

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 786**

51 Int. Cl.:

**C22B 11/00** (2006.01)  
**C22B 11/08** (2006.01)  
**C22B 15/00** (2006.01)  
**C22B 3/04** (2006.01)  
**C22B 3/10** (2006.01)  
**C22B 3/24** (2006.01)  
**C22B 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2008 E 08748331 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2012 EP 2160480**

54 Título: **Proceso de cianuración para recuperación de metales preciosos de un mineral o concentrado de sulfuro u otra materia prima que contenga azufre**

30 Prioridad:

**18.05.2007 US 798949**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**11.03.2013**

73 Titular/es:

**CESL LIMITED (100.0%)  
SUITE 3300 550 BARRARD STREET  
VANCOUVER, BC V6C 0B3, CA**

72 Inventor/es:

**JONES, DAVID L.**

74 Agente/Representante:

**URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio**

**ES 2 397 786 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Proceso de cianuración para recuperación de metales preciosos de un mineral o concentrado de sulfuro u otra materia prima que contenga azufre.

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 0001 Esta invención se refiere a un proceso para la recuperación de metales preciosos, como oro, plata y metales del grupo del platino, a partir de concentrados o minerales de sulfuros u otro material de origen.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 0002 El solicitante ha desarrollado un proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de concentrado de cobre para producir cobre refinado de cátodos por un proceso eficiente y ambientalmente limpio. Este proceso es conocido como el "proceso de cobre CESL™" y realizaciones del proceso se describen en la Patente US 5,645,708 (la patente '708) todo el contenido de la cual se incorpora aquí por referencia.

15 0003 El proceso como se describe en la patente '708, comprende en términos generales someter el concentrado de cobre a oxidación a presión en presencia de una solución ácida de cloruro para producir un sólido que contiene, entre otras cosas, una sal de cobre básica y una solución de oxidación a presión, que contiene cobre en solución dependiendo de la naturaleza del concentrado y el pH durante la oxidación a presión. El sólido que contiene la sal de cobre básica puede someterse a una etapa posterior de lixiviación ácida, normalmente a presión atmosférica, para lixiviar la sal de cobre básica en la solución, obteniendo de este modo una solución de cobre que se trata, junto con la solución de oxidación a presión (si contuviera cantidades recuperables de cobre en solución) para la extracción de cobre por disolventes y extracción por vía electrolítica para producir cobre de cátodos.

20 0004 Si bien el proceso de cobre CESL como se describe en la patente '708, es adecuado para el tratamiento de diferentes composiciones de concentrado de cobre, varias mejoras, modificaciones o ampliaciones en el proceso fueron hechas para acomodar aún más diferentes composiciones de concentrado de cobre, así como para proporcionar la recuperación de otros metales, tales como zinc, cobalto, níquel y metales preciosos, donde éstos existen en el concentrado de cobre, o sin presencia de cobre en el concentrado. Algunas de estas modificaciones que pertenecen particularmente a recuperación de metales preciosos se describen en la patente del solicitante US 5,902,474 (la patente '474), cuyo contenido completo se incorpora aquí por referencia.

25 0005 La presente invención se refiere a la recuperación de metales preciosos. Es significativamente diferente del proceso como se describe en la patente '474 y tiene la ventaja de ser más simple que el proceso anterior con costes generales menores.

30 0006 La cianuración de minerales de oro y plata se lleva a cabo generalmente al aire a presión ambiental. El oxígeno es necesario en el proceso, pero por lo general la cantidad necesaria es tan pequeña que es adecuadamente provista por el aire ambiental, que por supuesto contiene aproximadamente 21% de oxígeno.

0007 Los equipos y condiciones para la cianuración en plantas comerciales incluyen:

35 0008 (a) Tanques (abiertos) agitados, en los que el mineral se pone en suspensión en una solución de cianuro usualmente con sólidos en alto porcentaje, y se lixivia con libre acceso de aire de la superficie. El mineral primero debe ser triturado y molido para permitir que sea suspendido por agitación. Varios tipos de agitación se han utilizado incluyendo la agitación mecánica y agitación por aire (pachucas).

40 0009 (b) Los tiempos de retención son generalmente 1-3 días. Los tanques agitados se utilizan para los minerales que son de grado relativamente alto en oro o plata, ya que este método produce una mejor recuperación que la lixiviación por acumulación, aunque con mayor coste de operación e inversión. Se puede hacer burbujeo de aire para aumentar el flujo de oxígeno en la suspensión, pero ello en general aumenta la pérdida de cianuro de hidrógeno costoso en el gas de escape. El burbujeo de oxígeno puro en la suspensión es también conocido, como es la adición de otros reactivos tales como peróxido de hidrógeno líquido para acelerar la lixiviación.

45 0010 (c) Grandes acumulaciones de mineral triturado, que se lixivian en el lugar por solución de cianuro que es pulverizada sobre o goteada sobre la superficie de la pila. Este proceso de bajo coste se utiliza para minerales de bajo grado y tiene lugar durante un período de tiempo más largo, generalmente varios meses. La entrada de aire a las pilas por procesos naturales tales como convección es generalmente suficiente para que proceda la cianuración a un ritmo aceptable.

50 0011 Con cianuración a presión de minerales de oro y plata, se aplica oxígeno a presiones elevadas, es decir, mayores que la presión parcial de oxígeno en el aire a presión atmosférica, a la suspensión agitada.

0012 El uso de la presión de oxígeno elevada generalmente aumenta la velocidad de lixiviación del oro y plata. La lixiviación con cianuro se cree que implica oxígeno como reactivo, como en la familiar ecuación de Elsner:



5 0013 Aunque la estequiometría exacta de la reacción puede estar en duda, (por ejemplo el peróxido de hidrógeno ha sido propuesto como un producto y reactivo intermedio), la mayoría de los observadores coinciden en que la reacción general incluye oxígeno como reactivo.

0014 Una ecuación similar puede ser escrita para la plata, y con sustitución de reactivos alternativos de cianuro, como KCN en lugar de NaCN.

10 0015 A pesar de varias divulgaciones en la literatura de procesos de cianuración a presión durante muchos años, la aplicación comercial hasta la fecha ha sido escasa. Tal vez esto se debe a que las ventajas obvias de la cinética mejorada de lixiviación pueden ser compensadas por los más altos costes de inversión para dicho proceso, con minerales normales de oro y plata.

15 0016 Sin embargo, el inventor tiene conocimiento de dos plantas comerciales que fueron construidas y operadas e incluyen cianuración a presión, concretamente la planta de Consolidated Murchison en Sudáfrica y el proceso Calmet desarrollado por Calmet de Colorado, EE.UU.

20 0017 El proceso empleado en Consolidated Murchison fue diseñado específicamente para tratar algunos concentrados de alto grado de oro refractario que contienen arsénico y/o antimonio. Estas materias primas bastante inusuales requieren condiciones de pH mucho más bajas que lo normal, es decir,  $\text{pH} < 10$ , con concentraciones de cianuro mucho más altas de lo normal, para obtener lixiviación satisfactoria. En estas condiciones de pH bajo el consumo de cianuro sería muy alto, utilizando cianuración convencional (en tanques abiertos) a presión ambiental, a causa de la excesiva volatilización del gas HCN, que aumenta rápidamente con la disminución de pH, y también debido a los altos niveles de cianuro necesarios con esta materia prima inusual. El proceso desarrollado en Consolidated Murchison resultó en una planta comercial que satisfactoriamente resolvió estas dificultades.

25 0018 La planta de Consolidated Murchison según se dice utiliza un reactor tubular, que opera por lotes con recirculación de suspensión, a un pH de 10 o menos, con elevadas concentraciones de cianuro, y obtiene 80 - 90% de recuperación de oro con consumo aceptables de cianuro.

0019 Este proceso está diseñado específicamente para las materias primas disponibles en este sitio, es decir, que contiene minerales de estibina (Sb sulfuro) y arsenopirita, lo que requiere el pH bajo, al menos bajo en comparación al pH 12 usual empleado en otra parte en este sitio.

30 0020 El proceso de la presente invención, que será evidente más adelante, es capaz de lidiar con un residuo de un proceso de lixiviación de cobre que tiene componentes específicos, en concreto azufre elemental y cobre soluble en cianuro que de otra manera consumirían grandes cantidades de cianuro con procesos de cianuración convencionales. En la presente invención la cianuración a presión para esta materia prima está diseñada para limitar la producción de tiocianato operando en tiempos de retención inusualmente bajos. El proceso de la presente invención no se limita a pH bajo, y el intervalo de pH normal es 10-11, pero no está limitado a este intervalo. La presente invención por lo tanto, supera un problema diferente que el tratado por el proceso Consolidated Murchison.

35 0021 El proceso Calmet por otra parte es un proceso combinado de oxidación a presión y cianuración a presión, y se utiliza para una variedad de oro que contenga concentrados incluyendo telururos, sulfuros y materiales carbonosos preg-robbing.

40 0022 Los detalles del proceso son escasos, pero parece que la oxidación a presión de sulfuros en solución de pH bajo se combinó con cianuración a presión del oro y la plata.

0023 Se utilizó un autoclave agitado operado en modo de lotes, en contraste con el reactor tubular en Consolidated Murchison, con una capacidad notificada de concentrado 15-30 tpd. Fue construido en Colorado en los años 1980, evidentemente, pero al parecer cerró pocos años después.

45 0024 El objetivo del proceso de Calmet era tratar materiales de oro-plata refractarios pero de alto grado en una oxidación a presión de un solo paso, que simultáneamente oxidaba los sulfuros y lixiviaba oro y plata. Esto es diferente de la presente invención, en la que la oxidación a presión y la lixiviación de metales de base, tales como cobre, si está presente, se efectúa primero en una operación separada, y el residuo de esta operación es posteriormente tratado para recuperación de metales preciosos, como se describirá con más detalle a continuación.

- 0025 El oro y la plata a menudo aparecen como elementos traza asociados con cobre en la naturaleza, tales como en minerales de sulfuro en cobre. Dichos minerales normalmente contienen 0.3% a 2% Cu, y generalmente se someten primero a molienda y flotación para producir un concentrado de aproximadamente 30% Cu, que es suficiente para hacer eficiente el proceso de fundición posterior.
- 5 0026 El oro y la plata generalmente siguen al cobre en el concentrado con un rendimiento bastante alto, y aunque son componentes menores de tales concentrados de cobre, con frecuencia hay suficiente oro y plata presente para ser económicamente significativos. Normalmente, el valor del oro y la plata es de aproximadamente 10% del valor del cobre en el concentrado, aunque esto varía ampliamente de un concentrado a otro. Rara vez es el contenido de oro y plata combinado tan bajo como para ser insignificante.
- 10 0027 Ocasionalmente, el valor combinado de oro y plata en tales concentrados es en realidad mayor que el cobre, y por lo tanto el concentrado es más correctamente llamado un concentrado de oro o plata.
- 0028 Cuando los concentrados de sulfuro de cobre que contienen oro y plata son procesados por fundición y refino, estos metales se recuperan generalmente con un alto rendimiento a partir de los concentrados (aproximadamente 90-98%). El coste adicional para la fundición /refino de cobre de dicha recuperación de metales preciosos es muy bajo, (incremental al propio coste de la fundición /refino de cobre). Los metales preciosos siguen al cobre a través de diversos pasos de fusión y conversión mate de cobre blister. El cobre blister es entonces normalmente refinado por electrolisis para eliminar impurezas y durante este proceso de refino los metales preciosos se presentan casi cuantitativamente en el lodo anódico (refinería), que tiene una masa baja, (normalmente sólo unos pocos kg por tonelada de metal Cu). El lodo anódico por lo tanto, tiene una alta concentración de los metales preciosos en relación con el concentrado de cobre original alimentado al horno de fundición, por ejemplo, 1000 a 3000 veces más concentrado. Esta masa baja y altas concentraciones de oro y plata en el lodo llevan a bajos costes de procesamiento para la recuperación y refino final de los metales preciosos.
- 15 0029 Los ingresos monetarios de dichos metales preciosos en concentrados procesados en una fundición son económicamente significativos, y cualquier proceso alternativo para concentrados de sulfuro (compitiendo con la fundición), debe tener esto en cuenta. Las fundiciones por lo general pagan por lo menos 90% del valor del oro si hay al menos 1 g de Au por tonelada de concentrado. Para la plata el mínimo para pago unos de 15 - 30g/t. Probablemente más del 85% de los concentrados de cobre comercializado en todo el mundo tiene al menos esta cantidad de oro y/o plata, por lo que es un crédito significativo para tales valores cuando las condiciones de pago de concentrados son negociadas entre el vendedor y el comprador. Normalmente este crédito alcanza aproximadamente 10% del valor del concentrado, y en general el valor de oro es aproximadamente 80-90% de éste, constituyendo la plata el restante.
- 20 0030 Volviendo a un proceso de recuperación hidrometalúrgica de cobre, tales como el proceso descrito en la patente '708, si el oro y la plata no se recuperan de manera eficiente junto con el cobre, entonces la economía general del proceso podría verse afectada negativamente en comparación con la fundición, incluso fatalmente para algunos concentrados que son particularmente ricos en oro y plata.
- 25 0031 El oro y la plata generalmente no se lixivian en una medida significativa en un proceso de hidrometalurgia del cobre, y por lo tanto quedan casi cuantitativamente en el residuo después de la recuperación de los metales básicos. Por lo tanto, cualquier proceso de recuperación de metales preciosos debe ser un paso adicional o subsiguiente(s) al procesar dicho residuo, que todavía tiene una masa de aproximadamente 80% del concentrado original. Las concentraciones de oro y plata en tales residuos son sólo ligeramente superiores por lo tanto en este residuo, y todavía bastante bajas, por ejemplo 6 g/t Au y 60 g/t.
- 30 0032 En comparación, como se mencionó anteriormente, los lodos anódicos producidos por el proceso de fundición y refino están muy mejorados desde el concentrado original. Así un concentrado típico de Cu con digamos 5 g/t Au y 50 g/t Ag, podría tener cerca de 15,000 g/t de oro y 150,000 g/t Ag en los lodos que necesitan ser refinados.
- 35 0033 El desafío para el proceso hidrometalúrgico es la eficiencia o economía del proceso. El tratamiento de una masa tan grande para recuperar sólo pequeñas cantidades de metales preciosos a bajo coste (específicamente un coste que sea bajo en comparación con el valor del contenido de metal precioso en el residuo) es claramente un proceso difícil de diseñar.
- 40 0034 Es posible lixiviar muchos minerales de oro y plata que tienen grados muy bajos, (incluso más bajos que los residuos típicos de 6 g/t Au y 60 g/t Ag dados anteriormente), utilizando el bien establecido proceso de lixiviación de cianuro, a menudo con excelentes resultados y costes bajos. Las bajas concentraciones de cianuro necesarias para lixiviar oro y plata, y el consumo muy bajo de tal cianuro con muchos de esos minerales, junto con las condiciones (temperatura ambiente y presión, bajas condiciones de corrosión, etc.), conducen a costes operativos excepcionalmente bajos para muchos minerales de oro y plata, (en términos de \$/t mineral). Esto permite que los minerales sean tratados económicamente cuando el contenido de oro, por ejemplo, sólo es 1 g/t Au. A menudo, los consumos de cianuro son
- 45 50

