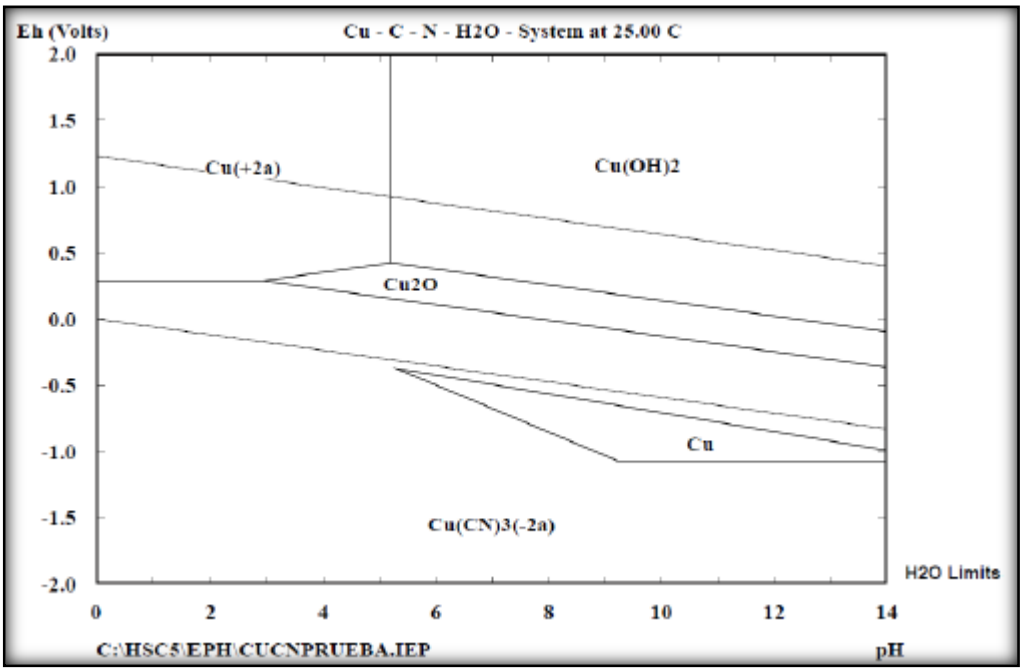
La segunda tiene lugar al final del proceso cuando ya se ha neutralizado la mayor parte del CN^- y consiste en la reacción directa del peróxido de hidrógeno con los iones (Cu^{+1}) dando lugar a la reacción (14).Esta reacción expresa la formación del hidróxido de cobre $Cu(OH)_2$ a partir del peróxido de hidrógeno, óxido cúprico y agua. En el diagrama de Pourbaix de la Figura 36 se observa la estabilidad del complejo cianuro-cobre ($Cu(CN)_3^{2-}$) en el rango de pH de 8 a 13 en soluciones cianuradas antes de neutralizacióny en el diagrama de Pourbaix de la Figura 37se observa que a mayor potencial de oxígeno, se hace mas estable la formación de hidróxido de cobre [18]

Figura 36. Diagrama Eh-pH para el sistema de Cu, CN- y H2O-especies de cobre



Fuente: MARSDEN John, HOUSE Iain (1993). *The chemistry of gold extraction*.Ed. Ellis HorwoodLimited. p 279.

Figura 37. Diagrama Eh-pH para el sistema de Cu, CN- y H2O-especies de cobre [18]



Por otra parte, en la Tabla 24 se puede ver que la solución de lixiviación al ser neutralizada exhibe un comportamiento similar a las soluciones de descarga neutralizadas con peróxido. El oro yla plata son removidos a un menor nivel que el hierro, cobre y cinc. La diferencia con respecto a la Tabla 23 está en el hecho de que permanece en solución una importante cantidad de hierro, lo cual puede dar origen a efectos interferentes de este elemento sobre la adsorción de oro.

4.3.4.2 Adsorción en soluciones de descarganeutralizadas con peróxido de hidrógeno: Teniendo en cuenta la concentración final de cada especie, que permanece en la solución de descarga después de la neutralización (ver Tabla 23), se registró la variación del pH durante la adsorción y el porcentaje de adsorción sobre carbón activado para las especies metálicas que aún quedan complejadas en la solución neutralizada con respecto al tiempo.

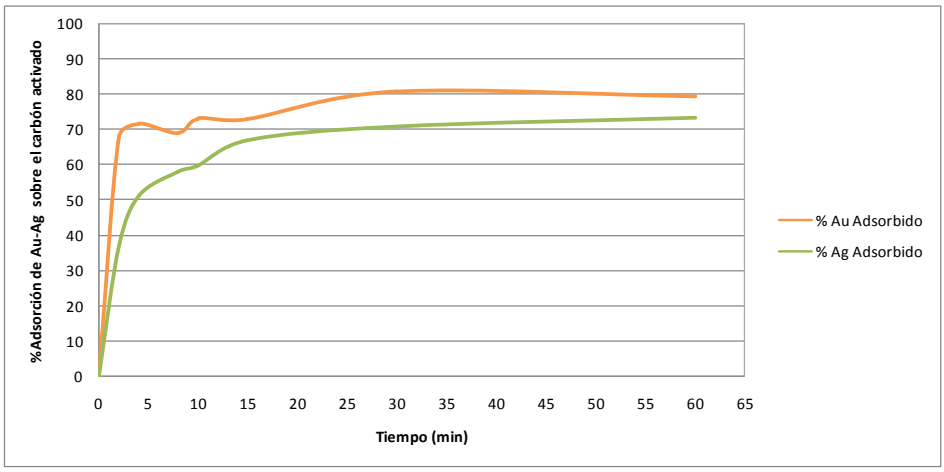
Tabla 25. Resultados de adsorción sobre carbón activado y comportamiento del pH de la solución respecto al tiempoen soluciones de descarga neutralizadas

Muestra/tiempo (min)	pH de la solución	% Metal adsorbido sobre carbón				
		Au	Ag	Fe	Cu	Zn
0	10,56	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	8,88	67,9	37,03	41,29	8,02	7,7
4	8,91	71,7	51,27	35,85	19,93	12,6
8	8,98	69,1	58,06	48,41	20,98	19,4
10	8,96	73,1	59,71	59,39	29,34	24,6
15	8,97	72,9	67,13	61,30	36,30	31,6
30	8,90	80,8	71,01	62,60	43,48	37,9
60	8,91	79,5	73,23	64,41	49,18	44,2

Fuente: Los Autores

Con base en los resultados de la Tabla 25, seelaboraron las curvas de adsorción sobre el carbón activado para cada especie con respecto al tiempo y del comportamiento del pH de la solución durante la adsorción con respecto al tiempo, que se presentan en las Figuras 38 a 40.

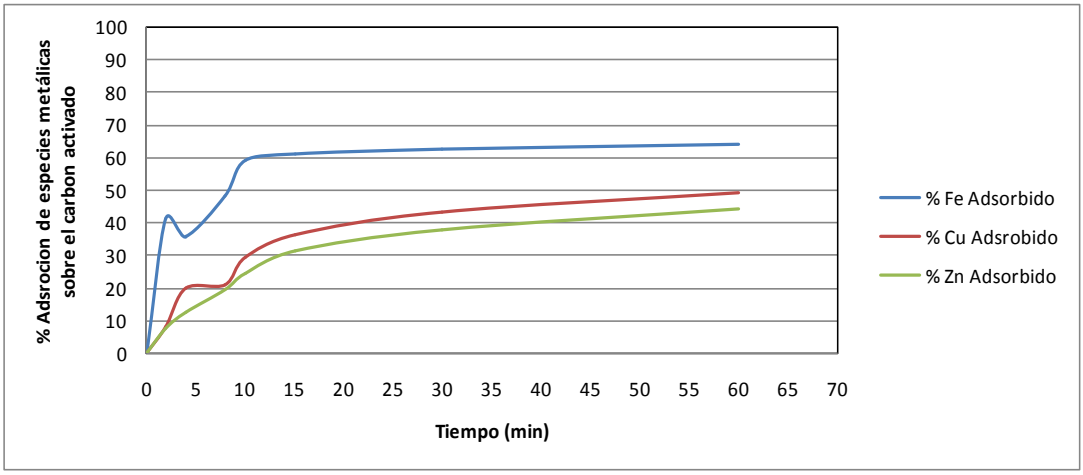
Figura 38. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de descarga neutralizadas



Fuente: Los Autores

En la Figura 38 se puede observar que el proceso de neutralización del cianuro utilizado, y la correspondiente precipitación de otros elementos como Fe, Cu y Zn, favorece la adsorción del oro y plata con respecto a los porcentajes alcanzados según la Figura 22. La disminución en las concentraciones de cianuro libre desde los 3682 ppm hasta los 39 ppm generó un efecto positivo ya que los porcentajes de adsorción de oro y planta aumentaron desde un valor aproximado de 60% (según la Figura 22) hasta valores de 80% para oro y 70% para plata.

