


CARBÓN ACTIVADO GRANULAR PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO

 **25 SEPTIEMBRE**
 JUEVES

 **10:00 AM.**
 HORA CDMX



Impartido por:
Germán Groso



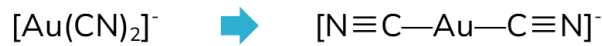
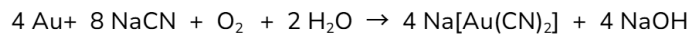

En minería, el término “recuperar” significa separar el elemento o compuesto deseado del mineral en el que se encuentra. En otros ámbitos, “recuperar” suele aplicarse a residuos. El caso de la recuperación de oro pertenece a la minería metálica. También existe la minería no metálica.

Minerales con oro (como metal libre)		
Tamaño de las partículas de oro	Método de recuperación	Ley (gramos de oro por tonelada de mineral)
Oro de liberación fácil - Oro visible - Oro libre	Gravimétrico Amalgamación (con mercurio)	Suele ser alta (> 10 g/t)
Oro muy fino y diseminado	Cianuración	Suele ser media o baja

Cuando el oro se encuentra presente como metal libre y forma partículas relativamente grandes (digamos, visibles, mayores a unos 75 μm), se recupera por métodos gravimétricos que aprovechan que su densidad respecto al resto del mineral es sustancialmente mayor. Cuando, las partículas son de menor tamaño y los métodos gravimétricos no son eficientes, se puede recuperar por amalgamación con mercurio. Estos dos casos suelen corresponder a minerales de alta ley (alto contenido de oro, quizás por arriba de 10 g/t).

Cianuración

Disolución del oro metálico con cianuro de sodio, NaCN, para formar el complejo soluble $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

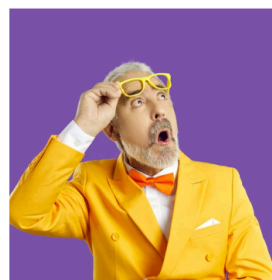


Nombre IUPAC: ion dicianoaurato(I)

(I) → el estado de oxidación del oro en el complejo es +1.

Nombre común (usado en minería y metalurgia): ion aurocianuro

La recuperación por cianuración se aplica cuando el oro se encuentra en partículas muy finas y diseminadas. Por medio de la cianuración se disuelve el oro y se obtiene ion dicianoaurato(I). En los ramos de minería y metalurgia se le suele llamar aurocianuro. En el presente documento, usaremos este término para referirnos a este ion. El aurocianuro es un ion con forma lineal (como una flecha). El reactivo que aporta el cianuro para la reacción es cianuro de sodio.



El aurocianuro es adsorbible en carbón activado y también es desorbible in situ

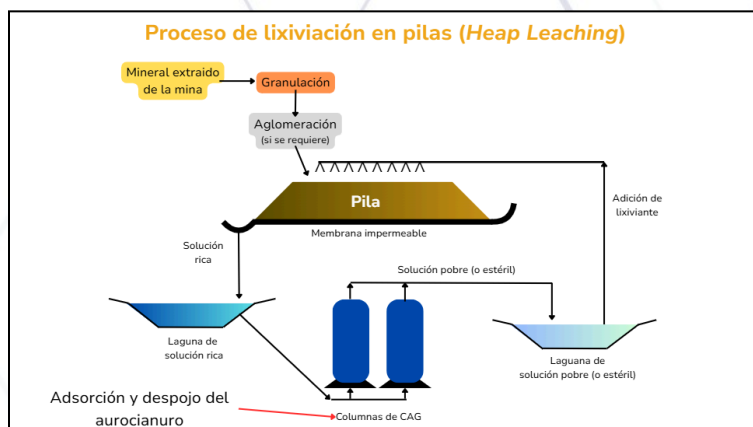
Una vez formado el aurocianuro, el oro se puede separar o precipitar por diversos métodos, como el proceso Merrill- Crowe (que lo precipita mediante zinc). Uno de estos métodos es mediante adsorción en carbón activado granular.

Ley	Método de recuperación de oro	
Alta (> 10 g/t)	Gravimétrico o amalgamación	} Cianuración (Operación unitaria de extracción sólido-líquido o lixiviación)
Media (3 – 10 g/t)	CIP o CIL	
Baja (0.5 – 3 g/t)	Heap Leaching	
Muy baja (< 0.5 g/t)	Heap Leaching a gran escala / Jales	

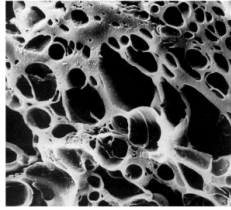
La cianuración para disolver el oro corresponde a la operación unitaria de extracción sólidos-líquido, que también se conoce como lixiviación. Por otro lado, la retención del oro en carbón activado granular (CAG) es la operación unitaria como adsorción.