menos de 0.25 kg NaCN por tonelada de mineral, el coste del cual es pequeño en comparación con el valor del oro recuperado.

5 0035 Sin embargo, el residuo generado por un proceso hidrometalúrgico cuando son tratados concentrados de sulfuro de cobre tiene características inusuales en lo que respecta a la cianuración (en comparación con minerales de origen natural) que pueden aumentar enormemente el coste del proceso, incluso hasta el punto de hacerlo poco rentable.

0036 El residuo de cobre contiene dos componentes, en particular que tienden a consumir grandes cantidades de cianuro, es decir, cobre y azufre, cuando el residuo se lixivia bajo condiciones "estándar" de lixiviación de cianuro, es decir, lixiviación con solución diluida de cianuro sódico (alcalina) a temperatura y presión ambiente durante 1 a 3 días.

10 0037 En primer lugar, el residuo todavía tiene un contenido de cobre significativo, a pesar del hecho de que ha sido procesado específicamente para la extracción de cobre. Por ejemplo, el proceso de cobre CESL tiene un 95-98% de eficiencia para extracción de Cu, y por lo tanto el residuo contiene normalmente 1,2-1,8% Cu. Este contenido de Cu restante es parcialmente (15-25%) soluble en condiciones estándar de lixiviación de cianuro, lo que lleva a la formación de compuestos de cianuro de cobre solubles, tal como  $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ , así como otros compuestos de cianuro tales como cianato de sodio, NaCNO.

15 0038 También está presente en el residuo azufre elemental, que es un subproducto del proceso de cobre CESL y normalmente constituye 25 - 35% del residuo. El azufre elemental también reacciona parcialmente con soluciones de cianuro que conducen a la formación de compuestos de tiocianato, tales como NaSCN.

20 0039 Ambos de estos fenómenos conducen a muy alto consumo de cianuro con el residuo del proceso de cobre CESL, bajo las condiciones de una lixiviación estándar de cianuro, por ejemplo, 30 kg de NaCN consumidos por tonelada de residuo de cobre, o más de 100 veces el consumo normalmente experimentado en lixiviación de minerales de oro. Tales niveles de consumo de cianuro hacen el proceso demasiado caro en vista del modesto valor de oro y plata que se extrae.

25 0040 A un coste típico de 1,50 dólares USA por kg de NaCN, el coste de cianuro consumido es de aproximadamente \$45/tonelada de residuo. Vale la pena tener en cuenta el efecto de tal alto consumo de cianuro en la economía de un concentrado de cobre típico que produce un residuo mediante el proceso de cobre CESL.

0041 Asumiendo un contenido de oro y plata de digamos 6 g/t Au y 60 g/t Ag, este residuo hipotético tiene un valor bruto de metal de unas \$140 /tonelada de residuo, a precios corrientes (al momento de escribir, Noviembre de 2006).

30 0042 Al coste \$45/t de cianuro debe añadirse otros costes de reactivos, (cal y diversos reactivos necesarios para la destrucción del cianuro), que normalmente será al menos igual al coste de cianuro solo, conduciendo a un coste de reactivos total en este caso de aproximadamente \$90/tonelada de residuo. Luego están los otros costes necesarios de funcionamiento, como mano de obra, energía, costes de mantenimiento más costes de amortización para la inversión de capital. Por lo general los costes de reactivos son solamente una fracción (por ejemplo, 50%) del coste total de operación, por lo que el coste operativo general podría ser \$180/toneladas de residuo, dada la suposición original por encima de 30 kg de cianuro/t de residuo. Así, los costes totales de funcionamiento son del mismo orden de magnitud que el valor bruto metal de del oro y la plata, con este elevado consumo de cianuro, que claramente hace al proceso poco rentable.

40 0043 El coste operativo total no debe ser más de 50% del valor de los metales recuperados. Así para hacer que el proceso sea rentable para el ejemplo citado anteriormente, (con digamos 90% de recuperación del valor bruto de \$140, es decir, \$126), el coste total de operación no debe ser más de \$63/tonelada de residuo. Usando las suposiciones anteriores, los costes de cianuro debe ser no más de 25% del coste operativo total, o alrededor de \$16/tonelada de residuo que es equivalente a 10 kg de NaCN/tonelada de residuo, en este ejemplo.

0044 Así, el consumo típico de cianuro para una lixiviación "estándar" con cianuro en un residuo de proceso de cobre CESL consume por lo menos 3 veces más cianuro que el económicamente aceptable. Además, el oro y la plata en sí no se pueden extraer fácilmente a partir del residuo de proceso de Cu por soluciones de lixiviación de cianuro.

45 0045 En resumen, con la lixiviación estándar con cianuro del residuo de cobre, los costes son altos, las recuperaciones de oro y plata son pobres y los costes del proceso tienden a superar el valor de los metales recuperados.

50 La Patente Canadiense número 2204424 describe un proceso para extraer los metales oro, plata y platino a partir de minerales, concentrados y escombreras por cianuración bajo presión, en la que el material se somete a la cianuración en un autoclave con una solución alcalina (pH entre 9 y 12.5), que contiene concentraciones de cianuro de entre 50 y 15000 mg/L. La temperatura y la presión son controladas dentro del intervalo de 40 a 300°C y 0.5 a 20 atm, respectivamente. Antes de la cianuración bajo presión, puede llevarse a cabo una etapa de cianuración a temperatura ambiente ya sea

seguida o no de la adsorción del oro extraído. Después de cianuración a presión, el oro se recupera de la solución mediante adsorción/desorción, elutriación y electrólisis o cementación y los metales de platino por precipitación o por adsorción sobre la resina del electrolito consumido.

5 La Patente Rusa número 2229529 describe un método de una lixiviación de los concentrados auríferos y un dispositivo para su realización. La invención trata con el campo de la hidrometalurgia de metales nobles y puede ser utilizada en particular para extracción de oro a partir de concentrados por lixiviación en soluciones de cianuro. Esto se logra a expensas de la lixiviación del oro a partir de concentrados bajo presión óptima de oxígeno de 2-5 atmósferas a una concentración óptima de cianuro en una solución de 5 hasta 16 g/L y a la baja relación de fases líquidas a sólidas, variando dentro de los límites de 0.75 a 1.

10 La Patente China número 1096057 divulga un proceso en el que la suspensión de mineral de oro es en primer lugar alimentada a un autoclave para llevar a cabo el pretratamiento de oxidación a presión en caliente, y entonces se lleva a cabo la extracción de oro. Las condiciones operativas son: temperatura 100-140 grados, presión parcial de oxígeno es 0.2-0.5 MPa, proporción líquido-sólido es 3:1, la cantidad de hidróxido sódico es 140-260 kg/tonelada, la cantidad de cianuro de sodio es 0.5-3.0 kg/ton, el período de prensado en caliente es de 6-8 horas, el período de extracción de oro es 1-10 minutos.

0046 En consecuencia, es el propósito de la presente invención proporcionar un proceso más simple para la recuperación de oro y plata a partir de concentrados de sulfuros u otro material de origen que suavice los desafíos económicos anteriormente mencionados.

#### RESUMEN DE LA INVENCIÓN

20 0047 La invención proporciona un método para minimizar la formación de tiocianato durante la recuperación del metal precioso a partir de un residuo, que contiene el metal precioso y azufre elemental, producido por un proceso hidrometalúrgico según la reivindicación 1.

25 0048 Según un aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la extracción de un metal precioso de un mineral o concentrado de sulfuro u otra materia prima, que comprende someter la materia prima a oxidación a presión para producir una suspensión de oxidación a presión; someter la suspensión a una etapa de separación sólido-líquido para obtener una solución de oxidación a presión y un residuo sólido que contiene azufre elemental y el metal precioso; y someter el residuo sólido a cianuración para lixiviar el metal precioso en solución, mediante el cual el efecto secundario indeseable de la formación de iones de tiocianato en solución durante dicha cianuración es minimizado o contrarrestado mediante la reducción de la duración de la cianuración respecto a la duración de cianuración convencional que es normalmente de 1 a 3 días, como se indica anteriormente, pero todavía se obtiene una recuperación aceptable del metal precioso. Esto se consigue efectuando la cianuración a una presión de oxígeno elevada.

30 0049 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la extracción de un metal precioso de un mineral o concentrado de sulfuro, que comprende someter el mineral o concentrado a oxidación a presión para producir una suspensión de oxidación a presión; someter la suspensión a una etapa de separación sólido-líquido para obtener una solución de oxidación a presión y un residuo sólido que contiene azufre elemental y el metal precioso, y someter el residuo sólido a cianuración, por lo que la formación de tiocianato durante dicha cianuración es minimizada o contrarrestada efectuando dicha cianuración a una presión elevada con una duración de un máximo de unos 300 minutos.

40 0050 La materia prima puede ser un mineral o concentrado de sulfuro de metal base. El metal base puede ser un Cu, Ni y/o Co.

0051 Según otro aspecto de la invención, la oxidación a presión se efectúa a una temperatura y presión elevada, es decir, por encima de temperatura ambiente y presión atmosférica, en presencia de una solución acuosa que contiene iones haluro. La oxidación a presión se lleva a cabo preferiblemente de manera continua.

0052 La oxidación a presión se puede efectuar con una solución ácida que contiene de 4 a 25 g/l de cloruro.

45 0053 Según un aspecto adicional de la invención, el proceso comprende la etapa de cambiar bruscamente la suspensión de oxidación a presión a una temperatura y presión más baja. El cambio se lleva a cabo preferiblemente de una manera continua.

0054 Según otro aspecto de la invención, tanto la oxidación a presión como el cambio brusco se llevan a cabo de una manera continua.