Figura 39. Porcentaje de Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de descarga neutralizadas



Fuente: Los Autores

Ahora, según la Figura 39, es evidente el gran incremento en el porcentaje de adsorción del hierro (60%) como resultado de la neutralización con peróxido de hidrógeno. De acuerdo con las ecuaciones (4) y (6), durante la neutralización se remueve una cantidad de los distintos metales acomplejados presentes en solución.

Los compuestos de cianuro ferroso, por ser complejos fuertes, probablemente se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble ($Cu_2Fe(CN)_6$) representado por la reacción (6) [19]. Según la Tabla 23, con la neutralización se removió un 98% del hierro presente, pero un hecho importante es que a pesar de que queda muy poco cianuro ferroso en solución, los datos de adsorción demuestran que se adsorbió sobre el carbón un 65 % de esta cantidad remanente.

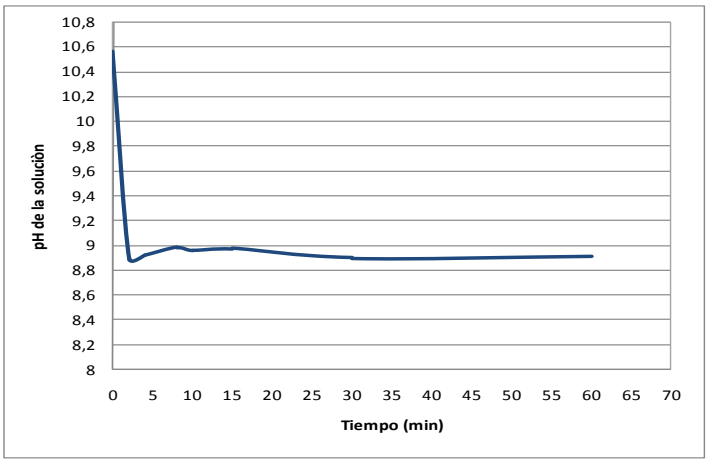
Para el cobre en la Figura 39 se presenta un perceptible aumento en su porcentaje de adsorción (cercano al 50%) en comparación con la Figura 23. Por su parte el cinc reporta un decrecimiento en su porcentaje de adsorción (cercano al 45%) en

contraste con la misma figura. Estas variaciones están relacionadas seguramente con la neutralización del cianuro libre. El cobre en solución forma un complejo débil con el cianuro, el cual durante la neutralización con peróxido puede ser degradado y removido más fácilmente, disminuyendo su concentración en la solución y por consiguiente su capacidad de adsorción con respecto al hierro. De igual manera el cinc durante la neutralización precipita como un hidróxido debido al color blancuzco que toma la solución [18] como se puede observar en la Figura 32c. Se observa además que el cobre y el cinc presentan una cinética de adsorción más lenta para soluciones neutralizadas que sin neutralizar, como se deduce de su pendiente relativa, en comparación con la Figura 23.

En la Figura 40 se puede ver que durante los primeros 5 minutos, decrece rápidamente el pH, situación que coincide con un incremento efectivo de la adsorción. Posteriormente, se presenta estabilidad en el pH, disminuyendo a valores por debajo de 9, algo no deseable en el proceso ya que el cianuro libre que predomina a estas condiciones es el HCN (ver Figura 2), que es un gas tóxico, de rápida evaporación y puede generar envenenamiento por inhalación. Sin embargo, esto ocurrió en este caso cuando ya se había neutralizado 98,8% del CN^- .

A este respecto, es entonces recomendable empezar el proceso de neutralización con un pH alto, para que no exista el riesgo de formación de HCN por disminución excesiva y súbita del pH.

Figura 40.Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de descarga neutralizadas



Fuente: Los Autores

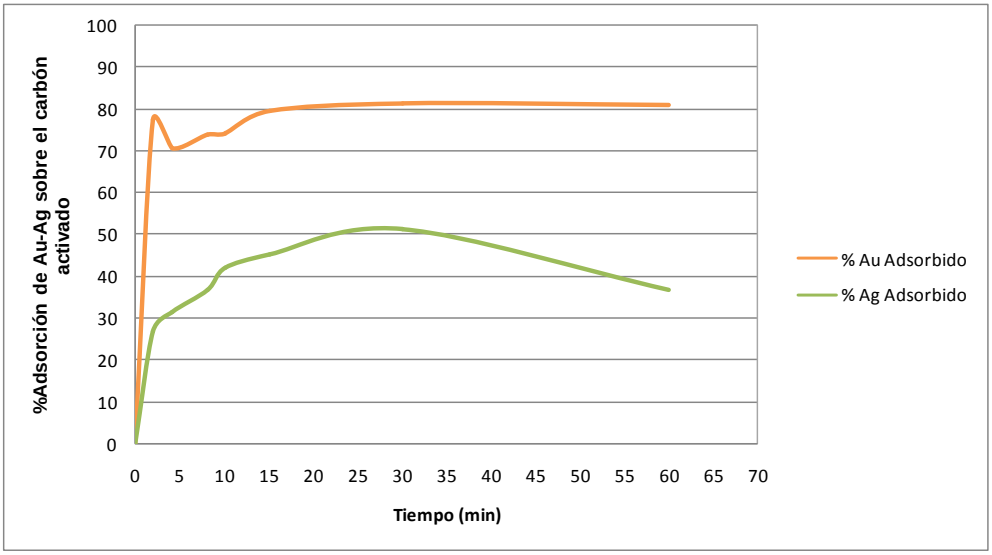
4.3.4.3 Adsorción en soluciones de lixiviación neutralizadas con peróxido de hidrógeno: En la Tabla 26 se presentan los valores de variación del pH durante la adsorción y el porcentaje de adsorción para las especies metálicas sobre el carbón activado respecto al tiempo, que permanecen acomplejadas en la solución de lixiviación después de haber sido neutralizada.

Tabla 26. Resultados del porcentaje de adsorción sobre carbón activado y comportamiento del pH de la solución respecto al tiempoen soluciones de lixiviación

Muestra/tiempo (min)	pH de la solución	% Metal adsorbido sobre carbón activado				
		Au	Ag	Fe	Cu	Zn
0	11,56	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	9,62	77,5	26,86	24,81	2,28	8,5
4	9,64	70,8	31,52	28,21	6,70	14,2
8	9,78	73,9	36,71	57,29	15,29	21,9
10	9,77	74,2	42,09	54,41	21,71	29,2
15	9,76	79,5	45,15	62,83	19,57	32,8
30	9,78	81,5	51,30	66,92	25,36	36,9
60	9,75	81,1	36,86	66,28	37,51	43,3

Fuente: Los Autores

Figura 41. Porcentaje de Adsorción de Au-Ag sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación neutralizadas



Fuente: Los Autores

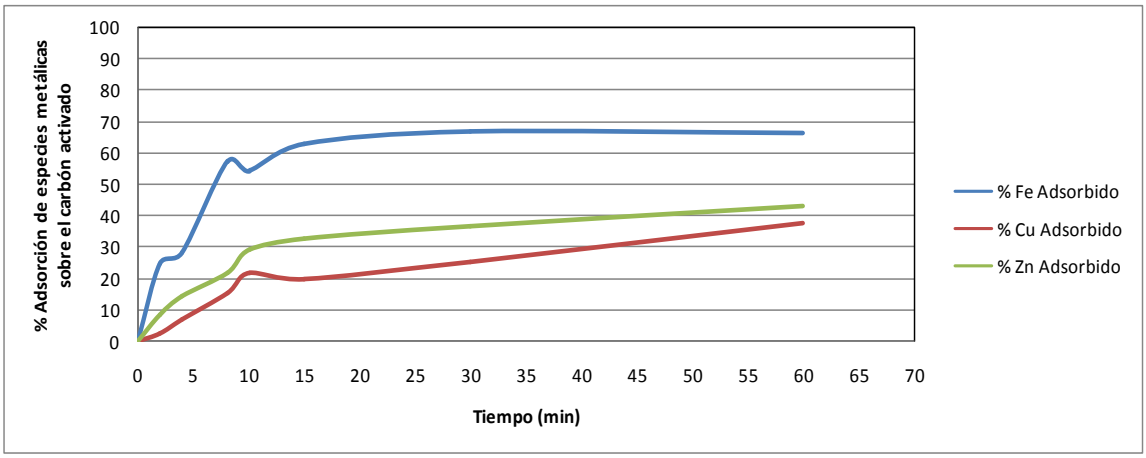
Como se puede ver en la Figura 41 se conserva la gran brecha entre el porcentaje de adsorción de oro y plata observado antes en la soluciones sin neutralizar (Figura 26). La neutralización del cianuro libre en solución, favorece en general el comportamiento en la adsorción de oro, llegando a un 82 % en los primeros 15 minutos y presentando una adsorción mucho más estable a partir de este tiempo de la prueba. Por su lado la plata, aunque presenta un porcentaje de adsorción similar al alcanzado en la soluciones de lixiviación sin neutralizar hasta un tiempo de 15 minutos, de ahí en adelante se observo una disminución en el porcentaje de adsorción. Esto se puede explicar posiblemente por que disminuye su concentración en la solución, dando lugar a una posible desorción del compuesto ya adsorbido.