Métodos de recuperación de oro basados en la cianuración		
Abreviación en inglés	Nombre en inglés	Nombre en español
CIP	<i>Carbon in pulp</i>	Carbón en pulpa
CIL	<i>Carbon in leach</i>	Carbón en lixiviación
HL	<i>Heap Leaching</i>	Lixiviación en pilas

El CAG se aplica en los procesos de recuperación de oro principalmente de tres formas: Carbón en pulpa (CIP): el CAG se agrega a la pulpa de mineral después de que ha ocurrido la lixiviación, para adsorber el oro disuelto. Carbón en lixiviación (CIL): el CAG se agrega a la pulpa de mineral al inicio de la lixiviación, de modo que la disolución y la adsorción ocurren simultáneamente. Lixiviación en pilas (Heap Leaching): se muestra en la siguiente imagen.



En el proceso de lixiviación en pilas, el mineral extraído de la mina se granula y, si es necesario, se aglomera antes de formar la pila sobre una membrana impermeable. La pila se riega con la solución de cianuro, que percola a través del mineral y disuelve el oro. La solución cargada llega a la base de la pila, donde la membrana con pendiente la conduce hacia una laguna de solución rica. Desde ahí se bombea a las columnas con CAG, en las que ocurre la adsorción del aurocianuro. La solución que sale de las columnas, ya empobrecida en oro, se llama 'solución pobre' o 'estéril', y se colecta en una segunda laguna. A esta solución se le ajusta nuevamente la concentración de cianuro de sodio y otros aditivos (como cal hidratada), y se recircula a la pila para continuar el proceso de lixiviación.



Adsorción del aurocianuro en carbón activado

¿Qué compuestos adsorbe preferentemente un carbón activado?

- Los de mayor carácter covalente.
- Los de menor polaridad.
- Los de mayor masa molar.

¿Qué compuestos rechaza el carbón activado? ➔ típicamente orgánicos

- Los iónicos.
- Los de mayor polaridad.
- Los de menor masa molar.
- Los más solubles en el líquido a tratar.
- Los más volátiles.

De acuerdo con lo que se lee en la imagen, la mayoría de los compuestos que cumplen con las características que las hacen adsorbibles en carbón activado son orgánicos.

¿Por qué el carbón activado adsorbe con eficacia el aurocianuro?



- Aunque tiene carga negativa, es **fuertemente covalente** en gran parte (con el oro coordinado por dos ligandos CN⁻).
- Es totalmente lineal y puede **orientarse en el espacio y exponer el extremo más afín** hacia la superficie del carbón.
- Tiene una **masa molar suficientemente alta** para ser adsorbido.
- Al ser lineal y de tamaño grande, su **carga está poco localizada**, lo que lo hace **menos polar** que otros iones.
- La poca localización de la carga y su carácter covalente lo hacen un ion **poco hidratable**, lo que le facilita entrar en los poros del carbón (tanto porque no aumenta su tamaño, como porque no aumenta su polaridad).

El aurocianuro es una especie que también cumple con estas características.

Condiciones que favorecen la adsorción del aurocianuro

Reactivo que aporta el cianuro: el NaCN.

pH: 10.5-11.0 (no mayor, porque cuesta más e incrusta el CAG).



Ca(OH)₂ o NaOH.

Se adsorbe mejor el Ca[Au(CN)₂]₂ que el Na[Au(CN)₂]

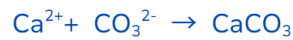
Entonces: es mejor Ca(OH)₂ que NaOH

Es imprescindible alcalinizar la solución de cianuro de sodio para que el cianuro no se desprenda hacia la atmósfera como cianuro de hidrógeno en fase gas. Es mejor alcalinizar con cal hidratada porque si se

alcaliniza con sosa, el aurocianuro formado se adsorbe en el CAG con menor eficiencia.

Condiciones que favorecen la adsorción del aurocianuro

No es conveniente la presencia de Ca^{2+} en exceso porque causa precipitaciones de carbonato de calcio en el carbón activado y le restan vida útil.