- 0055 Según un aspecto adicional de la invención, el residuo sólido que contiene el metal precioso también contiene azufre elemental y la oxidación a presión se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de fusión del azufre elemental y en donde la temperatura más baja a la que se efectúa el cambio brusco de la suspensión, es inferior al punto de fusión del azufre elemental, por ejemplo, unos 95°C a 102°C.
- 5 0056 Según otro aspecto de la invención, el sólido que contiene el azufre elemental y el metal precioso se somete a cianuración con ausencia de intervención de una etapa de eliminación de azufre.
- 0057 Los iones haluro pueden ser seleccionados de entre uno o más del grupo que consiste de cloruro y bromuro.
- 10 0058 Según un aspecto adicional de la invención, el mineral o concentrado también contiene cobre, dando lugar a que el residuo sólido de la suspensión de oxidación a presión también contiene cobre, y en donde el residuo sólido, previamente a la cianuración, se somete a lixiviación ácida con una solución de lixiviación ácida para disolver tanto como sea posible cobre soluble en ácido contenido en el residuo sólido para producir una solución de cobre y un segundo residuo sólido con contenido mínimo de cobre soluble en cianuro. El cobre puede ser extraído de la solución de cobre por extracción con disolvente.
- 15 0059 La lixiviación ácida se puede efectuar en presencia de un haluro por ejemplo, aproximadamente 2 a 10 g/L de cloruro.
- 0060 Según otro aspecto de la invención, la lixiviación ácida se efectúa a una temperatura elevada, es decir, por encima de la temperatura ambiente, tal como 40°C a 95°C.
- 20 0061 Según un aspecto adicional de la invención, la lixiviación ácida se efectúa con un tiempo de retención de unas 0.5 a 4 horas, preferiblemente de 1 a 4 horas. El pH al que se efectúa la lixiviación ácida es preferiblemente pH 0,5 a pH 1,5 (o expresado como ácido libre en solución, tal como se determina mediante valoración a pH 4, unos 5 - 25 g/L de ácido libre como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), a fin de minimizar el cobre soluble en ácido en el residuo resultante de la lixiviación ácida y así minimizar el cobre soluble en cianuro en el residuo, también. Este pH o la concentración de ácido libre se refiere a la concentración en estado estable o final de la solución de producto de dicha lixiviación ácida.
- 25 0062 Según otro aspecto de la invención, el residuo sólido de la suspensión de oxidación a presión también contiene azufre elemental y el residuo, antes de someterse a cianuración, se somete a flotación para producir un concentrado sólido que contiene el azufre elemental y el metal precioso y un flujo de desechos y, posteriormente, se somete el concentrado sólido a cianuración.
- 30 0063 Según un aspecto adicional de la invención, la cianuración se lleva a cabo a una presión de oxígeno elevada en un recipiente a presión con un tiempo de retención de aproximadamente 30 a 180 minutos o 30 a 120 minutos o 30 a 90 minutos en el recipiente a presión. La presión de oxígeno puede ser de aproximadamente 1000 a 10000 kPag. Una proporción de sólido a líquido (densidad de sólidos), expresada como g/L de sólidos, de aproximadamente 100 a 600 g/L de sólidos puede ser mantenida durante la cianuración.
- 35 0064 Según otro aspecto de la invención, la cianuración se lleva a cabo con suficiente cianuro para disolver todo el cobre soluble en cianuro en el residuo sólido, complejar todo ese cobre soluble en cianuro como el complejo tetraciano [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, equilibrar otras reacciones consumidoras de cianuro, tales como formación de tiocianato, y todavía haber dejado suficiente cianuro en la solución para tener una concentración activa de cianuro de al menos 500 ppm de NaCN y hasta 2000 ppm de NaCN, la concentración activa de cianuro siendo la concentración total de cianuro en solución menos el cianuro requerido para complejación de cobre y cualquier otro metal base similar, tal como zinc, si está presente.
- 40 0065 Según un aspecto adicional de la invención, la cianuración se lleva a cabo a una concentración máxima total de cianuro de 10000 ppm o 1000 a 10000 ppm de NaCN, pero preferiblemente por debajo de 4000 ppm o 3000 a 4000 ppm de NaCN.
- 0066 Otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción de realizaciones preferidas de la invención a continuación.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 45 0067 La invención se describirá ahora por medio de ejemplos, con referencia a los dibujos acompañantes. Los detalles específicos de cierta realización(es) del presente método/aparato se exponen en la descripción detallada a continuación e ilustrada en las figuras adjuntas para proporcionar una comprensión de dichas realización(es). Los expertos en la tecnología implicada aquí entenderán, sin embargo, que el presente aparato/método tiene formas de realización adicionales, y/o puede ponerse en práctica sin al menos algunos de los detalles expuestos en la siguiente descripción de

la realización(es) preferida(s). En otros casos, estructuras bien conocidas asociadas con la tecnología no se han descrito en detalle para evitar oscurecer innecesariamente las descripciones de las realizaciones de la invención.

0068 La Figura 1 es un diagrama de flujo de una primera parte de un proceso para la recuperación de cobre, así como oro y plata.

5 0069 La Figura 2 es un diagrama de flujo de una segunda parte del proceso que muestra la recuperación de oro y plata.

0070 La Figura 3 es una ilustración gráfica que muestra cianuro valorado en función del tiempo en el proceso de cianuración del Ejemplo 3.

0071 La Figura 4 es una ilustración gráfica de cianuro activo calculado en función del tiempo en el proceso de cianuración del Ejemplo 3.

10 0072 La Figura 5 es una ilustración gráfica que muestra la extracción de cobre durante la cianuración a presión como una función de ácido libre en descarga del autoclave.

0073 La Figura 6 es una ilustración gráfica que muestra la formación de tiocianato en función del tiempo en un circuito de cianuración a presión.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15 0074 Algunos de los términos usados en esta especificación se definen bajo Definición de Términos al final de la especificación.

0075 La Figura 1 ilustra una primera parte de un proceso para la recuperación de metal precioso, así como cobre, a partir de un materia prima que contiene estos metales, tal como concentrado de Cu-Au-Ag.

20 0076 El concentrado se somete primero a oxidación a presión 12 para oxidar todos los minerales de sulfuro de Cu, y, si está presente, cualquier otro mineral de sulfuro de otros metales comunes, tales como Ni, Co y Zn. La oxidación a presión 12 se lleva a cabo en presencia de oxígeno y un cloruro que contiene solución ácida bajo condiciones moderadas para oxidar los metales presentes en los minerales de sulfuro, tales como Cu, Fe, Ni, Co y Zn (respectivamente a  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), mientras que se minimiza la oxidación de azufre elemental a sulfato.

25 0077 La oxidación a presión 12 se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura y presión elevadas, utilizando oxígeno de alta pureza 7, en un recipiente a presión agitado, tal como un autoclave. El autoclave será normalmente de diseño horizontal con el eje horizontal más largo que los otros dos ejes, que son generalmente iguales, por ejemplo, de sección transversal circular. El autoclave tendrá normalmente varios compartimentos, separados por aliviaderos, a fin de conseguir una corriente llena de suspensión desde el extremo de alimentación al extremo de descarga. Unos tres a seis compartimentos son adecuados. El primer compartimento puede ser mayor que el resto para facilitar el equilibrio térmico en el autoclave, permitiendo un tiempo de retención mayor en este compartimento, y por lo tanto se genera más calor.

30 0078 Las reacciones que tienen lugar durante la oxidación a presión 12 son exotérmicas, y el calor generado se calcula para producir un aumento de temperatura suficiente para elevar la temperatura hasta la temperatura óptima que permitirá que las reacciones deseadas se produzcan a un ritmo rápido, es decir, lograr prácticamente la reacción completa del concentrado en aproximadamente una hora.

35 0079 A medida que las reacciones proceden, el oxígeno se consume y si no se repone, la presión parcial de oxígeno se reduciría rápidamente, lo que no sería deseable para la oxidación completa a presión en el tiempo de retención corto deseado. Por tanto, el oxígeno se alimenta al autoclave de forma continua para mantener la presión a la presión objetivo. La presión total en el autoclave es la suma de la presión de oxígeno y vapor, y también la presión aportada por una pequeña cantidad de otros gases, tales como gases no condensables, por ejemplo, nitrógeno y argón, que pueden ser introducidos con la alimentación de oxígeno. La alimentación de oxígeno en la práctica es sólo de un 97% de pureza, siendo el resto gases no condensables, como se ha mencionado.

40 0080 También es importante mantener la fracción de oxígeno en la fase de gas (en el autoclave) en un 80% de oxígeno (base molar). Si la fracción de oxígeno es mucho menor que 80%, las reacciones se ralentizan. Durante el funcionamiento continuo de la oxidación a presión 12, la fracción de oxígeno disminuirá a medida que se desarrollan otros gases, ya que no reaccionan y se añaden lentamente a la fase gaseosa. Por lo tanto, los gases no condensables, tales como nitrógeno y argón (de la alimentación de oxígeno), y también dióxido de carbono de reacciones de carbonatos en el concentrado de cobre se desarrollan en la fase de gas a menos que se tomen medidas para limitar este desarrollo.

5 0081 Para mantener la fracción de oxígeno en la fase gaseosa, una pequeña purga de gas se elimina de forma continua para reducir la acumulación de estos otros gases. Normalmente un 10 - 20% del flujo de alimentación de oxígeno, en términos de volumen, se purga y saca del autoclave. Esta purga de gas representa una pérdida de oxígeno de modo que se mantiene al mínimo. Un compromiso razonable se hace así para mantener la fracción de oxígeno a un 80% o más, y al mismo tiempo minimizar la purga, lo que corresponde a una pérdida de un 15% de la alimentación de oxígeno.

0082 El concentrado está generalmente a temperatura ambiente en el comienzo del proceso, por ejemplo, de 5°C a 30°C, dependiendo del clima.

10 0083 Si es necesario, o se desea, el concentrado se puede someter a una etapa previa de molienda para reducir el tamaño de las partículas a un intervalo de tamaño óptimo. Normalmente, el concentrado debe tener un 90-95% de las partículas que pasan a 400 malla, es decir, 37 micras. Tales pasos de molienda son comunes en la industria y se consideran por lo tanto necesario detalles adicionales en esta divulgación.

0084 Si el concentrado está en forma sólida, a continuación, se mezcla primero con agua suficiente para formar una suspensión 8 que se puede bombear fácilmente al autoclave. Tal suspensión es normalmente de un 60 a 65% en peso de sólidos.

15 0085 Esta suspensión inicial 8 se mezcla a continuación con una solución acuosa (descrita más adelante) y se somete a la oxidación a presión 12 en el autoclave. El proceso se realiza mejor de forma continua, por lo que la solución acuosa y el concentrado se bombean tanto al extremo de alimentación del autoclave de forma continua, y la suspensión de producto se descarga de forma continua desde el otro extremo del autoclave para mantener un volumen constante de suspensión reaccionando en el autoclave en todo momento.

20 0086 Las condiciones típicas durante la oxidación a presión 12 son:

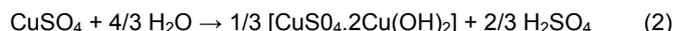
- (i) una temperatura de unos 125°C a 160°C;
- (ii) una presión total de unos 1000 kPag a 1600 kPag (incluyendo vapor y presión de oxígeno, así como la presión de menor contenido de otros gases, tales como nitrógeno, argón y dióxido de carbono);
- (iii) un tiempo de retención en el autoclave de unos 15 - 120 minutos;
- 25 (iv) alrededor de 100 - 300 g/L de sólidos en la suspensión combinada (es decir, después de la mezcla de la suspensión inicial con una solución acuosa);
- (v) la suspensión final de descarga tiene un pH de un 0,5 a 3,5; y
- (vi) la presión parcial de oxígeno es de unos 700 kPag a 1300 kPag.

30 0087 La solución acuosa de alimentación (corriente 13 en la Figura 1) al autoclave es generalmente reciclado a partir de otras partes del proceso, y contiene normalmente alrededor de 5 a 20 g/L Cu, 4 a 25 g/L Cl y ácido libre según sea necesario, pero normalmente unos 5-50g/L (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ácido fresco adicional como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se añade a las soluciones de reciclaje para lograr el ácido libre total deseado. En el arranque, se añade suficiente ácido clorhídrico para obtener la concentración deseada de cloruro. La solución de alimentación acuosa 13 contiene también sulfato como sea necesario para mantener los otros componentes en solución. Así, la solución acuosa de alimentación 13 (también denominada "ácido de alimentación") es una mezcla de iones cobre, sulfato, cloruro e hidrógeno, en alguna combinación. Otros elementos pueden estar presentes debido al reciclado de la solución, por ejemplo Fe, que puede estar desde 0-5 g/L, y la acumulación inherente de impurezas menores, tales como Mg y Zn.