Aunque la neutralización con peróxido no aumentaen forma significativa la adsorción de oro en las soluciones de lixiviación, es evidente que la neutralización previa al proceso de adsorción permite que se logren altos niveles de adsorción

cercanos al 80%, en un tiempo menor que en el caso de soluciones de lixiviación sin este tratamiento.

El oro demuestra un aumento en su porcentaje de adsorción debido a que su concentración, a diferencia de los demás metales, no es reducida en gran medida durante la neutralización con peróxido. Este comportamiento ratifica una vez más que el aurocianuro [$Au(Cn)_2^-$] es el complejo más estable entre los compuestos metálicos y que, al estar en una concentración alta en solución, su adsorción se ve favorecida.

Figura 42. Adsorción de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) sobre el carbón activado en soluciones de lixiviación neutralizadas con peróxido de hidrógeno.

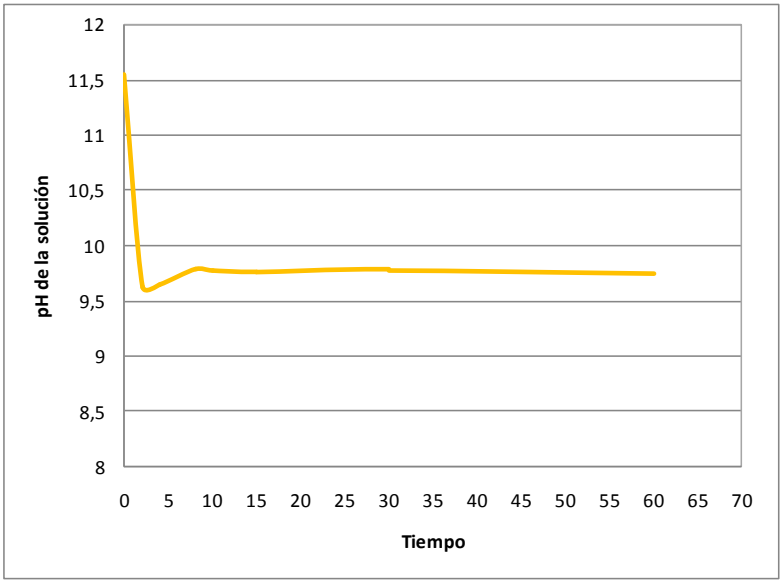


Fuente: Los Autores

En la Figura 42 se observa una gran estabilidad en el porcentaje de adsorción de hierro, Cercano al 70%, hacia el final de la prueba (30 hasta 60 minutos). Este comportamiento en gran parte es sustentado, al igual que en la Figura 36, por una escasa presencia de CN^- libre en solución y por la gran estabilidad de este complejo de Fe y cianuro.

Por otra parte, y de manera similar a las soluciones de lixiviación sin neutralización (ver Figura 27), el cobre y el cinc presentan un comportamiento de adsorción continuo, aunque se sugiere la existencia de un mecanismo de adsorción más lento ya que los niveles de adsorción alcanzados en las soluciones de lixiviación sin neutralizar (ver Figura 27) que son del 40% aproximadamente, solo se logran en las soluciones neutralizadas después de 60 minutos. Esto puede corresponder a un efecto de la menor concentración de cobre y zinc en las soluciones neutralizadas (debido a que parte de estos metales se precipita durante este tratamiento de neutralización de cianuro).

Figura 43. Variación del pH respecto al tiempo para soluciones de lixiviación neutralizadas



Fuente: Los Autores

La variación del pH en la Figura 43 demuestra una vez más la disminución del pH durante los primeros tiempos como el resultado del incremento de la cinética del proceso de adsorción en este intervalo. El pH disminuye y se mantiene estable pero a valores alejados de 9.2, por tanto no hay formación de HCN.

4.4 VARIACION DEL CIANURO DURANTE LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN

4.4.1 Determinación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones sintéticas

En las Tabla 27 y 28 se registraron los valores para la variación del cianuro libre para las pruebas tipo 4 y tipo 5respectivamente.

Tabla 27. Variación del cianuro libre durante la adsorción para solución sintética (baja [Au])

Medición de CN^-		
Muestra/tiempo	**ml de AgNO3 utilizados**	**CN libre (ppm)**
0	4,07	3986,6
4	2,94	2874,144
30	2,96	2893,696
60	3,12	3050,112

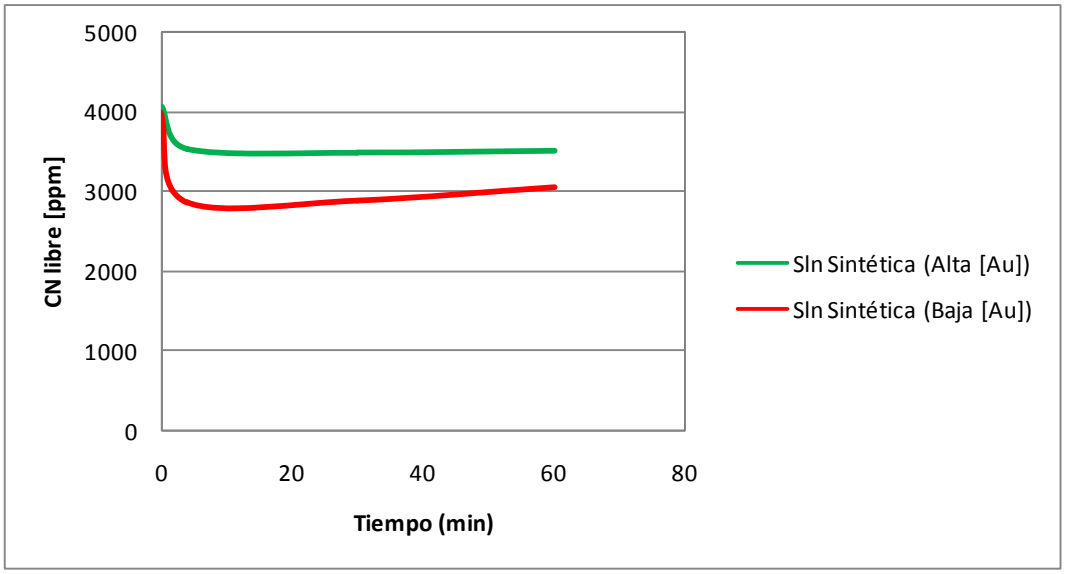
Fuente: Los Autores

Tabla 28. Variación del cianuro libre durante la adsorción para solución sintética (alta [Au])

Medición de CN^-		
Muestra/tiempo	**ml de AgNO3 utilizados**	**CN libre (ppm)**
0	4,14	4057
4	3,62	3538,912
30	3,57	3490,032
60	3,6	3519,36

Fuente: Los Autores

Figura 44. Variación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones sintéticas



Fuente: Los Autores

En la Figura 44 se puede ver que durante los primeros 5 minutos decrece el cianuro libre presente en cada uno de los tipos de solucione sintéticas. Lo anterior puede explicarse, debido a que probablemente, puede participar en la adsorción sobre el carbón. Posteriormente se presenta estabilidad en la concentración del cianuro libre para ambas soluciones.En la solución sintética baja en oro la disminución del cianuro libre durante la adsorción es del 25 % y en la solución sintética alta en oro es del 13%. Esta disminución en el cianuro libre puede estar explicadapor una posible adsorción de este ion (CN^-) sobre el carbón activado. De ser cierta la interferencia del ion CN^- sobre la adsorción de oro, una alta concentración de oro presente en la solución disminuiría la tendencia de este ión de adsorberse teniendo en cuenta que el carbón adsorbe preferencialmenteel aurocianuro. A demás, una vez la concentración del aurocianuro sea lo suficientemente baja, podría presentarse la adsorción del cianuro y la correspondiente disminución del cianuro libre en la solución.

4.4.2 Determinación del cianuro libre durante adsorción en soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración de la mina.

En las Tablas 29 y 30 se registraron los valores para la variación del cianuro libre de las pruebas tipo 6 y tipo 7 respectivamente.