Es necesario controlar la adición de cal en la solución lixiviante para evitar concentraciones elevadas de calcio residual, ya que este catión puede formar incrustaciones de carbonato de calcio en la superficie del CAG, y reducir su vida útil.

Condiciones que favorecen la adsorción del aurocianuro

Se adsorbe mejor el aurocianuro mientras menor es la presencia de cianuro libre residual (CN^-).

La principal razón es que el exceso de cianuro libre genera complejos con más ligandos, como tricianoaurato(I), $[\text{Au}(\text{CN})_3]^{2-}$ y tetracianoaurato(I), $[\text{Au}(\text{CN})_4]^{3-}$, que son más cargados, más hidratados y menos adsorbibles.

Por lo tanto, **no es conveniente un exceso de cianuro libre.**

También hay que controlar la adición de cianuro de sodio ya que un exceso provoca que en lugar de aurocianuro [dicianoaurato(I)], se forme tricianoaurato(I) y tetracianoaurato(I) (en las tres especies, el oro está con valencia +1), que son dos especies con mayores cargas, más hidratadas y menos adsorbibles.

Condiciones que favorecen la adsorción del aurocianuro

A mayor fuerza iónica, la adsorción de aurocianuro aumenta

La fuerza iónica aumenta con los sólidos disueltos.

(solamente hay que considerar que no es conveniente la presencia excesiva de CN^- y Ca^{2+}).

A mayor fuerza iónica de la solución lixiviante (es decir, a mayor concentración de electrolitos), la adsorción de aurocianuro en el CAG aumenta. Esto se debe a que, al pH de operación, la superficie del carbón activado granular presenta carga negativa; los cationes disueltos neutralizan parcialmente esas cargas y facilitan que el ion aurocianuro se acerque y se adsorba. Este principio será clave para comprender después el proceso de desorción (o despojo).

Condiciones que favorecen la adsorción del aurocianuro

Temperatura ambiente

(no menor porque aumenta la viscosidad de la solución de manera importante).

Un principio general de la adsorción es que, a menor temperatura, la cantidad de adsorbatos que retiene un carbón activado en el equilibrio es mayor. Este principio va a ser útil para comprender el proceso de desorción (o despojo). Sin embargo, enfriar demasiado la solución lixiviante tampoco es conveniente, ya que la mayor viscosidad del agua reduce la velocidad de difusión y, por lo tanto, la cinética de adsorción. Existe así un punto en el que el efecto negativo de la baja cinética supera al efecto positivo de la mayor capacidad de adsorción.

Condiciones que favorecen la adsorción del aurocianuro

La presencia de cobre, Cu^+ , la puede desfavorecer.

$\text{CN}^-/\text{Cu}^+ < 0.67 \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$ (muy adsorbible).

$\text{CN}^-/\text{Cu}^+ > 0.67 \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$
(no se adsorben de manera apreciable)

No es ni conveniente ni económicamente rentable aumentar la dosificación de NaCN en la solución. Hay que despojar el dicianocuprato en condiciones que no despojen el dicianoaurato.

La presencia de cobre en estado libre no es deseable porque forma dicianocuprato(I), especie adsorbible que compite con el dicianoaurato(I) por los sitios del carbón activado. Cuando la relación CN^-/Cu^+ es mayor a 0.67, el cobre se convierte en tricianoocuprato(I) y tetracianoocuprato(I), que no se adsorben de manera apreciable. Sin embargo, incrementar la dosificación de cianuro de sodio para alcanzar dicha relación no es una solución aceptable, ya que implica un alto costo y además favorece la formación de tricianoaurato(I) y tetracianoaurato(I), complejos poco adsorbibles.

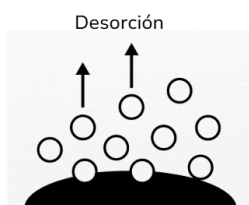
Condiciones que favorecen la adsorción del aurocianuro

La presencia de materia orgánica tiene un efecto negativo

(es más adsorbible que el aurocianuro)

Si el mineral tiene presencia de compuestos orgánicos, estos suelen adsorberse mejor en el CAG que el aurocianuro, lo que no es conveniente. Si esto sucede, habrá que reactivar el CAG con mayor frecuencia, lo que aumenta el costo del proceso.