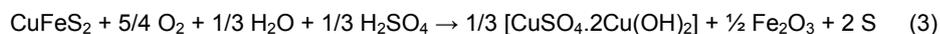
35 0088 Las reacciones que se producen durante la oxidación a presión 12 están tipificados por la reacción del mineral Cu más común, es decir, calcopirita:



0089 En la reacción (1) el Cu en el mineral de sulfuro se oxida y se convierte en sulfato de cobre, una especie soluble acuosa, es decir, Cu pasa a la solución, que se produce en condiciones ácidas (es decir, pH por debajo de 2,0), a la presión de operación normal y temperatura de aproximadamente 150°C. Sin embargo, si el pH de descarga está por encima de 2,0, el sulfato de cobre empieza a hidrolizarse a sulfato básico de cobre sólido (CuSO<sub>4</sub>.2Cu(OH)<sub>2</sub>) en el autoclave y el cobre se mantendrá en la fase sólida en lugar de la lixiviación en la fase acuosa:



0090 Así, la reacción general durante la oxidación a presión 12 (si se hidroliza todo el sulfato de cobre en solución) es una combinación de reacciones (1) y (2):



- 0091 En la práctica, pueden producirse ambas reacciones (1) y (3), (es decir, no todo el sulfato de cobre se hidroliza) dependiendo del pH de la suspensión final, que a su vez depende del equilibrio ácido en la oxidación a presión 12. La reacción (1) consume ácido, y generalmente algo de ácido se añade a la solución acuosa de alimentación 13, (de ahí su término alternativo "ácido de alimentación"). Sin embargo, también hay algunas reacciones secundarias posibles que ocurren simultáneamente que producen ácido, particularmente si está presente pirita en el concentrado, como ocurre comúnmente para concentrados de cobre. Esta situación se describe más adelante.
- 5 0092 Reacciones similares existen para otros minerales de cobre comunes, tales como bornita, covelita y calcocita, y los minerales Zn, Ni y Co correspondientes, excepto que la hidrólisis de estos metales tiende a no tener lugar en estas condiciones, por lo que las reacciones predominantes son similares a la reacción (1) no (3).
- 10 0093 En el caso de los minerales Fe pirita y pirrotita, las reacciones son normalmente:
- $$\text{FeS}_2 + 15/4 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (4)$$
- $$\text{FeS} + \frac{3}{4} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} \quad (5)$$
- 0094 Es de señalar que la pirita produce ácido en la reacción (4), mientras que la pirrotita no lo hace (reacción (5)).
- 15 0095 El ácido producido por pirita juega un papel importante en la determinación del equilibrio ácido en la oxidación a presión 12. Si el ácido producido por la reacción (4) más cualquier ácido añadido en la solución de alimentación 13 es mayor que el ácido consumido en la reacción (1) (y sus contrapartes para otros minerales de metales base, como se indica), entonces habrá un exceso de ácido y la reacción (2) será limitada o inexistente. En tal caso, Cu en un concentrado que se oxida será también lixiviado parcial o totalmente en la solución.
- 20 0096 A la inversa, si el equilibrio ácido es tal que utiliza todo el ácido creado o añadido, entonces la reacción (2) prevalecerá y la mayor parte del Cu en el concentrado que se oxida será simultáneamente hidrolizada a una forma sólida, es decir la sal básica de cobre.
- 25 0097 Todas las reacciones de oxidación anteriores son exotérmicas y los sólidos porcentuales (es decir, relación de las dos corrientes de alimentación, es decir, suspensión inicial 8 y solución acuosa de alimentación 13) se ajusta generalmente en el proceso para aprovechar esta característica. La suspensión combinada puede así alcanzar una temperatura de operación en el autoclave de aproximadamente 150°C (partiendo de una temperatura ambiente de las corrientes de alimentación de 15°C-40°C) sin recurrir a adición o eliminación (enfriamiento) externa de calor.
- 0098 En este sentido, el proceso puede decirse que corre de forma autógena, lo que evita el coste de calentar o enfriar las corrientes de alimentación o producto. Esto es una ventaja distinta al tratar corrientes de suspensión que generalmente tienen problemas de incrustaciones en los intercambiadores de calor.
- 30 0099 A veces, sin embargo, se genera calor insuficiente para los porcentajes de sólidos deseados para la operación autógena, de modo que algo de calor se puede añadir a la solución acuosa de alimentación 13. Esta situación se produce cuando están presentes minerales secundarios tales como calcocita, y se realiza menos exotermicidad en comparación con la calcopirita, por ejemplo.
- 35 0100 A la inversa, cuando la pirita está presente en grandes cantidades en el concentrado, se generan cantidades correspondientemente grandes de calor. En este caso la solución de alimentación 13 se debe mantener lo más fría posible, incluso mediante uso de torres de refrigeración para eliminar el calor, y también el porcentaje de sólidos se reduce en la medida de lo posible para evitar que la temperatura de operación de la oxidación a presión 12 se eleve sobre la temperatura objetivo.
- 40 0101 No es deseable operar la oxidación a presión 12 por encima de 160°C ya que el azufre elemental líquido (que es un producto de la reacción en el autoclave) experimenta una transformación de fase desde un estado líquido a un estado viscoso. Esta alta viscosidad es perjudicial para el proceso y por lo tanto se elige 155°C como un límite práctico aunque son permisibles pequeñas excursiones en el rango de 155°C a 160°C. Se sabe que el azufre elemental también se oxida rápidamente en estas condiciones a ácido sulfúrico por encima de 160°C, lo que es indeseable, creando un exceso de calor y ácido, consumiendo el oxígeno.
- 45 0102 Se ha encontrado beneficioso en algunas circunstancias añadir un surfactante a la suspensión de alimentación 8 para modificar la naturaleza del azufre elemental en el interior del autoclave, y descargado del autoclave, es decir, para hacer las partículas de azufre más finamente divididas. El surfactante reduce la tensión superficial de la fase de azufre líquido a la temperatura de funcionamiento, dando lugar a gotitas pequeñas en vez de grandes glóbulos de líquido en el autoclave, y pequeñas partículas sólidas correspondientes en la suspensión de producto después de la solidificación.

- 0103 Esta característica ayuda a la extracción de oro en algunos casos, y se puede lograr mediante la adición de un surfactante, tal como lignosol o derivados relacionados tales como lignosulfonato de calcio. Otros surfactantes como quebracho se sabe que realizan una función similar en el proceso relacionado de lixiviación a presión de cinc y serían probablemente eficaces aquí también.
- 5 0104 La suspensión de producto 9 en el autoclave se descarga en dos etapas, (que pueden combinarse), concretamente:
- a) descarga del autoclave, ya sea por lotes o continuamente; y
  - b) enfriamiento y despresurización, para permitir procesamiento adicional, tal como filtración, etc.
- 10 0105 En modo de descarga por lotes, los dos pasos están normalmente separados, generalmente (b) y después (a) por razones prácticas.
- 0106 En el presente ejemplo, la suspensión 9 se descarga en modo continuo, de alta temperatura y presión a presión atmosférica y una temperatura reducida de unos 95°C-102°C, (dependiendo de elevación del lugar, es decir, presión ambiente y composición de la solución). Así, los dos pasos son esencialmente combinados.
- 15 0107 La descarga de la suspensión caliente presurizada 9 del autoclave se realiza muy rápidamente de modo que hay una liberación sustancialmente instantánea de presión. Esta forma de descarga de suspensión es conocida como "vaporización instantánea", mediante el cual la suspensión se enfría casi instantáneamente por liberación de sobrepresión, es decir, liberando vapor y oxígeno, indicada por la flecha 10 en la Figura 1. La liberación se controla mediante una inductancia y tiene lugar en una fracción de segundo, por ejemplo, milisegundos. La inductancia coincide la descarga con el volumen alimentado al autoclave de modo que no hay cambio de volumen.
- 20 0108 No se sabe exactamente por qué vaporización instantánea es tan beneficioso, pero el razonamiento es como sigue:
- 0109 a) La temperatura de la suspensión durante la oxidación a presión 12, es decir, antes de la descarga, es superior al punto de fusión del azufre elemental, que es unos 115°C;
- 25 0110 b) Parpadeando la suspensión caliente de, por ejemplo 150 ° C a 100 ° C, el azufre elemental que está presente en la suspensión caliente en forma líquida, se transforma rápidamente a la forma sólida, una vez que la temperatura desciende substancialmente por debajo del punto de fusión; y
- 0111 c) Alcanzando una rápida caída en la temperatura y forzando así a la transformación líquido-sólido a ser extremadamente rápida, las partículas sólidas de azufre que se producen son sumamente finas.
- 30 0112 Sorprendentemente, se ha encontrado que este método tiene la ventaja de permitir mucho mayor extracción de metales preciosos posteriormente desde el residuo de lixiviación (después de la extracción de metales básicos).
- 0113 Esta despresurización de flash se indica en 14 en la figura 1.
- 0114 Normalmente, la suspensión de descarga 9 de la oxidación a presión 12 es sólo ligeramente ácida, pH 2-3, donde la mayoría de los minerales de cobre en el concentrado de alimentación se convierten al sulfato básico de cobre sólido, en lugar de ser lixiviados en solución. Por tanto, en este intervalo de pH, el sulfato de cobre acuoso hidroliza de la solución para formar un sólido, al menos en parte. El sólido se trata a continuación para recuperación de cobre en una etapa de lixiviación ácida posterior, normalmente a presión atmosférica.
- 35 0115 Sin embargo, como se indicó anteriormente, hay una variación del proceso, por ejemplo, para concentrados de cobre altos en pirita.
- 40 0116 Con tales concentrados de cobre la oxidación del azufre a sulfato (oxidación del azufre) durante la oxidación a presión 12 es con frecuencia mucho más alta que la media, por ejemplo, 10 - 30%. En estos casos, el diagrama de flujo de proceso tiene que modificarse para acomodar el exceso de ácido producido, lo que disminuye el pH de la suspensión 9 a pH < 2, que evita la hidrólisis de los iones de cobre como la sal básica de cobre. En este caso, no se forma sal básica de cobre y esencialmente todo el Cu es lixiviado en solución durante la oxidación a presión 12, eliminando así la necesidad de lixiviación posterior de ácido.
- 45 0117 Con el fin de lograr los mejores resultados en tales casos donde la lixiviación de ácido se elimina, el pH se mantiene deliberadamente incluso inferior a pH 1,0 – 1,5 (correspondiente a aproximadamente 10 - 20 g/L de ácido libre), en la descarga de la oxidación a presión. Dado que la concentración de cloruro en la oxidación a presión 12 ya es elevada a unos 12 g/L Cl, y la temperatura está en un rango alto, el efecto combinado es simular o incluso mejorar las

condiciones de la lixiviación ácida posterior, si tuviera lugar, tanto como para eliminar el cobre soluble en cianuro del residuo.

5 0118 La suspensión 9 que es descargada del recipiente a presión mediante vaporización instantánea 14, por lo general en el rango de un 10 - 30% de sólidos, se somete a separación líquido-sólido, tal como se muestra en 18. Normalmente esto se hace en dos etapas espesando primero la suspensión a un 40 - 60% de sólidos, y luego el subdesbordamiento del espesador es filtrado, sea por métodos conocidos de vacío o presión.

0119 Si es necesario, puede hacerse lavado en la etapa de filtración para eliminar líquido de lixiviación retenido de la torta del filtro, especialmente en el caso de concentrados ricos en pirita, donde no hay segunda operación de lixiviación de ácido.

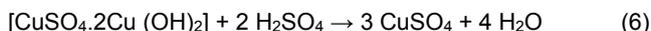
10 0120 Para facilitar la filtración de la suspensión caliente, que está a unos 95°C - 102°C después de vaporización instantánea 14, parte del rebose del espesador es enfriado mejor por métodos conocidos, (como una torre de refrigeración), y esta corriente enfriada vuelta al espesador para reducir la temperatura de funcionamiento del espesador a unos 65°C o menos, adecuada para la filtración con la mayoría de filtros.

15 0121 El resto del rebose del espesador (indicado como 19 en la Figura 1) es enviado a extracción de cobre por disolvente, como se muestra en 20.

0122 El filtrado del filtro suele ser enviado de nuevo al espesador para una mayor clarificación, y la torta del filtro enviada a la lixiviación ácida posterior, si es necesario, antes de ser tratada para recuperación de oro y plata.

20 0123 En la lixiviación ácida posterior, el residuo sólido de la oxidación a presión 12 es lixiviado en una solución caliente de ácido diluida que contiene cloruro, a fin de minimizar el contenido de cobre soluble en cianuro. Esto se conoce como "lixiviación ácida mejorada", denotada como "EAL", (indicada por el número de referencia 16 en la Figura 1) para distinguir de la etapa de lixiviación ácida posterior (lixiviación atmosférica), denotada como "AL", del proceso de la patente '708. Las condiciones de la lixiviación ácida mejorada 16 se encuentra que benefician la lixiviación de metales preciosos posterior (con soluciones de cianuro), donde el cobre es un gran consumidor de cianuro.

25 0124 La reacción principal en la lixiviación ácida mejorada 16 es la disolución de sulfato de cobre básico por ácido sulfúrico:



0125 El ácido sulfúrico puede ser convenientemente suministrado mediante refinado de la extracción de disolvente, que se describirá más adelante.