Tabla 29. Variación del cianuro libre durante la adsorción para solución de descarga proveniente de la mina

Medición de CN libre		
Muestra/tiempo	**ml de AgNO3 utilizados**	**CN libre (ppm)**
0	3,76	3682,00
4	2,6	2541,76
30	2,52	2463,55
60	2,38	2326,69

Fuente: Los Autores

Tabla 30. Variación del cianuro libre durante adsorción para solución de lixiviación proveniente de la mina

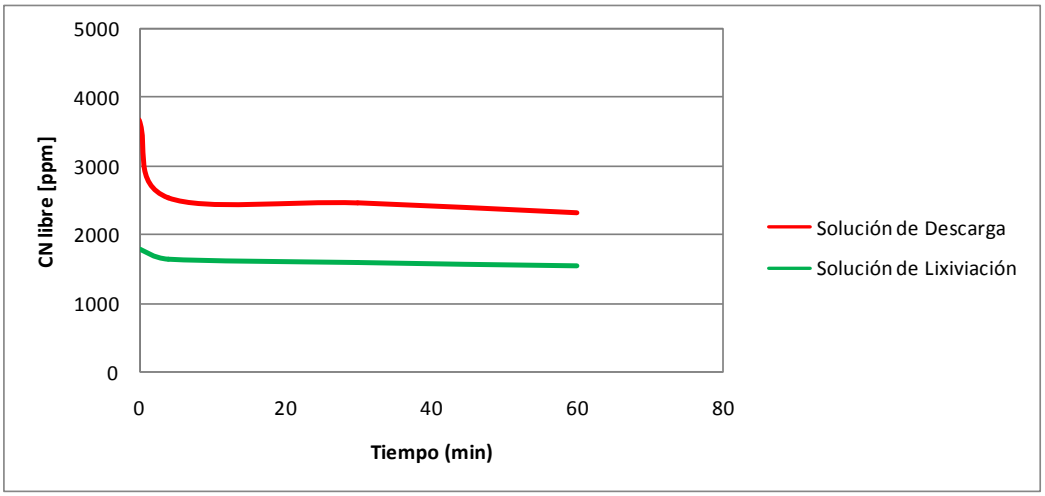
Medición de CN libre		
Muestra/tiempo	**ml de AgNO3 utilizados**	**CN libre (ppm)**
0	1,84	1798,784
4	1,68	1642,368
30	1,62	1583,712
60	1,58	1544,608

Fuente: Los Autores

Estas soluciones industriales contienen una menor cantidad de cianuro libre en solución. Analizando las dos curvas en la Figura 45 se puede interpretar que a los dos tipos de soluciones les toma casi el mismo tiempo en alcanzar una estabilidad en la concentración del cianuro libre en solución.En las soluciones de descarga la disminución del cianuro libre durante la adsorción es del 34% y en las soluciones

de lixiviación es del 13%. Este comportamiento es similar al del cianuro al de las soluciones sintéticas pero puede estar afectado por la presencia de otros iones en solución.

Figura 45. Variación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones de lixiviación y descarga



Fuente: Los Autores

4.4.3 Determinación del cianuro libre durante la adsorción en soluciones de lixiviación y descarga, neutralizadas con peróxido de hidrógeno

De igual manera, las soluciones de lixiviación y descarga neutralizadas fueron usadas para las pruebas de adsorción tipo 8 y 9 (ver Tabla 3) y se midió la variación del cianuro libre (que permanece en solución después de la neutralización, ver Tablas 21 y 22) durante la adsorción, reportándose los resultados en las Tablas 31 y 32.

Tabla 31. Variación del cianuro libre durante la adsorción en solución de descarga

Medición de CN libre		
Muestra/tiempo	**ml de AgNO3 utilizados**	**[CN^-] (ppm)**
0	0,04	39,1
4	0,03	29,328
30	0,02	19,552
60	0,02	19,552

Fuente: Los Autores

Tabla 32. Variación del cianuro libre durante la adsorción en solución de lixiviación

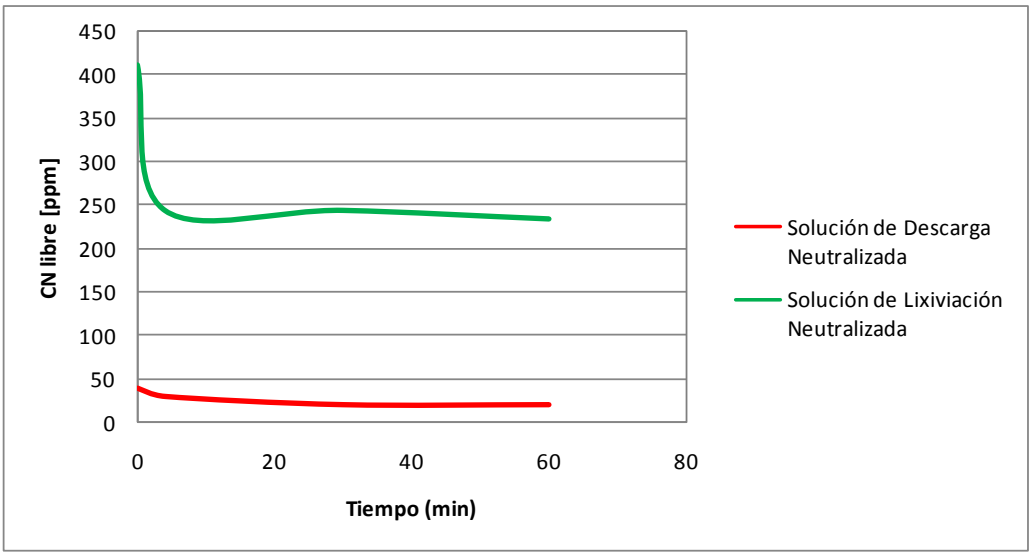
Medición de CN libre		
Muestra/tiempo	**ml de AgNO3 utilizados**	**[CN^-] (ppm)**
0	0,42	410,6
4	0,25	244,4
30	0,25	244,4
60	0,24	234,6

Fuente: Los Autores

En la Figura 46 se presenta la variación del cianuro libre durante las pruebas de adsorción para soluciones de descarga y lixiviación después de ser neutralizadas de acuerdo a los datos de las Tablas 31 y 32. De esta figura se puede observar que aunque el cianuro fue neutralizado casi completamente en la solución de descarga y a valores bastante significativos en la solución de lixiviación, durante el proceso de adsorción de ambas soluciones se presentó un decrecimiento en la concentración inicial en los primeros momentos de la adsorción. La disminución del cianuro libre durante la adsorción es del 50% y 43% para soluciones de descarga y lixiviación respectivamente.

Esto sugiere de nuevo, aunque en menor proporción, que el CN^- puede ser adsorbido por el carbón activado, pero debido a que a su concentración es relativamente baja, no interfiere de manera significativa sobre el porcentaje de adsorción de oro y plata tal como se refleja en las Figuras 37 y 40 que presentan un elevado porcentaje de adsorción, especialmente de oro.

Figura 46. Variación del cianuro libre durante adsorción para soluciones de lixiviación y descarga neutralizadas con peróxido de hidrógeno



Fuente: Los Autores

De los resultados mostrados en las Figuras 44, 45, 46 y de los resultados del porcentaje de remoción de CN^- (ver Figura 31), son evidentes dos aspectos:

Primero, la adsorción de oro en carbón activado en columna se ve favorecida cuando los niveles de cianuro en solución son bajos. Segundo, ya sea que las soluciones cianuradas se encuentren en su estado original o neutralizadas, durante la adsorción es evidente un decrecimiento de la concentración de cianuro libre en solución. De esta manera, el proceso CIC aplicado a las soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración, puede trabajar con valores de

cianuro libre más bajos que los utilizados por esta empresa. Lo anterior representa ventajas para el desempeño ambiental del proceso operado en las plantas de cianuración en las minas.

Por tanto, una de las ventajas es que al finalizar los ciclos de cianuración los operadores mineros no tendrían necesidad de adicionar más cantidad de cianuro para realizar la captura del oro con el carbón activado, situación contraria a lo que ocurre después de cementación con cinc en viruta. Otra ventaja, es que al efectuar la captura del oro de los complejos cianurados, los mineros podrían reducir por lo menos en un 50 % las concentraciones de cianuro utilizadas en la etapa de disolución del oro (soluciones de lixiviación), disminuyendo de esta manera el impacto ambiental del cianuro y reduciendo los costos de neutralización de las arenas, para efectuar la disposición de las mismas.

4.4.4 Capacidad de carga del carbón activado

La capacidad de carga máxima de oro sobre el carbón activado usado en el proyecto se determinó con base en los datos de adsorción de oro a partir de soluciones sintéticas de concentración de oro similar a la soluciones dela planta de cianuración de la mina. El cálculo se realizó asumiendo un comportamiento de adsorción tipo Freundlich, alcanzando un equilibrio a los 15 minutos de iniciado la prueba.

Para cada prueba se calculó la concentración de equilibrio(C en ppm) y la capacidad de carga en el equilibrio (Q en mg Au / Kg Carbón Activado).

$$Q = kC^n \quad (15)$$

$$\log Q = \log k + n\, logC \quad (16)$$

Los datos obtenidos (ver Tabla 33) se graficaron según la Ecuación de Freundlich (16) linealizada para obtener la recta de la Figura 47.