Desorción (despojo) del aurocianuro



Lavado ácido

- Necesario para eliminar incrustaciones, evitar problemas en la electrodeposición y restaurar la capacidad de adsorción del CAG.
- Hacer más fácilmente desorbible (despojable) el aurocianuro, porque lo cambia de $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ a $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.
- Puede hacerse con HCl o con HNO_3 , a una concentración de 3 - 5 %. Suele usarse el primero.
- Si se hace a **temperatura ambiente**, el ácido disuelve **calcio, zinc** y cierta cantidad de materia orgánica de la superficie del CAG.
- Si se hace **arriba de 80 °C**, también se disuelve **níquel, sílice y hierro**, además de que actúa con mayor rapidez (en ninguno de los casos se afecta el oro o la plata).

Antes del despojo (la desorción del aurocianuro) es necesario lavar el CAG con una solución ácida para eliminar incrustaciones y para hacer pasar el aurocianuro de calcio a aurocianuro de sodio. El segundo es menos adsorbible y más sencillo de desorber. Como lo menciona la imagen, se suele utilizar ácido clorhídrico, y en su defecto, ácido nítrico. En ambos casos, a una concentración de 3 a 5 %. Si el lavado se hace a temperatura ambiente, la solución ácida disuelve calcio y zinc. Si se hace arriba de 80 °C, también disuelve níquel, sílice y hierro, además de que actúa con mayor rapidez.

Lavado ácido (continuación)

- Es importante **eliminar la sílice** para evitar vidriado durante la reactivación, ya que tapa los poros irreversiblemente.
- Durante el lavado ácido se desprenden vapores de HCN, por lo que hay que tomar las precauciones debidas.
- Los internos de las columnas deben ser de material adecuado para resistir la corrosión, de acuerdo con el tipo de ácido, la concentración del mismo y la temperatura.

Es importante tomar en cuenta las consideraciones que menciona esta imagen.

Despojo

- Condiciones: las opuestas a las que favorecen la adsorción.
- La mayor temperatura posible.
- La mayor concentración posible de cianuro libre, CN^- .
- La presencia de sodio, Na^+ .
- La presencia de un compuesto orgánico en la solución.
- Baja fuerza iónica.

Después del lavado ácido se puede proceder con el despojo. Las condiciones para que este se lleve a cabo son precisamente las opuestas a las que favorecen la adsorción.

Algunos procesos de despojo

Proceso Zadra

Solución caliente de cianuro y sosa.



Electrólisis.

El proceso Zadra es uno de ellos.

Algunos procesos de despojo

Proceso AARL (Anglo American Research Laboratories)

Pretratamiento del CAG con solución de cianuro y sosa.

Posteriormente se despoja con agua suavizada o deionizada en caliente y en un solo paso.

Otro es el proceso AARL.

Algunos procesos de despojo

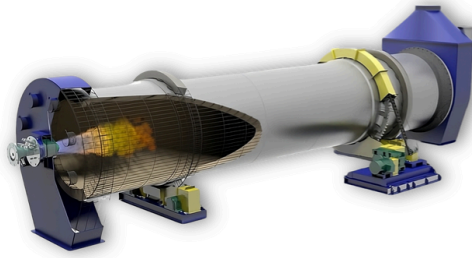
Con solventes orgánicos

(etanol, acetona, acetonitrilo)

Modificación de una de las anteriores, en la que se agrega el solvente.

Una modificación de los dos anteriores consiste en agregar un solvente orgánico (que es más adsorbible en el CAG y provoca que este libere el aurocianuro).

Reactivación térmica del CAG



Cuando hay compuestos orgánicos en la solución en la que se lixivió el oro, el CAG los va adsorbiendo y disminuye su capacidad de adsorción de aurocianuro. Esta disminución se va percibiendo conforme pasan los ciclos de adsorción-lavado ácido-despojo. En cada ciclo, se adsorbe una menor cantidad de aurocianuro. Hay un momento en que se hace conveniente o necesario reactivar térmicamente el CAG para eliminar lo mejor posible los compuestos orgánicos adsorbidos.

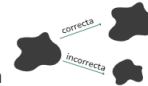
Reactivación térmica

- Pirolizar y gasificar las moléculas orgánicas que no se eliminaron del CAG con los lavados ácidos ni con el despojo.



- 700 - 800 °C.

- Evitar pérdidas de CAG por exceso de temperatura, condiciones oxidantes en el horno, exceso de tiempo de residencia en el horno o falta de enfriamiento a la salida del horno.