30 0126 Las condiciones son similares a la etapa de lixiviación atmosférica descritas en la patente '708, pero son más severas, con una o más mejoras tales como:

- (i) mayor temperatura: 50°C-95°C, preferiblemente 75°C, en lugar de ambiente o 20°C-40°C;
- (ii) mayor tiempo de retención: 2-4 horas, preferiblemente 3 horas, en lugar de 60 minutos;
- (iii) mayor concentración de cloruro en la solución de lixiviación: 2-10g/L, preferiblemente 4 g/L, en lugar de 0,1-1,0 g/L; y
- 35 (iv) menor pH o mayor acidez: pH 1,0-1,5, preferiblemente 1,3, en lugar de pH 1,6-2,0.

0127 No todas estas mejoras necesitan ser aplicadas al mismo tiempo, pero los beneficios parecen fluir de una combinación de estas mejoras.

40 0128 La reacción (6) no termina totalmente en la lixiviación atmosférica "normal" descrita en la patente '708 y referida anteriormente como "lixiviación ácida posterior". Normalmente 3-7% del contenido de Cu se deja en el residuo, lo que aparentemente se debe principalmente a sulfato básico de cobre sin reaccionar, quizá mezclado con o absorbido en hematita. Desafortunadamente, algo de este Cu "no lixiviado" que queda después de la lixiviación atmosférica (AL) es soluble en cianuro, es decir, forma cianuros de cobre solubles en las etapas posteriores del proceso.

0129 Sin embargo, hemos descubierto que este Cu soluble en cianuro se puede reducir sustancialmente por la lixiviación mejorada 16 (EAL), descrita anteriormente.

45 0130 La lixiviación mejorada 16 se lleva a cabo normalmente en un tren de reactores de 3 a 4 tanques agitados, con rebose por gravedad que conecta los tanques en serie. Los tanques se agitan moderadamente, para proporcionar una mezcla adecuada de líquido y sólidos. Se añade coagulante usualmente en el último (4º) reactor para ayudar a coagular sólidos finos, lo que ayuda a la floculación usada en la operación de espesamiento posterior.

- 0131 La filtración de los sólidos de lixiviación resultante de la lixiviación mejorada 16 se ve obstaculizada por la presencia de estos sólidos finos, pero afortunadamente se espesan bastante bien, siempre que se use coagulación y floculación adecuadas, produciendo corrientes de subdesbordamiento de 45 - 55% de sólidos en tiempos de ajuste razonables.
- 5 0132 La suspensión resultante de la lixiviación 16 es por lo tanto bombeada a una serie de 3 - 6 espesadores para lavado a contracorriente, (circuito CCD) con agua de lavado añadida en el último espesador y la suspensión alimentada al primer espesador. Los circuitos CCD son una tecnología bien establecida en los que el rebose de espesador de cada espesador se mueve en una dirección opuesta al subdesbordamiento de espesador, asegurando así el uso más eficiente del agua de lavado.
- 10 0133 El agua de lavado (corriente 138 en la Figura 1) utilizada en este circuito CCD se deriva parcialmente de aguas abajo en el proceso como se muestra en la Figura 1. La corriente 138 es un refinado neutralizado de una etapa de neutralización posterior 35 (ver a continuación) con sólo cantidades diluidas de cobre disuelto y ácido, haciéndolo adecuado para lavado.
- 15 0134 Puede añadirse agua de lavado adicional en forma de agua fresca dependiendo del balance hídrico del circuito total CCD-EAL. El agua fresca ayuda a eliminar pequeñas cantidades de residuo líquido con cobre arrastrado en el circuito CCD.
- 20 0135 Es una ventaja de este proceso que la mayoría de agua de lavado se genera internamente, permitiendo así que todo el proceso se ejecute con un balance hídrico positivo, es decir, se añade agua en general, en lugar de tener un exceso de líquido efluente a eliminar, que podría crear problemas medioambientales. En principio, el proceso general opera sin ningún efluente líquido y es por lo tanto considerado como un bucle "cerrado".
- 0136 El residuo lixiviado de la lixiviación mejorada 16 se separa así de la solución de lixiviación por espesamiento con el lavado, para eliminar el residuo líquido arrastrado en la máxima extensión práctica.
- 0137 El subdesbordamiento espesador final es luego generalmente filtrado como parte de la operación 17 para producir una torta de filtro 31, que está lista para la extracción de metales preciosos.
- 25 0138 El producto líquido del circuito de CCD es el desborde del primer espesador, que es el licor de lixiviación lleno 22 que se somete a extracción por disolvente 26.
- 0139 El principal beneficio de la lixiviación ácida mejorada (EAL) 16 en comparación con la lixiviación ácida (AL) de la patente '708 es la reducción del contenido de cobre soluble en cianuro del residuo resultante, que a su vez resulta en:
- 30 0140 a) Recuperación mejorada de cobre para el proceso general, aproximadamente 1% de recuperación adicional, por ejemplo, de 96% a 97% en total, y
- 0141 b) Consumo reducido de cianuro para la lixiviación con cianuro debido a formación reducida de cianuro de Cu. Este es el efecto principal ya que puede reducir la formación de cianuro de Cu en más de tres veces en algunos casos.
- 0142 Es de señalar que un efecto secundario de la lixiviación ácida mejorada 16, en comparación con la lixiviación atmosférica "normal" (AL), es lixiviación de Fe aumentada al mismo tiempo que el Cu es lixiviado. La reacción se cree que es:
- 35 
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad (7)$$
- 0143 Normalmente, el licor de lixiviación atmosférica "normal" tiene 0,5 a 1,0 g/L de Fe en solución junto con Cu, pero en la lixiviación mejorada 16, el contenido de Fe es superior a aproximadamente 3-5 g/L. Esto no es una seria desventaja, sin embargo, cuando la concentración de Fe alcanza el equilibrio con el reciclado de refinado de la extracción de disolvente, y la lixiviación neta de Fe es todavía muy baja, normalmente alrededor de 1% de Fe en el residuo. Incluso puede ser una ventaja tener la mayor concentración de Fe porque el refinado generalmente se recicla a la oxidación a presión 12, en parte, a medida que el sulfato de Fe proporciona sulfato adicional para la oxidación a presión 12, (donde hidroliza a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  *in situ*, y genera ácido en el autoclave), y por lo tanto reduce los requerimientos de ácido y por tanto los requerimientos de evaporación.
- 40 0144 El licor de lixiviación lleno (PLS), que puede ser una o dos corrientes separadas 19 y 22 producidas por la oxidación a presión 12 y la lixiviación ácida mejorada 16, respectivamente, se tratan después para recuperación de cobre mediante extracción con disolvente, como se muestra en 20 y 26 respectivamente.
- 45

- 0145 Se observará que la corriente de residuo líquido de lixiviación 19 de la oxidación a presión 12 es la misma que la corriente de rebose de espesador 19 mencionada antes. También cuando se omite la lixiviación de ácido 16, la corriente 22 no estará presente y la extracción de disolvente 26 no se produce.
- 5 0146 Las corrientes acuosas 19, 22 tienen normalmente 30 - 50 g/L de Cu y aproximadamente 10 - 15 g/L de ácido libre, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 0147 El proceso de extracción con disolvente Cu es conocido en la industria. Aunque el proceso se describe como extracción con disolvente, en realidad hay dos partes distinguibles, extracción y agotamiento, tal como se describirá.
- 10 0148 Durante la extracción con disolvente Cu 20, 26, el licor(es) de lixiviación 19, 22 se pone en contacto con un extractante orgánico, tal como LIX™ 973, (de Cognis Corporation), en una relación adecuada de fases orgánica a acuosa, normalmente 3:1. Cada extracción con disolvente 20, 26 tiene lugar en una serie de mezcladores sedimentadores u otros equipos similares, con equipo auxiliar, tal como bombas, agitadores y tanques de almacenamiento, según se requiera.
- 15 0149 Las extracciones con disolvente 20, 26 operan mejor a unos 35°C a 40°C y presión atmosférica. La temperatura se mantiene generalmente por el calor sensible de las corrientes de entrada, es decir, el licor(es) de lixiviación caliente 19, 22. Si la temperatura es excesiva pueden usarse intercambiadores de calor o torres de enfriamiento para controlar la temperatura a unos 40°C. Por el contrario, puede suministrarse calor por intercambiadores de calor si es necesario, en climas fríos.
- 20 0150 El extractante orgánico se diluye con una fase de queroseno para un rendimiento óptimo, normalmente para producir 40% en volumen de extractante.
- 20 0151 La corriente orgánica 23 alimentada a las extracciones 20, 26 se origina en la parte de agotamiento del proceso, descrito después y es también conocida como "orgánica agotada" (SO). Normalmente tiene 7 - 8 g/L de Cu en solución, dependiendo de la composición, es decir, porcentaje extractante en el diluyente, y otros factores.
- 25 0152 La mezcla de fases acuosas y orgánicas en los mezcladores sedimentadores usados en las extracciones 20, 26 se agita durante aproximadamente 2-6 minutos, luego se pasa por una zona de reposo del mezclador sedimentador para permitir la máxima separación de fases (por gravedad), y separada. Este proceso generalmente es repetido en otro mezclador sedimentador, operado en modo de contra-corriente a la primera, es decir con la corriente orgánica que fluye a contra-corriente a la corriente acuosa.
- 30 0153 Esto permite carga máxima de la corriente orgánica sin dejar de extraer máximo de cobre de la corriente acuosa.
- 30 0154 Son posibles mezcla alternativa y disposiciones de sedimentación, por ejemplo, columnas pulsadas de varios diseños.
- 35 0155 Como se muestra, los extractantes orgánicos cargados 24 y 25 de las extracciones de disolventes 20 y 26 se combinan para formar una corriente combinada, la orgánica cargada (LO) 27, que contiene generalmente 17-20 g/L de Cu, si se usa un extractante al 40% vol. Las corrientes acuosas agotadas, "refinadas", 40 y 41, respectivamente, de cada una de las extracciones de disolventes 20 y 26, contienen normalmente 10 a 15 g/L de Cu y 40-65 g/L de ácido libre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), y son recicladas para lixiviación adicional después de posible neutralización, como se describirá.
- 40 0156 La orgánica cargada (LO) 27 es entonces desprovista de su contenido de Cu, como se indica en 28, poniéndose en contacto con una corriente de ácido fuerte 29 (también referido como "electrolito agotado" (SE)), que se recicla de la etapa de extracción electrolítica y 30 que convierte la orgánica cargada (LO) 27 a la orgánica agotada (SO) 23. La orgánica agotada (SO) se recicla entonces a las extracciones 20, 26 completando el circuito, como se indica por la corriente 23 en la Figura 1.
- 45 0157 El electrolito agotado 29 está enriquecido en Cu por el proceso de separación 28, y de este modo se convierte en electrolito lleno (PE) 32, que se envía a electrólisis 30 para recuperar Cu.
- 0158 El refinado 41 producido por el circuito de extracción con disolvente 26 es ácido. Parte de ello se necesita, ya sea para la oxidación a presión 12 o para la lixiviación ácida mejorada 16 o ambas, como se describe anteriormente. Sin embargo, generalmente hay un exceso de refinado 41 que se neutraliza como se describe a continuación.
- 0159 El refinado 41 se divide, como se muestra en 44, en tres corrientes 46, 47 y 48. La división de refinado 44 está determinada por necesidades de la oxidación a presión 12 y la lixiviación 16, con el resto siendo neutralizado, tal como se indica en 35.