De la Figura 47 se observa que:

$$n = 1.00$$
$$\log k = 0{,}175$$
$$\therefore k = 1.496 \frac{mg\ Au}{kg\ C.A}$$
$$\therefore \boldsymbol{Q = 1.496 C^{1.00}}$$

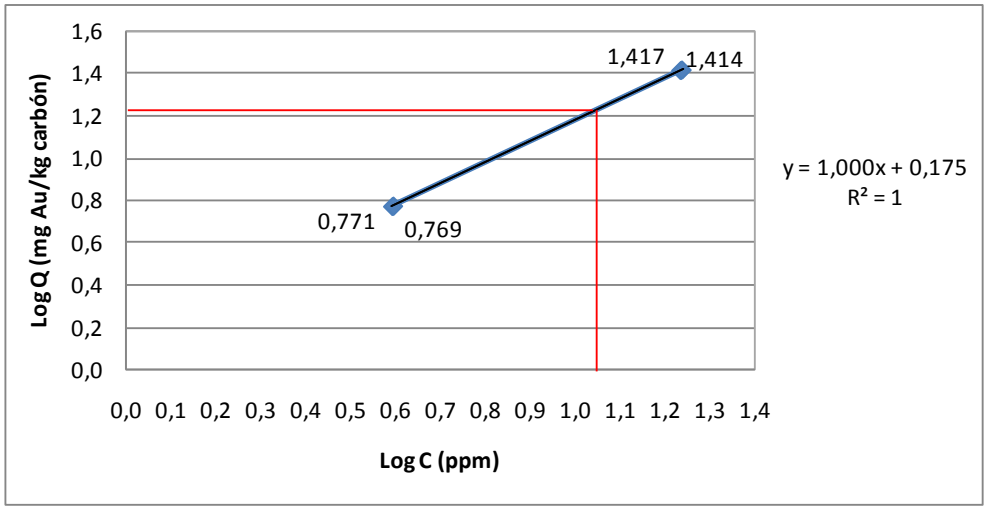
Como se puede observar, los datos se ajustan de manera satisfactoria al modelo de Freundlich.

Tabla 33. Datos utilizados para la determinación de la isoterma de cargado.

Soluciones Sintéticas/Pruebas	[Au] inicial (ppm)	% Adsorción en el equilibrio-15 min	C (ppm)	Q (mg Au/kg C.A)	Log C	Log Q
Tipo 4-Descarga	5,3	73,9	3,916	5,87	0,593	0,769
	5,3	74,4	3,934	5,9	0,595	0,771
Tipo 5-Lixiviación	18,9	91,6	17,312	25,967	1,238	1,414
	18,9	92,2	17,425	26,129	1,241	1,417

Fuente: Los Autores

Figura 47. Determinación de la capacidad máxima de carga de oro sobre el carbón activado.



Fuente: Los Autores

Teniendo en cuenta los resultados de las pruebas de adsorción de oro con soluciones provenientes de la mina, se encuentra que después de 15 minutos, partiendo de soluciones de lixiviación con una concentración en el equilibrio C_e de 11, 29 ppm, la carga máxima del carbón activado es de 15,47 mg Au / kg de carbón aproximadamente. Este valor es bastante cercano al que se obtiene de la recta de la Figura 47 para esa concentración de equilibrio, que es de 16,60 mg Au/ kg de carbón. El valor obtenido a partir de las soluciones de la planta de cianuración de la mina es menor, ya que se espera que exista interferencia de otros iones sobre la adsorción de oro. Los resultados obtenidos del cargado de oro sobre el carbón no predicen si el método es viable para las condiciones actuales de la mina. Su aplicabilidad estará determinada por pruebas a escala piloto que logren especificar el comportamiento a escala industrial.

4.5 ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DE ORO EN CARBÓN CARGADO POR ENSAYO AL FUEGO

Con el fin de establecer el grado en el cual los resultados del porcentaje de adsorción de los elementos sobre el carbón activado medidos por absorción atómica en la solución final fueron coherentes, se llevó a cabo el análisis de Au, Ag, Fe, Cu y Zn en el residuo de carbón activado. Los dos primeros se determinaron mediante ensayo al fuego del carbón activado, una vez cargado, y los elementos Cu, Zn y Fe se cuantificaron por análisis químico de las cenizas del carbón disueltas con una solución de HCl 1N.

A continuación se presentan los resultados obtenidos luego de realizar el ensayo al fuego (ver Anexo B.3) a una muestra representativa de 30g del carbón cargado en cada ensayo. En la Tabla 34 se muestranlos valores de la cantidad de oro en miligramos para cada ensayo al fuego, junto con el resultado de oro en miligramos obtenido por análisis de la solución final.

Tabla 34. Análisis de oro presente en el carbón después del proceso de adsorción.

Prueba o tipo de solución	Peso de Au inicial en solución, mg	Peso de Au adsorbido en carbón en t = 60 min, mg	Peso de Au adsorbido, mg (Ensayo al Fuego)	Diferencia (%)
solución sintética de descarga (baja [Au])	2,44	1,84	1,65	8%
solución sintética de Lixiviación (alta [Au])	8,778	8,04	7,44	7%
soluciones de descarga	1,61	0,98	0,87	7%
soluciones de	6,488	5,42	4,96	7%

Prueba o tipo de solución	Peso de Au inicial en solución, mg	Peso de Au adsorbido en carbón en t = 60 min, mg	Peso de Au adsorbido, mg (Ensayo al Fuego)	Diferencia (%)
lixiviación				
soluciones de descarganeutralizadas con peróxido de hidrogeno(H_2O_2)	1,496	1,19	1,06	8%
soluciones de lixiviación neutralizadas con peróxido de hidrogeno (H_2O_2)	5,887	4,77	4,44	6%

Fuente: Los Autores

Los resultados obtenidos a partir del ensayo al fuego presentan una diferencia de un 6 a 8% menos con respecto a los valores obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica aplicada a la solución. Por lo tanto, se puede considerar que existe coherencia entre los resultados, teniendo en cuenta que el ensayo al fuego representa una técnica poco estandarizada, cuyos resultados pueden ser altamente variables.

A nivel de planta el método más apto para la utilización por parte de los mineros seria el ensayo al fuego. Los resultados proporcionados por este ensayo serían similares a los obtenidos por la técnica de absorción atómica recuperándose el 80% del oro disuelto en soluciones de descarga, lixiviación y neutralizadas.

4.6 ENSAYOS PARA LA DETERMINACION DE HIERRO, COBRE Y CINC EN EL CARBÓN ACTIVADO POR DISOLUCIÓN DE CENIZAS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

La realización de estos ensayos en la determinación de la cantidad de las especies metálicas (Fe, Cu, Zn) cargadas en el carbón surge como alternativa para identificar cuál de estos elementos puede estarse adsorbiendo de manera significativa sobre el carbón, corroborando los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción.

Este análisis se realizó solo para soluciones de descarga y de lixiviación de la planta de cianuración de la mina. También se determinó el contenido de hierro en el carbón activado, para determinar si este poseía una cantidad inherente de hierro proveniente del carbón original.

Luego de la disolución de las cenizas en presencia de HCl 1N y lavado con agua destilada (ver Anexo B.4), se midió la concentración de Fe, Cu y Zn mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los valores obtenidos se comparan con los valores después de adsorción de Fe, Cu y Zn sobre él carbón activado para el tiempo de 60 minutos de las pruebas tipo 6 y tipo 7.

En la Tabla 35 se presentan los resultados del ensayo de disolución de cenizas para una muestra de carbón activado, empleado para la adsorción de oro y plata a partir de soluciones de descarga y soluciones de lixiviación.

El análisis mostró la presencia de 30,9 y 37,4 ppm de Fe (que corresponden a 36,3% y 54,83% respectivamente) en el carbón activado después de la adsorción. Teniendo en cuenta que el carbón original contenía tan solo 0,624 ppm de Fe (0,8%), se evidencia que existe una adsorción significante de hierro sobre el carbón y que, en concordancia con las observaciones en las pruebas de

adsorción, este metal es un interferente importante en el proceso de oro y plata a partir de este tipo de soluciones.

En el mismo análisis, no se encontró cobre en la disolución de cenizas del carbón en HCl. Esto puede estar explicado probablemente, debido a que la concentración de Cu presente en las cenizas del carbón es muy baja y el equipo de espectrofotometría de absorción atómica no es sensible a estos valores tan bajos.

En cuanto al Zn se encontraron valores 119,9 y 97,3 ppm (que corresponden a 5,41% y 6,94% respectivamente) en el carbón activado después de la adsorción demostrando que existe una adsorción pero que no es igual de significante que la del hierro sobre el carbón activado. Estos valores presentan una diferencia apreciable con los valores obtenidos en las pruebas de adsorción, y puede estar sustentado por debido a la química del sistema durante la disolución de las cenizas en donde una cantidad de cinc puede estar en forma de hidróxido, el cual flota sobre la solución y no logra ser muestreado para análisis por absorción atómica.