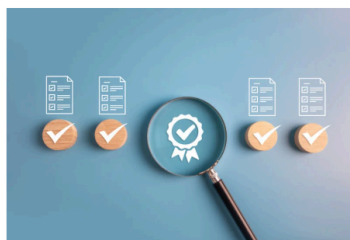


- Después de reactivar, hay que cribar.



En el proceso de reactivación térmica, se pirolizan las moléculas orgánicas presentes en el CAG y luego se gasifican. Este proceso se lleva a cabo a una temperatura de hasta 700 a 800 °C. En el mismo, hay que vigilar que no se pierdan placas gráficas que forman parte del carbón original. Las partículas de CAG deben salir del proceso de reactivación con el mismo tamaño con el que entraron. Después de reactivar un CAG, es necesario cribarlo para separar gránulos menores al tamaño especificado.

Selección de CAG para recuperar oro



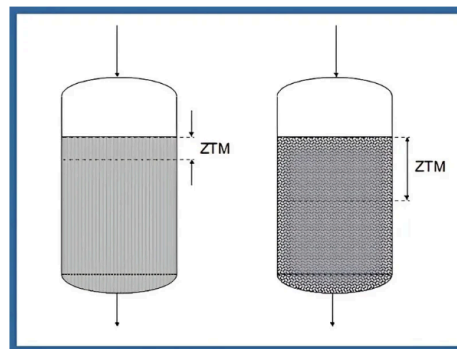
Con base en lo visto hasta este momento, podemos seleccionar el CAG que preveamos más adecuado para el proceso de recuperación de oro.

Propiedades que requiere un CAG para recuperar oro

- Carbón eminentemente microporoso, ya que el dicloroaurato es un ion pequeño (concha de coco).
- La mayor resistencia mecánica posible (dureza ASTM D3802 mayor a 98 o mayor a 99) (concha de coco). (**FUNDAMENTAL**)
- Con el menor contenido posible de finos.
- Área superficial de alrededor de 1000 m²/g (NI ≈ 1000 mg/g).
- En heap leaching, la mayor densidad posible para poder operar con el menor tamaño de partícula posible en flujo ascendente (concha de coco).
- El menor tamaño de partícula posible.

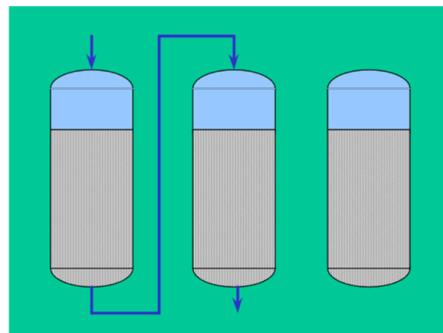
La imagen lista las principales propiedades que requiere un CAG que se aplicará en recuperación de oro.

Incidencia del tamaño del carbón en la cinética de adsorción y en la resistencia que opone al flujo del fluido



La razón por la que el tamaño de las partículas de CAG debe ser el menor posible, es que mientras menor es el tamaño de las mismas, mayor es la cinética (velocidad) con la que el carbón adsorbe. Esto se traduce en una mayor capacidad de adsorción del carbón en cada ciclo.

En esta aplicación es importante la instalación de camas en serie



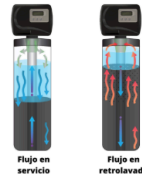
En un proceso de recuperación de oro es muy importante minimizar las fugas de aurocianuro en la cama (o camas) de CAG. Estas fugas son los valores de oro que no se adsorben en el CAG y que salen con la solución pobre o estéril. Es por ello es que, en estos procesos, vale la pena instalar varias camas en serie (que equivale a una cama alta y esbelta). Al ser así, se despoja el primer recipiente (o los dos primeros recipientes) de la serie. En este o en estos, el CAG se encuentra más cercano a la saturación.

Preparación del CAG



Preparación del CAG

- Inundar el CAG durante 48 a 72 h en agua .
- Colocar el CAG en una columna cilíndrica vertical, retrolavar (en flujo ascendente) con una velocidad de flujo que logre la expansión de la cama hasta que el agua deje de salir con finos de carbón.



La preparación del CAG para ponerlo a operar en un proceso de recuperación de oro suele consistir en dos pasos: (a) Inundar el CAG durante 48 a 72 horas para que la solución entre en sus poros. Y (b) eliminar lo mejor posible los finos presentes en el CAG mediante un retrolavado en el que se logre la expansión de cama de carbón.

Gracias por su atención

Tel. + 52 33 3834-0906
ventas@carbotecnia.com.mx
ingenieria@carbotecnia.com.mx