- 0160 El electrolito lleno 32 (PE) contiene unos 45 - 50 g/L de Cu y unos 150 - 160 g/L de ácido libre ( $H_2SO_4$ ), y se somete a la extracción electrolítica 30 para reducir la concentración de Cu en unos 10-12 g/L de Cu y producir metal cobre como cátodos de alta pureza. La extracción electrolítica 30 se lleva a cabo normalmente de modo continuo, siendo los cátodos agotados cada 5 - 8 días.
- 5 0161 Durante el proceso de extracción electrolítica 30, el electrolito lleno 32 se convierte de nuevo a electrolito agotado 29 con contenido de Cu agotado pero con mayor acidez. La composición del electrolito agotado 29 es de unos 35 - 40 g/L de Cu y unos 170 - 180 g/L de ácido libre, que luego se utiliza para más agotamiento en el circuito de extracción con disolvente. Esto completa el ciclo para el electrolito agotado - electrolito lleno.
- 10 0162 Durante la oxidación a presión 12 una pequeña cantidad de azufre en el concentrado se oxida a sulfato, que debe ser eliminado para evitar acumulación. La mayor parte de esta oxidación del azufre se debe a la reacción de pirita (4) anterior.
- 15 0163 El sulfato se elimina neutralizando parcialmente una o ambas de las dos corrientes de refinado 40 y 41 de las extracciones de disolvente 20 y 26, como se muestra en 33 y 35 en la Figura 1. En la práctica sólo una fracción del refinado 41 se neutraliza ya que no todo el ácido debe neutralizarse, el resto es necesario para la lixiviación 16 y/o alimentación de ácido a la oxidación a presión 12, como se muestra en la reacción (1), por ejemplo.
- 20 0164 La neutralización 33, 35 respectivamente se efectúa sobre el refinado 40 de la extracción con disolvente 20 y en la fracción seleccionada (la corriente 47 después de la división 44) de refinado 41 utilizando piedra caliza,  $CaCO_3$ , para reaccionar con el ácido libre en las corrientes acuosas. Este proceso se lleva a cabo en una serie de tanques agitados conectados en serie con rebose por gravedad al igual que el proceso de lixiviación ácida mejorada 16. El proceso forma yeso,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  como subproducto sólido, que se filtra y lava como se muestra en 36 y 37. Las tortas de filtro de yeso de ambas etapas de filtración 36 y 37 se combinan para su eliminación. La corriente filtrada o neutralizada de la etapa de filtro 36 se mezcla entonces con el resto del refinado ácido (corriente 46), como se indica en 38, y el producto es la corriente de alimentación 13 usada para la oxidación a presión 12, completando el circuito. El filtrado de la neutralización 35 se utiliza como un lavado 138 en el circuito CCD (separación líquido-sólido 17) después de la lixiviación ácida mejorada 16. La corriente 48 se recicla para su uso en la lixiviación 16.
- 25 0165 El residuo 31 de la etapa de lixiviación ácida mejorada 16 (después de separación líquido - sólido 17), puede someterse a flotación, como se muestra en 50 en la Figura 2, dependiendo del contenido de oro y plata. En la variación del proceso donde se omite la etapa de lixiviación 16, el residuo 31, procederá por supuesto de la oxidación a presión 12 y la separación líquido-sólido 18.
- 30 0166 Después de las separaciones líquido-sólido 17, 18, el sólido se somete a lavado a fondo para eliminar la solución arrastrada lo más posible, ya que esto beneficia la extracción de metales preciosos al reducir la entrada de compuestos de Cu solubles en particular.
- 35 0167 El propósito de la flotación 50 es rechazar una corriente de escombros 52 con valores mínimos en metales preciosos, normalmente  $<0.5$  g/t de oro, o equivalente de plata, y sin embargo aun así recuperar más de 90% de metales preciosos del residuo 31 de la lixiviación 16 en un concentrado de flotación 54. La flotación 50 busca principalmente rechazar los óxidos de hierro y la ganga en los escombros 52.
- 40 0168 Los principales constituyentes recuperados en el concentrado 54 son azufre elemental, sulfuros sin reaccionar, y más importante, los metales preciosos.
- 45 0169 La flotación 50 es un paso opcional, no es necesario en todos los casos, pero es útil para los concentrados con grados particularmente bajos de oro y plata, donde los grados bajos pueden no ser suficientes para hacer económica una recuperación de oro - plata.
- 50 0170 A la inversa, la flotación 50 no es útil para materiales de alta calidad ya que las pérdidas de los relaves 52 probablemente constituirían una penalización económica. Aunque el proceso de flotación 50 es eficiente, nunca es 100% eficaz y algunas pérdidas menores (1 - 10%) de metales preciosos a la corriente de relaves 52 son inevitables.
- 0171 Sin embargo, al rechazar los relaves 52, el concentrado de flotación 54 producido de esta manera tiene una masa menor, con concentración mejorada de metales preciosos y, por lo tanto, costes más bajos en la recuperación de oro - plata posterior.
- 0172 La pérdida de masa depende de la proporción de azufre elemental y sulfuros sin reaccionar en la materia prima, pero generalmente se puede lograr un 30 - 65% de pérdida de masa con el correspondiente aumento de 1,5 a 2,5 veces en el contenido de metal precioso, (en g/t).

- 0173 Rechazar el relave 52 tiende a disminuir los costes en la etapa de cianuración posterior. Esto es particularmente útil cuando los valores de oro y plata son bajos, y puede ser insuficiente para soportar los costes del proceso, a menos que se pueda lograr alguna mejora.
- 5 0174 El proceso de flotación 50 sigue principios bien establecidos de flotación. Ya que el azufre elemental es el principal constituyente a flotar, y es mineral fácilmente flotado, la flotación requiere reactivos mínimos, sólo una pequeña dosis (20-100 g/t) de vaporizador, como Aeroflot™ (Cytex Corp.), y unos 50 - 100 g/t de colector como Aero™ 5688 (Cytex Corp.). La recuperación de metal precioso puede mejorarse por colectores de oro-plata comunes, como Galactosol™ (Cognis Corp.)
- 10 0175 La flotación 50 se realiza generalmente al pH natural del residuo 31, después de la suspensión en agua, es decir, a un pH de 1,5-2,5. El circuito de flotación tiene normalmente sólo seis celdas más ásperas, sin limpiadores o eliminadores, y tiene un tiempo de retención total de unos 30-120 minutos.
- 0176 Después de flotación 50 el concentrado (suspensión) se filtra 51 (ver Figura 2) para producir el concentrado (torta de filtro) 54.
- 15 0177 Dependiendo del contenido de azufre del residuo 31, el concentrado 54 así producido tiene generalmente una recuperación de masa de un 35% - 70% del residuo 31. Este alto valor de masa asegura un mínimo de pérdidas de metales preciosos en los relaves 52.
- 20 0178 Normalmente la recuperación de oro y plata en el concentrado 54 es más de 90% y la recuperación de S es aún mayor. El grado final de S elemental en el concentrado 54 es generalmente de entre 35% y 75%. El concentrado 54 se trata posteriormente para la recuperación de metales preciosos y los relaves se desechan 52 al estanque de relaves, junto con el residuo final.
- 25 0179 El concentrado de flotación (torta de filtro) 54 se pone en suspensión como se indica en 60, donde se mezcla con la solución de cianuro estéril reciclada 56 para formar una pasta de alta densidad, adecuada para bombear a un recipiente a presión. Normalmente, la suspensión terminada es de unos 600 g/L de sólidos. La solución estéril reciclada 56 se utiliza en lugar de agua, porque esto minimiza la adición de agua al circuito de cianuración, y por lo tanto minimiza los requerimientos de sangrado para el equilibrio hídrico.
- 0180 Simultáneamente se añade cal apagada 58 para neutralizar los componentes ácidos restantes en el concentrado 54 y aumentar el pH hasta alrededor de pH 10-11, en preparación para la cianuración.
- 30 0181 Unos 25 a 50 kg de cal son necesarios por tonelada de residuo 54, lo que es indicativo de que algún componente(s) sólido del residuo 54 reacciona con la cal 58 durante este proceso, ya que la cantidad es demasiado alta para deberse a la ligera cantidad de ácido retenido presente en el residuo 54. Se cree que hay alguna fase tipo jarosita presente en el residuo 54, junto con la hematita, lo que explicaría el consumo de cal viva relativamente alto, ya que se sabe que la jarosita reacciona con la cal de esta manera, y se convierte a simples óxidos de Fe, liberando sulfatos ácidos en el proceso.
- 35 0182 El siguiente paso en el proceso es la cianuración de presión 70, donde el residuo en pasta y neutralizado 101 de la lixiviación ácida 16, o de la oxidación a presión 12 si no hay lixiviación ácida 16, con o sin mejora de flotación, es lixiviado con solución de cianuro (de sodio) reciclado 73, con oxígeno a alta presión 116, alrededor de 1000-10000 kPag (145 - 1450 psig).
- 40 0183 A diferencia del proceso de la patente '474, una etapa de eliminación de azufre (para azufre elemental) antes de la cianuración no es necesaria, simplificando mucho el proceso y reduciendo costes. Esta simplificación se consigue en parte por la cianuración de corta duración, lo que minimiza el tiempo para que ocurra formación de tiocianato, y también por el proceso de vaporización instantánea que minimiza la encapsulación de metales preciosos en partículas sólidas de azufre (elemental) después de la oxidación a presión.
- 45 0184 En general, la solución reciclada proporciona la mayor parte del reactivo de cianuro necesario para la cianuración a presión, pero las pérdidas inevitables de cianuro en otras partes del circuito se compensan mediante la adición de una pequeña cantidad de NaCN de adaptación(103) en una solución concentrada, por ejemplo, 25 a 200 g/L [NaCN].
- 0185 Este proceso puede llevarse a cabo en un reactor a presión agitado suavemente, (autoclave), similar al usado para la oxidación a presión 12, pero que opera con menos agitación y a temperatura ambiente, es decir alrededor de 5°C - 35°C, aunque también pueden usarse temperaturas más altas. El proceso puede llevarse a cabo en modo de lotes o continuo, pero muy probablemente el segundo es más útil para aplicaciones comerciales.

- 0186 Alternativamente, puede usarse un reactor de tubería, con una longitud larga y un diámetro relativamente pequeño, a fin de lograr condiciones de turbulencia, (con un número Reynolds muy alto), para inducir la fase de mezclado adecuada (gases, líquidos y sólidos), como se conoce para tales reactores.
- 5 0187 El tiempo de retención es relativamente corto, (en comparación con la cianuración convencional atmosférica), aproximadamente 30-120 minutos, ya que sorprendentemente esto se ha encontrado suficiente para obtener una excelente recuperación de metales preciosos desde el residuo 54 en estas condiciones. En contraste, procesos de cianuración (atmosférica) convencionales tienen tiempos mucho más largos de retención, por ejemplo, 24-72 horas. El tiempo de retención puede variar entre los límites anteriores dependiendo de la tasa de disolución del oro que puede diferir de concentrado a concentrado.
- 10 0188 La cianuración a presión 70 se ha encontrado que tiene un beneficio sorprendente pero muy importante. El corto tiempo de retención minimiza la formación de tiocianato ( $\text{NaSCN}$ ) durante la cianuración, incluso con las altas presiones de oxígeno empleadas con este fin. La producción de tiocianato puede por tanto reducirse drásticamente, en comparación con cianuración atmosférica que utiliza tiempos típicos de tiempos de retención mencionados anteriormente. Las reducciones en la producción de tiocianato con esta invención pueden ser tanto como diez veces o
- 15 más, en comparación con la cianuración convencional atmosférica con tiempos de retención largos.
- 0189 (Nótese que en esta descripción, el contenido de sodio de la mayoría de los compuestos se omite por, por tanto el tiocianato de sodio ( $\text{NaSCN}$ ) generalmente se refiere simplemente como "tiocianato". El compuesto cianuro de sodio es el agente usual de lixiviación de cianuro, aunque pueden usarse otros compuestos, como el cianuro de calcio. El compuesto cianuro de cobre ( $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ ) se refiere generalmente como cianuro de cobre, etc.).
- 20 0190 Los subproductos principales de cianuración 70 del concentrado 54 (además de metales preciosos disueltos), son cianuros de cobre, (normalmente  $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ , aunque hay otros), tiocianato ( $\text{NaSCN}$ ) y cianato ( $\text{NaCNO}$ ). Estas son las especies que causan alto consumo de cianuro, y minimizar estos subproductos caros es por ello un objetivo importante de esta invención.
- 25 0191 El exceso de formación de tiocianato, en particular, puede ser fatal para la economía del proceso, ya que esta forma de pérdida de cianuro es generalmente irrecuperable por métodos conocidos.
- 0192 La concentración de cianuro en solución es muy importante para esta invención, en particular, el cianuro activo y las concentraciones totales de cianuro.
- 30 0193 Con el fin de lograr lixiviación satisfactoria de oro y plata durante el proceso de cianuración a presión sobre residuos de cobre, se ha encontrado necesario mantener altos niveles de cianuro activo, (un término descrito en Definiciones de Términos más adelante). Unos 1000 ppm o mg/L de  $\text{NaCN}$  como cianuro activo se necesitan para alcanzar altos valores de recuperación de oro y de plata, aunque esto puede variar de unos 500 a 2000 ppm de cianuro  $\text{NaCN}$  activo.
- 35 0194 También se ha encontrado necesario limitar el cianuro total, como se define en Definición de Términos, a aproximadamente 3000 - 4000 ppm  $\text{NaCN}$ , con el fin de minimizar las pérdidas de cianuro como vapor  $\text{HCN}$ , solución de cianuro arrastrada en el residuo final, y también para minimizar la producción de tiocianato durante la cianuración a presión. En la práctica, la concentración total de cianuro puede variar de unos 1000 a 1.000 ppm  $\text{NaCN}$ , pero el rango 3000 a 4000 ppm se ha encontrado óptimo. Esto proporciona el compromiso óptimo entre pérdidas de cianuro, tamaño mínimo de la planta de proceso, y recuperación satisfactoria de oro y plata.
- 40 0195 La suspensión resultante 71 de la cianuración a presión 70, que por ejemplo se descarga continuamente desde el recipiente a presión y se almacena temporalmente en un tanque de retención, se filtra como se indica en 72, y para la recuperación óptima del oro y la plata se lava primero con una solución estéril 105, y posteriormente con agua fresca 115 para recuperación óptima de la solución de cianuro. La torta del residuo resultante (117), por ejemplo, que contiene menos de unas 0,2 ppm de oro se elimina al escombros. Los filtrados combinados 118 (solución llena) son luego tratados primero para recuperación del metal precioso como se indica en 74, sea por el conocido proceso de absorción de
- 45 carbono o algún otro absorbente, tales como una resina genérica desarrollada a este fin, y luego la solución resultante estéril 76 se trata para recuperar cianuro antes de reciclar de vuelta al recipiente de cianuración a presión (como se indica por la corriente 73).
- 50 0196 El carbón o resina cargado 75 de la absorción de carbono 74 se trata por uno de varios procesos comercialmente practicados para recuperar los metales preciosos. Normalmente, esto implica la elución 77 del carbono o resina seguido de extracción electrolítica 80 del eluato 79 para obtener el producto de oro/plata.
- 0197 La solución estéril 76 de la absorción de carbono 74 se divide, como se indica en 130, en corrientes 104 y 132. Es la corriente 132 la que se somete al proceso de recuperación de cianuro.