Tabla 35. Análisis del carbón activado después de las pruebas de adsorción con soluciones de descarga y soluciones de lixiviación.

Especies metálicas	Muestra de carbón	Soluciones de descarga	Soluciones de lixiviación
	[ ] (ppm)	[ ] (ppm)	[ ] (ppm)
Fe	0,624	30,9	37,4
Cu	-	0	0
Zn	-	119,9	97,3

Fuente: Los Autores

4.7 PROPUESTA DE UN POSIBLE ESQUEMA DE RECUPERACIÓN DE ORO CON CARBÓN ACTIVADO APLICABLE A LAS CONDICIONES ACTUALES DE LA MINA

En la Figura 48 se muestra un diagrama en donde se introduce la técnica de adsorción con carbón activado en columna,en el proceso de recuperación actual de la mina La Providencia (ver Anexo C). El proceso de adsorción se aplicaría en una primera etapa (columna de adsorción 1), para las soluciones de lixiviación por agitación que deben ser neutralizadascon el fin de remover cianuro libre y metales pesados. Estas soluciones llevan concentraciones de oro en el orden de 11 a 14 ppm y como resultado esta columna debe ser dimensionada teniendo en cuenta la concentración de oro presente en este tipo de soluciones. La segunda etapa de adsorción (columna de adsorción 2)es aplicada a las soluciones de descarga para recirculación (“solución pobre”)neutralizadas previamente, provenientes del proceso de precipitación en las cajas de cinc, las cuales llevan una concentración de oro en el rango de 2 a 4 ppm.

Teniendo en cuenta que un tanque de neutralización implica costos de construcción y habilitación de nuevos espacios en el circuito de la planta de cianuración, se propone realizar directamente este proceso en el tanque de almacenamiento de solución pobre. Este tanque podría cumplir la función de tratar soluciones de lixiviación y soluciones de descarga por separado o de manera simultánea.

Buscando mantener condiciones de sostenibilidad, las soluciones provenientes de la primera etapa de adsorción se conducen al tanque de solución pobre con el fin de aprovechar el oro que no logro ser adsorbido, a través de una segunda etapa de adsorción en la columna 2 la cual trabaja con bajas concentraciones de oro.Por otra parte, la solución después de adsorción en la etapa 2 (se considera que lleva una concentración muy baja de oro) puede ser conducida al tanque de lixiviación

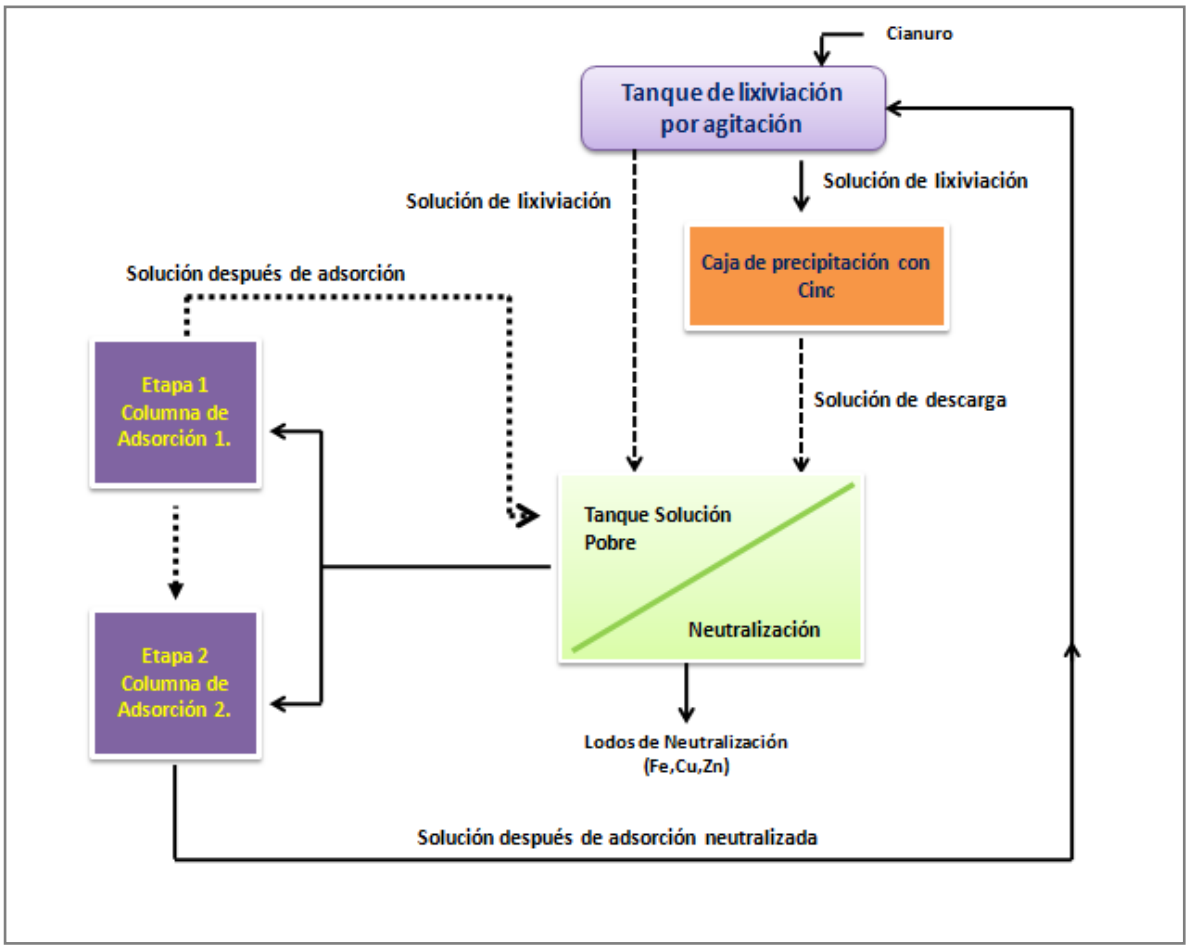
por agitación generando un ahorro en el agua necesaria para el proceso de cianuración por agitación, teniendo en cuenta que el cianuro libre ha sido neutralizado casi en su totalidad y la mayoría de los metales pesados ya han sido precipitados durante la neutralización con peróxido en este tipo de efluentes.

Considerando que aproximadamente por cada tonelada de concentrado procesado en la agitación, se utiliza generalmente 2,5m^3 de solución de (NaCN) para la disolución de oro y teniendo en cuenta que aplicando este técnica CIC se podría disminuir alrededor de un 50% la concentración de cianuro utilizada en esta etapa de disolución, se tendría como resultado un ahorro aproximado del 50% en la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para llevar a cabo la neutralización, además de los beneficios ambientales que esto traería.

El esquema también considera la posibilidad de que cuando se procesen soluciones con altas concentraciones de oro, como es el caso de las soluciones de Lixiviación, se contemplen más de una etapa de adsorción, de manera consecutiva (línea punteada entre la etapa 1 y etapa 2 en la Figura 48) para así aprovechar la máxima capacidad de carga del carbón en una segunda etapa. En general, el esquema se plantea por simplicidad con 2 columnas de adsorción, pero está sujeto a un posterior estudio específico que determine el tamaño adecuado de cada columna y por consiguiente la cantidad de carbón activado que se utilizaría en cada una.

Al introducir esta técnica en la planta de cianuración de la mina (zona punteada en rojo en el flujograma del Anexo C) tambiénpodría considerarse como una alternativa complementaria al proceso de precipitación con cinc (cajas de cinc). Así podría incrementarse la recuperación de oro, teniendo en cuenta que la precipitación con cinc actualmente registra recuperaciones entre el 70 y 80%.

Figura 48. Esquema para la aplicación del proceso CIC en la mina La Providencia



Fuente: Los Autores

5. CONCLUSIONES

- La adsorción de Au sobre carbón activado en columnas presenta la mayor cinética de adsorción durante los primeros 15 minutos del proceso. Para tiempos posteriores, el fenómeno más claro es la estabilización después de alcanzar un máximo del porcentaje de adsorción.

- La concentración inicial de Au en solución está directamente relacionada con la capacidad de adsorción inicial. Para soluciones con baja concentración de oro en solución (soluciones de descarga) se alcanzó un porcentaje de adsorción del 60%, comparado con el 80% obtenido en soluciones de alta concentración (soluciones de lixiviación de la planta de cianuración de la mina).

- De los metales presentes en las soluciones provenientes de la mina, el hierro en forma de ferrocianuro ($Fe(CN)_6^{4-}$) es el ion que se adsorbe en mayor proporción sobre el carbón activado en comparación con el cobre y cinc, por tanto se considera como el complejo metálico de mayor interferencia durante el proceso de adsorción. Este fenómeno se presenta debido a que el hierro con el cianuro forma un complejo fuerte, de mayor estabilidad que los formados por el cobre y cinc.

- Una disminución de la concentración del cianuro libre en solución mejoraría la adsorción de oro sobre carbón activado, teniendo un efecto favorable desde el punto de vista ambiental al limitarseel suministro de cianuro libre fresco que entra al sistema.

- Al aplicar la técnica CIC, se puede reducir alrededor de un 50 % las concentraciones de cianuro utilizadas en la etapa de disolución del oro,

disminuyendo de esta manera el impacto ambiental del cianuro y reduciendo los costos de neutralización de las arenas del proceso.

- La adsorción de oro en carbón activado en columna, no requiere la adición de más cianuro después de los ciclos de cianuración, como sí sucede para la cementación en cajas de cinc.

- En el proceso de neutralización del cianuro con peróxido de hidrógeno en soluciones de descarga se logra eliminar el cianuro libre, los complejos débiles y algunos complejos fuertes de cianuro. En este proyectó, se logró una remoción del 98,9% del CN^-, 98,9 % de Fe, 85,9 % Cu y 99,4 % de Zn cuando se emplea una relación de 2 veces la cantidad estequiométrica de H_2O_2.

- El uso del carbón activado para la recuperación de oro en la mina La Providencia es una alternativa aplicable a soluciones lixiviación y descarga neutralizadas, con lo cual se lograría recuperar un 80% del oro en solución, el cual de no ser así se desaprovecharía.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda un estudio piloto en el cual se consideren los flujos reales de la planta de cianuración, con el fin de llevar a cabo mediciones de adsorción más cercanas a la escala real de la operación.

- Llevar a cabo un estudio comparativo de esta técnica CIC con la recuperación de oro a través de las cajas de cinc.

- Los resultados de este proyecto deben ser evaluados a la luz de la mineralogía del mineral tratado en cada mina y tratar de obtener resultados más generalizados que sean útiles a más empresas mineras del distrito de Vetas y California.

- Llevar a cabo un estudio de la adsorción de oro bajo condiciones industriales en las cuales se presenten concentraciones de cianuro libre a niveles altos y bajos, con el efecto de evaluar con más claridad el impacto de esta variable sobre el nivel de adsorción de oro.

BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

____. Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon. ASTM D2862 - 97(2009)e1

____. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. ASTM D2866 - 94(2004)

____. Standard Test Method for moisture Content of Activated Carbon.ASTM D2867-09

[1] MARSDEN John, HOUSE Iain (1993). *The chemistry of gold extraction*. Ed. Ellis Horwood Limited. Pags.281-282, 309-317, 325-326, 343-344.

[2] J.C. YANNOPOULOS. The Extractive Metallurgy of Gold. Van Nostrand Reinhold, New York 1991. Pags.193-194.

[3] MUIR, D.M. (1982) Recovery of old from cyanide solution using activated carbon-a review. Inst. Min. Metall. Pag 7-22.

[4]MCDOUGALL, G.J., Hancock,R.D., Nicol, M.J., Wellington, D.L., &Copperthwaite, R.G. (1980) The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon. *J.S. Afr. Ins. Min. Metall.***80** Pags.344-356.

[5] ADAMS, M.D. (1989). The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon – the latest developments and practical ramifications, *Proc.Of Randol Gold Conf., Sacremento,USA*, Pags. 166-168.

[6] IBRADO, A. S. &Fuerstenau, D.W. (1988). The adsorption of silver cyanide on activated carbon, *SME Annual Meeting Preprint No.*, Pags. 88 – 176.

[7] MACDOUGALL, G.J. &HANCOCK, R. D. (1981) Gold complexes and activated carbon : a literature review, *Gold Bull.*14 (4).

[8]HUGHES. H. C., MUIR, D. M., Tsuchida, N., & Dalton, R. (1984) Oxidation reduction of activated carbon during anion loading, *Gold – Mining, Metallurgy and Geology Conf.*, Perth, Aus. Inst. Min. Metall., Pp. 151-157.

[9] FLEMING, C. A. &NICOL, M. J. (1984) The adsorption of gold cyanide onto activated carbon, III: Factors influencing the rate of loading and equilibrium capacity*. J.S. Afr. Inst. Metall.* 84 (4) Pp 85-93.

[10]Activated Carbon for Precious Metals Recovery. JacobiCarbons; Disponible en internet:www.jacobi.net

[11] SANTOS, L.G. (1994) Tecnología Actual de procesos de recuperación de oro y plata. Bucaramanga.

[12] LINARES, N. M (2008) Manejo Ambiental de Residuos de Cianuración de Oro en el laboratorio Metalúrgico de la Facultad de Ingenieris Metalúrgica de la universidad nacional JORGE BASADRE GROHMANN; Tacna, Perú. P 83-85.

[13] LUQUE, V.M (2007). Metabolismo del cianuro y del cianato en *Pseudomonas pseudoalcalígenes* CECT5344. Aplicaciones biotecnológicas. Editorial: Analistas Económicos;2007. Pp.30-31.

[14] Análisis termodinámico de especies cianuradas de oro, plata y cobre sometidas a cementación con cinc y aluminio: Scientia et Technica Año XIV, No

38, Junio de 2008; Universidad Tecnológica de Pereira; Disponible en internet:http://www.utp.edu.co/php/revistas/ScientiaEtTechnica/doscFTP/181338155-158.pdf.

[15] BERNARDY, C. CONTRERAS y R. PINZÓN, J. (2000) Reducción de la contaminación ambiental debido a la pequeña minería en la cuenca del rio surata. “Procesos de beneficio; concentración en canaletas”. Bucaramanga. Pp 1,7-8,12, 47-48, 59-60.

[16]WOLFF, E. Incorporación de tecnologías limpias para beneficiar minerales auríferos en la pequeña minería de Vetas, California (Santander) buscando reducir los vertimientos de mercurio y cianuro

[17] LULLY, A. (1995) Reducción de la contaminación por la pequeña minería en la cuenca del río Suratá. Cooperación técnica - República de Colombia-República federal de Alemania.

[18] DELGADO, J.A., ORTIZ, J.A. (2009) Estudio del proceso de neutralización del cianuro presente en los residuos del proceso de lixiviación de minerales auríferos en el distrito minero de vetas y california. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Pp.29-31, 33, 41-42, 60-61, 73-74, 77.

[19] LINARES G. Nataniel M.; Manejo Ambiental de Residuos de Cianuración de Oro en El Laboratorio Metalúrgico de La Facultad de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional JORGE BASADRE GROHMANN; Tacna, Perú, 2008. Disponible en internet: http://www.scribd.com/doc/8270675/Manejo-Ambiental-de-Residuos-de-Cianuración-de-Oro-en-El-Laboratorio-Metalúrgico-de-La-Facultad-de-Ingeniería-

[20] Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., New York, 1998. Pp 4-32 a 4-35, 4-37 a 4-38 y 4-40 a 4-41.

ANEXOS

ANEXO A REPORTE DE CALIDAD DE MATERIALES

1. **CARBÒN ACTIVADO:** La tabla 41 relaciona la ficha técnica del carbón activado suministrada por el proveedor mostrándose el reporte de calidad del fabricante.

Tabla 1. Reporte calidad del carbón activado (Antracitas de Cundinamarca)

ANTRACITAS DE CUNDINAMARCA

NIT: 8.30.125.044-2
PRODUCTORES DE CARBON ACTIVADO
ANTRACITA, ARENA Y GRAVAS
SILICES

CARRERA 27B 53 A 37 OF 301
TEL 2549190 - 2549191
FAX 2549191 - Celular 310-8128752
BOGOTA D.C. - COLOMBIA

ESPECIFICACIONES	4CL -70H	NORMA
Densidad aparente (g/cc)	0-45-0.52	ASTM 2854
Área superficial específica (m2/g)	750	BET H2
Volumen de poro (cc(/g)	0.35-0.36	-
PH en agua	8.0.-8.5	-
Cenizas (%)	Max. 12.0	ASTM 2886
Resistencia a la abrasión (%)	87	ASTM 3802
Humedad al empaque (%)	Max. 3.5	ASTM 2867
Densidad aparente (mg 12/g)	700	JIS

ING. UVAL VASQUEZ

ANEXO B MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS EMPLEADOS

1. Método volumétrico para la determinación del cianuro libre

Este método fue aplicado para las soluciones sintéticas, soluciones de lixiviación y descarga de la planta de cianuración de la mina y neutralizadas en su estado inicial y posteriormente a las alícuotas pertenecientes a cada tiempo de muestreo.