0198 La corriente restante 104, que no se somete al proceso de recuperación de cianuro es reciclada y dividida en 134 y 136 para proporcionar las corrientes 105, 106 y 56 que se utilizan respectivamente para el primer lavado antes mencionado, y para cianuración de presión 70, y la etapa de repastar y neutralizar 60.

5 0199 El proceso de recuperación de cianuro es bastante complejo, y tiene una serie de variaciones. Esencialmente, sin embargo, la solución estéril 76 tiene que ser tratada para eliminar los tres subproductos mencionados anteriormente, es decir, Cu, tiocianato y cianato, o se acumularan de manera indefinida en la solución de reciclaje 104.

10 0200 Los cianuros de cobre son tratados principalmente por una modificación mejorada del bien conocido proceso AVR (Ácido-Volatilización-Reneutralización), en el que la mayor parte del cianuro unido en el complejo de cianuro de cobre se recupera como cianuro activo (NaCN), y se recicla de nuevo para más lixiviación de oro y plata (corriente 73). Así el cianuro convertido en cianuros de cobre no es una pérdida neta de cianuro, pero sí representa un coste en el proceso de reciclaje. El cobre en el complejo de cianuro se precipita sea como CuCN sólido, Cu<sub>2</sub>S sólido (con un agente de precipitación de sulfuro, tales como NaSH), ver más abajo, o preferiblemente como CuSCN sólido. En la mayoría de los casos, tal Cu puede recuperarse de tales precipitados por tratamiento posterior, por ejemplo reciclando (corriente 82) a la oxidación a presión 12, y por lo tanto no representa una pérdida en la recuperación de Cu.

15 0201 En general, se ha encontrado beneficioso usar precipitación de CuSCN para la eliminación de Cu, ya que esto elimina simultáneamente los iones de tiocianato de la solución de recirculación de cianuro. Este proceso tiene lugar durante el proceso de acidificación y precipitación 78 cuando la solución estéril 132 es acidificada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (113) para bajar el pH de la región alcalina (pH 10 - 11) a la ácida (pH 2 - 4). En la solución ácida, los complejos de cianuro de cobre son inestables formando iones de HCN y Cu<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>, permitiendo así que los iones de Cu<sup>+</sup> reaccionen con los iones SCN<sup>-</sup> y formen CuSCN insoluble. La reacción global es:

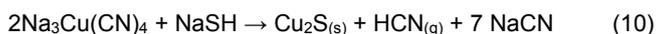


25 0202 Sin embargo, el alcance de la reacción (8) para la eliminación simultánea de Cu y SCN de la solución está limitado naturalmente por el componente que está presente en menor cantidad. Dependiendo de la materia prima para la cianuración a presión 70, y las condiciones de cianuración a presión 70, se pueden formar sea exceso de Cu o exceso de SCN. Por ejemplo, los tiempos de retención más largos en la cianuración a presión 70 conducen a alta producción de SCN, y lixiviación inadecuada en la lixiviación ácida 16 conduce a alta presencia de Cu en la cianuración a presión 70. Asimismo, la producción de SCN en la cianuración a presión 70 parece variar de un materia prima a otra por razones que no se comprenden todavía.

30 0203 Las cantidades excesivas de Cu (más allá de los requisitos para la reacción (8)) se pueden eliminar por acidificación para precipitar CuCN sólido como en la siguiente reacción:



0204 O sulfurizando con un reactivo tal como NaSH para precipitar Cu<sub>2</sub>S sólido, como en la siguiente reacción:



35 205 El exceso de SCN sólo puede ser eliminado por sangrado de la solución estéril por el circuito de destrucción de cianuro 90, ver a continuación.

40 0206 El tercer subproducto mencionado anteriormente es cianato, o NaCNO. Pequeñas cantidades de este compuesto se forman durante la cianuración 70 y se cree que están relacionadas con la reducción de iones cúpricos (Cu<sup>2+</sup>) a iones cuprosos (Cu<sup>+</sup>) durante la cianuración de cobre. Sorprendentemente, la cantidad de CNO formado es bastante pequeña, y menos de lo que se esperaba de la cianuración de Cu, pero es sin embargo significativa. El cianato tiende a acumularse en la solución de cianuro a reciclar, y, finalmente, se debe retirar de algún modo.

0207 El CNO y cualquier ion SCN residual puede ser purgado del circuito al estanque de relaves una vez que la solución ha sido tratada para la destrucción del cianuro 90, ya que estas especies por lo que sabemos no se consideran tóxicas.

45 0208 El proceso de acidificación 78 para la recuperación de cianuro se hace en reactores cerrados para contener todos los vapores de HCN, con adición continua de ácido sulfúrico 113 a un pH 2-4. Es adecuado un reactor tubular único con un tiempo de retención de unos 15-45 minutos a temperatura ambiente. No se requiere agitador mecánico ya que basta un mezclador estático.

50 0209 La suspensión acidificada 81 se filtra mediante un filtro cerrado, como se indica en 84, para eliminar los sólidos de CuSCN 82 y otros sólidos precipitados, como CuCN, dejando las fases gaseosas y líquidas juntas en el filtrado 85 que es bajo en cobre. La torta del filtro se puede lavar con agua fresca 114, y se recicla a la oxidación a presión 12 para recuperación de Cu.

- 0210 La mezcla filtrado/gas 85 es dividida 88 en dos corrientes 86 y 87, como se indica en 88. Una corriente 86 va a neutralización 89 y la otra corriente 87 pasa a eliminación de HCN 92 y absorción 94 para retirar la mayor parte del cianuro antes de la etapa de destrucción de cianuro 90.
- 5 0211 La división 88 está determinada en parte por la necesidad de un equilibrio hídrico (la corriente enviada a eliminación 92 es finalmente descartada), y en parte por necesidad de limitar el tenor de cianuro total en la corriente de estéril reciclado 73 (para limitar pérdidas de vapor de HCN por todo el circuito). Un límite superior de unas 3000 ppm total de NaCN se encuentra adecuado para minimizar tales pérdidas de sustancias volátiles.
- 10 0212 El grado de cianuro es determinado en gran medida a su vez por la concentración de Cu que compleja el cianuro. Cuando es baja la lixiviación de Cu, los grados de cianuro son también bajos, y si suficientemente bajos, todo el producto acidificado puede ir al eliminador 92.
- 0213 A la inversa, cuando la lixiviación de Cu es alta, más producto de acidificación tiene que ser encaminado a través de neutralización 89 en lugar de eliminación 92, ya que esta ruta permite que sea precipitado más Cu en el siguiente ciclo a través de la acidificación.
- 15 0214 El fin de la neutralización 89 es subir el pH de nuevo al nivel usado para cianuración a presión 70, es decir pH 10-11, y permitir reciclar corriente se como licor estéril (corriente 73).
- 0215 Se usa sosa caústica 119 como reactivo para la neutralización 89. Se necesitan unos 2-4 kg de NaOH por tonelada de residuo alimentado a la planta. Algo de NaOH adicional se suministra por la corriente del producto 121 de la absorción de HCN 94.
- 20 0216 Las condiciones durante la neutralización 89 son normalmente 5-60 minutos de retención, a temperatura ambiente, en un reactor cerrado, para evitar la pérdida de vapor de HCN. Un reactor agitado mecánicamente o un mezclador estático son apropiados, empleando adiciones y descarga continuas.
- 0217 El gas de HCN se convierte de nuevo a NaCN durante esta operación, usando NaOH añadido (119) o el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ya en solución, como la fuente de Na.
- 25 0218 Durante el agotamiento 92, la corriente de filtrado (producto de acidificación) 87 es despojada de su fase de gas HCN por contacto de corriente de aire en una torre de relleno, llevado a cabo convenientemente en modo continuo de operación para producir un vapor de HCN 93 y una solución 96 de bajo cianuro. En el pH utilizado 2-4, el HCN es fácilmente agotado y se observa prácticamente la recuperación cuantitativa de HCN.
- 0219 Temperaturas ambiente son adecuadas y una corriente de aire 107 de unos 1,0 litros de aire por m<sup>2</sup> de embalaje por minuto ha sido adecuada, aunque esto puede variar considerablemente.
- 30 0220 El producto gas 93 que ahora contiene HCN es luego absorbido 94 en una solución cáustica 112 de manera continua, utilizando prácticas de absorción conocidas. Se ha encontrado adecuada una bandeja de burbujas o una columna de relleno,.
- 0221 Las condiciones en el absorbedor 94 son pH 11-12 con NaOH 112 añadido en forma concentrada para mantener este pH. El consumo de NaOH es normalmente 2-4 kg/tonelada de residuos.
- 35 0222 En el absorbedor 94 el HCN se convierte a NaCN para producir una solución de NaCN 121 que luego pasa al reactor de neutralización 89, para formar una corriente combinada con la otra corriente de filtrado 86 que es reciclada como licor estéril 73 para la cianuración a presión 70. El gas depurado 123 se ventea a la atmósfera.
- 40 0223 La destrucción de cianuro 90 se usa para tratar la solución baja en cianuro 96 desde el agotador 92, a fin de mantener un balance hídrico en todas partes, y purgar algunas impurezas que de otra manera se acumularían indefinidamente.
- 0224 Más particularmente, la solución baja en cianuro 96 se procesa mediante el circuito de destrucción de cianuro 90 utilizando SO<sub>2</sub> o peróxido como el oxidante 111, aire 110, y sulfato de cobre 108 (como catalizador), según tecnología conocida. Se usa cal apagada 109 para elevar y mantener el pH en 8.
- 45 0225 Especies de cianuro de ácido fuerte disociable que pueden estar presentes en la solución 96 se oxidan a cianato de manera eficiente por la mezcla aire/SO<sub>2</sub> 110/111. Notablemente, SCN no se ve afectado por este proceso y pasa virtualmente sin cambios.
- 0226 La especie principal del producto es cianato, CNO, que se considera relativamente benigno para el entorno y por tanto puede ser descargado a un estanque de relaves.

0227 Dos reactores se utilizan normalmente en modo continuo, con control de pH en el primer reactor con cal apagada, a pH 7-9, y aire/SO<sub>2</sub> en ambos. El contenido de SO<sub>2</sub> de la mezcla de aire es normalmente de 1-2%, pero puede ser variado. El sulfato de cobre se añade a una dosificación de unos 0.03 kg/t de residuos.

5 0228 El tiempo de retención es de unas 4 a 8 horas combinadas en ambos reactores, y son adecuadas temperaturas ambientales.

0229 La suspensión de producto de los reactores destructores de cianuro se filtra a continuación por métodos de vacío, como se indica en 98, para producir un filtrado 100 y una torta de filtro 102. El filtrado 100 puede reciclarse a la oxidación a presión 12 o descargarse a un efluente o al estanque de relaves.

10 0230 La torta de filtro 102 se compone principalmente de yeso (> 95%) con cantidades traza de Cu y Fe (originándose como trazas de cianuro de Fe, y que también lixivía). Se envía a escombrera.

0231 Una serie de ejemplos se proporcionan ahora para demostrar las mejoras del nuevo proceso.

0232 La Tabla 1A muestra los ensayos clave para los diferentes concentrados usados en los ejemplos. La Tabla 1B describe la mineralogía determinada por un mineralogista, reconciliada con los ensayos.