Se titularon muestras de 1ml con una solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0.0188 N, en presencia de p-dimetilaminobenzalrodanina en acetona como indicador, para formar el complejo de cianuro soluble ($Ag(CN)_2^-$). En cuanto este acomplejado todo el CN^- y exista un pequeño exceso de plata (Ag^+) añadido, este exceso es detectado por el indicador, sensible a la plata y ocasiona en la solución un viraje a un color naranja en el caso de la rodamina. La reacción es:

$$\boldsymbol{AgNO_3 + 2NaCN \rightarrow AgNa(CN)_2 + NaNO_3} \quad (1)$$

Luego se realizan los cálculos basados en la estequiometria de la ecuación 6 y se determina la concentración de cianuro libre en mg/L por la siguiente fórmula:

$$\boldsymbol{mg\ CN^-/l = \frac{A \times B \times 52 \times 1000}{ml\ de\ porción\ usada}} \quad (2)$$

donde:

A = ml de $AgNO_3$ patrón para la muestra

B= concentración del patrón de $AgNO_3$ (N)

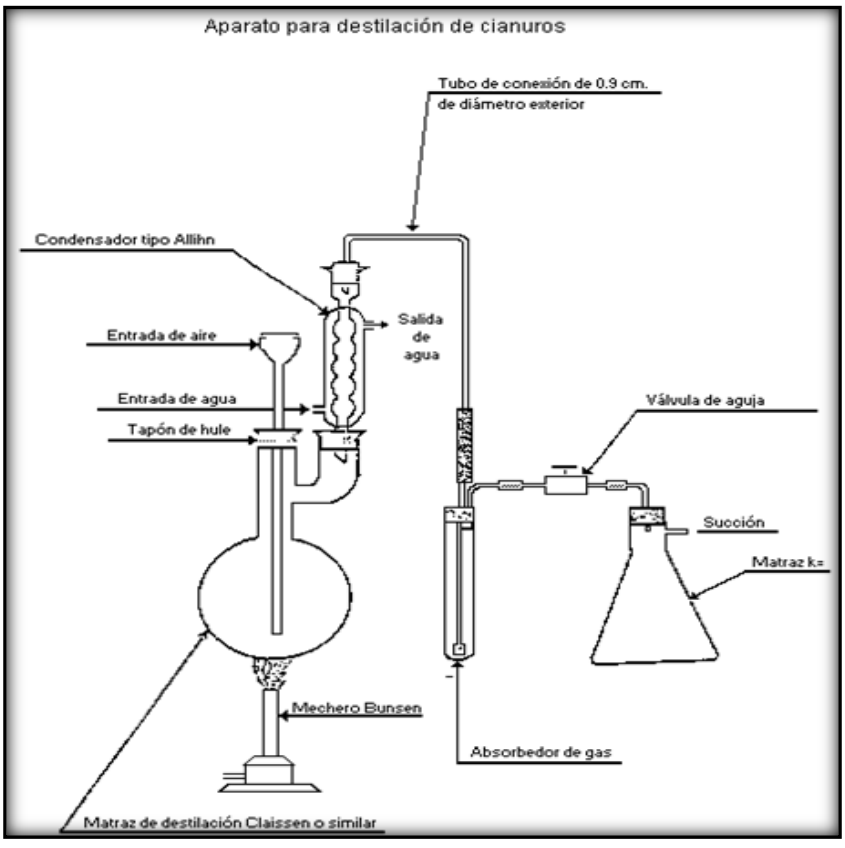
2. Destilación con NaOH para la determinación de cianuro total

Consiste en agregar en un balón de dos bocas, 500 ml de la solución que se va a utilizar, teniendo cuidado de que contenga un máximo de 20 ppm de cianuro total;

en caso contrario se tiene que diluir la muestra, se prepara la trampa de cianuro con una solución de NaOH, luego se agregan los reactivos necesarios a la muestra y se enciende la plancha de calentamiento y la bomba de vacío. El montaje se muestra en la figura 5.

El ensayo de cianuro total, consiste en volatilizar todas las formas de cianuro aumentando la temperatura y reduciendo el pH a un valor inferior a 2, para luego condensarlas con NaOH en forma de cianuro libre. Enel manual “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [10, 11] se describen los métodos de análisis más detalladamente.

Figura 1. Montaje del equipo de destilación de cianuro [12]



Fuente: http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/041ssa13.html [en línea]

3. Determinación de oro en carbón cargado por ensayo al fuego

La realización de estos ensayos tiene como objetivo fundamental corroborar los resultados obtenidos por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.

Se partió de una masa de 30g de carbón para realizarle calcinación a 750 ºC durante tres horas y así poder realizar el ensayo al fuego a las cenizas.

En los ensayos al fuego para el análisis de oro y plata cargado sobre el carbón activado se utilizaron los siguientes reactivos:

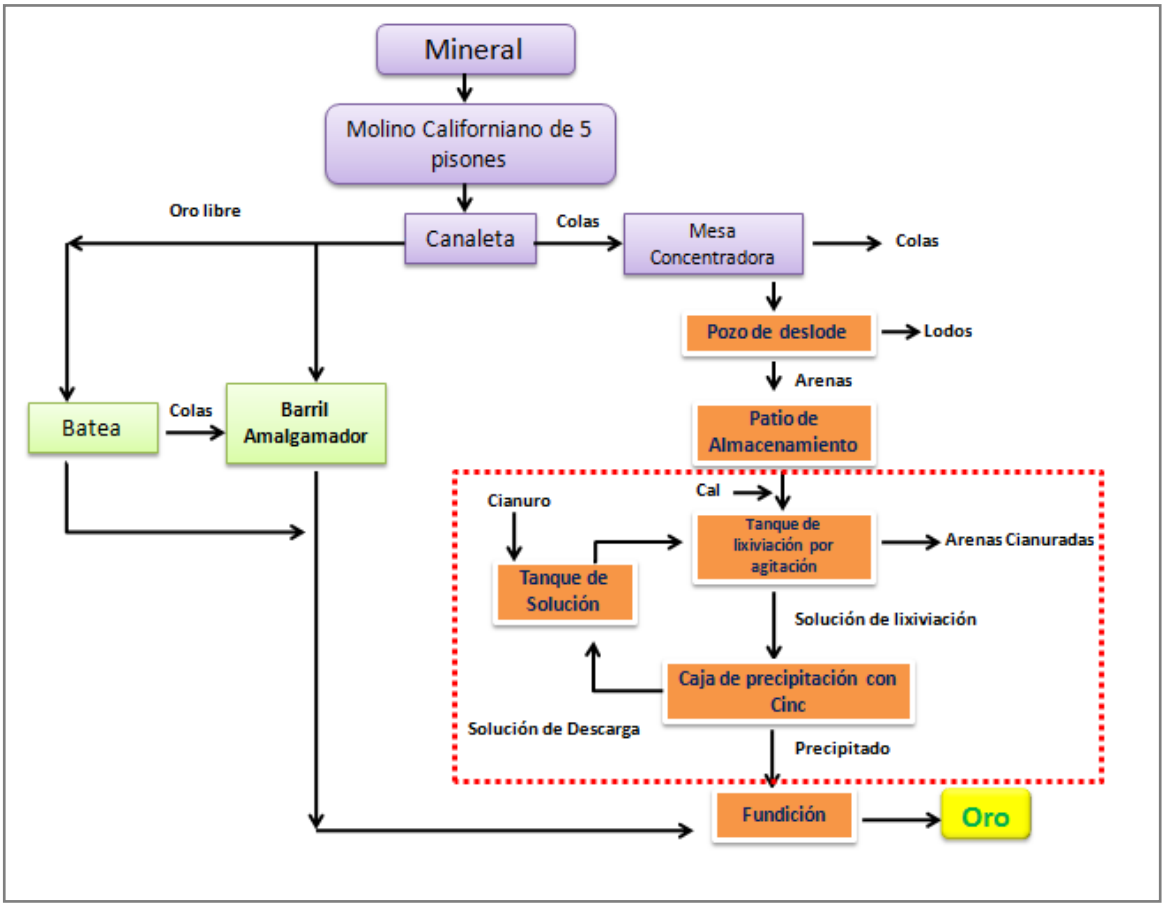
- Litargirio en polvo
- Bórax granulado ($Na_2B_4O_7nH_2O$)
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3)
- Nitrato de potasio (KNO_3)
- Sílice (SiO_2)
- Acido nítrico (HNO_3 1:3)
- Acido Clorhídrico (HCl)
- Hidróxido de amonio

4. Determinación de hierro, cobre y cinc en el carbón activado por disolución de cenizas con ácido clorhídrico

Este análisis se realizó como método alterno para determinar la cantidad de especies metálicas (Fe, Cu, Zn) cargadas en el carbón. Se partió de una masa de 10g de carbón cargado para realizarle calcinación a 750 ºC durante tres horas. Las cenizas obtenidas fueron disueltas con un volumen de 15 ml de solución de HCl (1N) 1:1 H_2O, este volumen se adicionó en tres series de 5 ml cada una. El proceso se realizó bajo cámara extractora y haciendo uso de un plancha de calentamiento.

ANEXO C FLUJOGRAMA DE PROCESO DE LA MINA LA PROVIDENCIA (VETAS, SANTANDER)

Figura 2. Flujograma del proceso de la mina La Providencia Vetas, Santander.



Fuente: Los Autores