15 **Tabla 1A: Ensayos de Concentrados usados para los Ejemplos**

Concentrado #	Cobre	Hierro	Azufre	Oro	Plata		
	I		26.4%	29.9%	35.4%	8.9 g/t	64 g/t
	II		28.3%	25.8%	28.8%	9.1 g/t	51 g/t
	III		28.5%	29.9%	26.4%	12.0 g/t	32 g/t
20	IV		28.3%	28.9%	31.7%	7.1 g/t	15.5 g/t

**Tabla 1B: Mineralogía Estimada de Concentrados usados para los Ejemplos**

Concentrado #	Calcopirita	Covelita	Bornita	Calcosina	Magnetita	Pirita		
25	I	63%	1%	6%	x	21%	x	
	II	60%	1%	11%	x	12%	x	
	III	73%	x	4%	0.5%	0.5%	10%	
	IV	82%	x	x	x	6%	x	

30 **Ejemplo 1**

0233 El siguiente ejemplo muestra los resultados de usar tecnología conocida para tratar un concentrado de cobre y oro, es decir, oxidación a presión y lixiviación para la extracción de cobre seguida de cianuración del residuo para oro y plata a presión atmosférica (en el aire) usando niveles modestos de cianuro.

a) Extracción de Cobre

35 0234 143 g de Concentrado I, compuesto principalmente de calcopirita con 20% de pirita y cantidades menores de bornita, se molió en húmedo en un triturador de cilindros de laboratorio para 97% de paso a 45 micras. El contenido de pirita es relativamente alto para un concentrado de cobre, lo que generalmente conduce a alta oxidación de azufre en un proceso de recuperación hidrometalúrgica de cobre, como el proceso descrito en la patente '708. Los sólidos molidos se suspendieron a 130 g/L, usando 1050 mL de una solución CuSO<sub>4</sub>-CuCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hecha para contener 12 g/L Cl, 12 g/L  
40 Cu, y 15 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La suspensión se colocó en un autoclave de 2L de titanio, que se selló y se calentó externamente a

5 150°C. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, se suministró oxígeno de alta pureza (100%) a alta presión al autoclave para obtener una presión total de 1380 kPag (200 psig), a 150°C de temperatura de operación. A esta temperatura, la suspensión tiene una presión de vapor de aproximadamente 410 kPag, por lo que la presión parcial de gases no condensables fue aproximadamente 970 kPag. Este fue principalmente oxígeno, pero incluía pequeñas cantidades de nitrógeno, atrapadas durante el procedimiento de sellado y cualquier CO<sub>2</sub> (que se puede formar durante el período de reacción, como resultado de reacciones secundarias entre el ácido de alimentación y pequeñas cantidades de minerales de carbonato en la muestra).

10 0235 El oxígeno en el autoclave fue consumido rápidamente tan pronto como fue aplicado, debido a la reacción con los minerales de sulfuro, como la reacción (1). Sin embargo, la presión en el recipiente se mantuvo a aproximadamente 1380 kPag por un tanque de suministro de oxígeno nuevo equipado con un regulador de presión constante ajustado para esta presión. La reacción se continuó de esta manera durante 90 minutos, manteniendo la temperatura a 150°C por medio de serpentines de refrigeración internos suministrados con agua fría. Durante este tiempo, la suspensión se agitó vigorosamente para conseguir una dispersión fina del oxígeno dentro de la suspensión y lograr ritmos de reacción rápidos.

15 0236 La captación de oxígeno se determinó midiendo la pérdida de peso del tanque de suministro de oxígeno al autoclave, corregido para pérdidas menores. Después de 90 minutos bajo estas condiciones, la suspensión resultante se enfrió a 80°C durante un período de varios minutos utilizando los serpentines de enfriamiento internos y liberando suavemente la presión. La suspensión se filtró luego, y se lavó a fondo con agua, produciendo 118 g de un residuo que contiene 0.96% de cobre, 10.0 g/t de oro y 45 g/t de plata, 985 mL de un primer filtrado que contiene 44 g/L de Cu, 12 g/L de Cl, 9 g/L de ácido libre, pH de 1.39, y 2125 mL de un filtrado de lavado con 1.8 g/L de Cu, 0.5 g/L de Cl.

20 0237 Debido a la oxidación de la pirita, la acidez del licor de producto era suficientemente alta por lo que no se formó sulfato básico de cobre y todo el cobre oxidado se lixivió. Por lo tanto no se necesitó lixiviación adicional para la extracción de cobre, que fue del 97% respecto a la solución.

25 0238 Nótese que se encontraron en esta etapa algunas pérdidas menores de oro y plata debido a razones mecánicas en este pequeño aparato de prueba a escala. No se detectó solubilización significativa de oro o plata.

#### b) Extracción de Oro y Plata

30 0239 45 g del residuo de la lixiviación de cobre se resuspendieron a 390 g/L de sólidos en un vaso de precipitados cubierto usando 98 mL de agua fresca a temperatura ambiente (20°C) y llevado a pH 10,6 usando 2,3 g de cal en forma de suspensión (250 g/L suspensión de cal). 0,25 ml de una solución de NaCN de 100 g/L se añadió a la suspensión para conseguir una concentración inicial de 0,25 g/L de NaCN y comenzar el proceso de cianuración. La suspensión se agitó suavemente durante 72 horas a temperatura ambiente y la presión con entrada de aire habitual limitada. A la conclusión de la prueba, la suspensión se filtró y se lavó con agua fresca, produciendo una torta de filtro de 47 g que contiene 8.2 g/t de Au y 24.8 g/t de Ag, 54 mL de filtrado que contiene 166 ppm de cianuro total, 77 ppm de Cu, 8 ppm de SCN, 0.7 ppm de Au, 8.3 ppm de Ag, 28 ppm de CNO, y 359 mL de agua de lavado que contiene 17 ppm de NaCN total, 8 ppm de Cu, 2 ppm de SCN, 0.08 ppm de Au, 0.9 ppm de Ag y 3 ppm de CNO. La extracción de oro desde este residuo fue de 15%, en base la solución y análisis de residuos. La extracción de plata fue de 45%.

0240 Más datos y cálculos para este ejemplo se muestran en las Tablas 5A, 5B y 5C a continuación.

#### c) Conclusiones

0241 La extracción de cobre funcionó bien pero la extracción de oro no lo hizo.

40 0242 El consumo de reactivos durante el proceso de extracción de oro, a 0,5kg NaCN/t de residuo, estaba dentro del rango típico para minerales de oro, pero la extracción de oro y plata fue pobre. Por lo tanto se debe concluir que las condiciones de proceso usadas en este ejemplo (cianuración convencional a presión ambiental de aire), no son adecuadas para el residuo de cobre. La mayor parte del cianuro agregado fue consumido por la formación de cianuro o tiocianato de cobre, y estaba disponible insuficiente cianuro libre para extracción de oro y plata.

45 0243 Este ejemplo ilustra la dificultad fundamental de afrontar el reto de extraer oro y plata a partir del residuo de cobre en este proceso.

#### Ejemplo 2

0244 El siguiente ejemplo ilustra el efecto de aumentar la concentración de cianuro en la recuperación de oro y plata y también en el consumo de cianuro. Para minimizar las pérdidas de cianuro debido a altas concentraciones, el NaCN se

añadió en parte en el inicio (10% del total) y luego el restante 90% se añadió lentamente durante todo el periodo de reacción para compensar las pérdidas de cianuro y mantener un alto nivel de cianuro en todo momento.

**a) Extracción de Cobre**

5 0245 143 g del Concentrado I (Tabla 1) se molió de nuevo y se sometió a oxidación a presión en un proceso por lotes en condiciones similares a las descritas en el Ejemplo 1, excepto por un tiempo de retención más corto de 60 minutos. El residuo lavado que contiene 10.5 g/t de oro y 43 g/t de plata se utilizó para la extracción de oro y plata.

**b) Extracción de Oro y Plata**

10 0246121 g de residuo de la extracción de cobre fue resuspendido a 400 g/L de sólidos usando agua fresca, y se neutralizó a pH 10.6 con cal. Un pequeño volumen de 100 g/L de solución de NaCN se añadió a la suspensión para conseguir una concentración inicial de 0.5 g/L de NaCN en la suspensión y comenzar el proceso de cianuración. La suspensión fue (suavemente) agitada como antes en un vaso de precipitados pequeño parcialmente cubierto, a temperatura y presión ambiente durante 66 horas.

15 0247 Se continuaron adiciones dosificadas de la solución de NaCN concentrada a un caudal de 0,8 ml por hora durante las primeras 60 horas de la prueba hasta un total de 5 g/L de NaCN añadido a la suspensión. Después de 66 horas, la suspensión se filtró y se lavó con agua fresca, produciendo una torta de filtro (126 g) que contiene 4.2 g/t de Au y 6.2 g/t de Ag, un filtrado (300 mL) que contiene 1.47 ppm de Au, 10.2 ppm de Ag, 2796 ppm de cianuro total, 3500 ppm de SCN, 1098 ppm de Cu, 169 ppm de CNO, y agua de lavado (1350 mL) que contiene 166 ppm de NaCN total, 57 ppm de Cu, 172 ppm de SCN, 0.09 ppm de Au, 0.6 ppm de Ag, y 11 ppm de CNO.

0248 La extracción de oro desde este residuo fue del 58,1%, y plata fue del 85,1%, basada en ensayos de sólidos.

20 0249 Más detalles de los resultados se muestran en la Tabla 10 a continuación.

**c) Conclusiones**

0250 El cianuro adicional añadido (diez veces más que en el Ejemplo 1) usando cianuración convencional (a presión ambiente) dio lugar a una mejor extracción de oro y plata, pero todavía era inaceptablemente baja. También el consumo de reactivo fue muy alto en 17.6kg NaCN/t de residuo.

25 **Ejemplo 3**

0251 El ejemplo siguiente repite las condiciones del Ejemplo 2, es decir, con cianuración a presión ambiente de aire y adición continua de cianuro durante la lixiviación, pero con aumento de la concentración de cianuro aún más para mostrar el efecto sobre la recuperación de oro y plata.

**a) Extracción de Cobre**

30 0252 El Concentrado I se molió de nuevo y se sometió a oxidación a presión en un proceso por lotes en condiciones similares a las descritas en el Ejemplo 2.

35 0253 Después de 60 minutos de oxidación a presión en estas condiciones, la suspensión se enfrió, se filtró para producir un filtrado primario y, a continuación se lavó a fondo con agua, produciendo un residuo que contiene 1,0% de cobre, 10,5 g/t de oro y 56 g/t de plata, y un filtrado secundario o de lavado. La extracción de cobre fue de 97% basada en el contenido de residuos de cobre y una pérdida de masa del 17%.

**b) Extracción de Oro y Plata**

40 0254 75 g de residuo (base seca) de la extracción de cobre se resuspendió a temperatura ambiente (~ 20°C) en un vaso de precipitados pequeño como en los Ejemplos 2 y 3, usando agua fresca y llevó a pH 10,6 con cal. La densidad de sólidos de la suspensión después de resuspensión fue 150 g/L de sólidos, que es más baja que en el Ejemplo 2. Esta densidad fue elegida porque iban a añadirse cantidades mucho más grandes de cianuro. Disminuir la densidad de sólidos de la suspensión tiene el efecto de diluir el cianuro en solución, lo que disminuye las pérdidas por volatilización.

45 0255 14.3 ml de 100 g/L de solución de NaCN se añadió a la suspensión para iniciar el proceso de cianuración, con una concentración inicial de ~3000 mg/L en la solución de NaCN. Hubo más adiciones de la solución de NaCN concentrada a intervalos periódicos a fin de mantener una concentración de 3000 mg / L de cianuro titulado, (tal como se determina por titulación), véase Definición de Términos a continuación. Entre adiciones de cianuro, la concentración de cianuro titulado disminuyó. El gráfico de cianuro titulado vs tiempo se muestra en la Figura 3.

0256 Hubo cinco adiciones de solución de NaCN en las primeras 7 horas de lixiviación con cianuro, en 1-2 horas de intervalo. Cada vez se añadió suficiente cianuro para llevar el cianuro titulado hasta el nivel 3000 mg/L.

5 0257 Tras 7 horas, la cianuración continuó sin más adiciones otras 17 horas (durante la noche). Al día siguiente, tras titulaciones adicionales, se hicieron tres adiciones más, la última a las 28 horas. La suspensión se agitó durante otras 20 horas, (para un total de 48 horas) y entonces terminó el experimento. La suspensión se filtró para producir una torta de filtro, cuyos filtrados y filtrados lavados fueron analizados cada uno como en el Ejemplo 1. Ver Tabla 2 para el perfil de adición de NaCN para el presente ejemplo.

**Tabla 2: Adiciones de NaCN para el Ejemplo 3**

10	Tiempo (hrs)	NaCN titulado (g/L)	g NaCN añadido	NaCN g acumulado	dosis NaCN acum. (kg NaCN/t alimentación)
	0	3	1.4	1.4	18.7
	1.3	0.61		1.1	2.5
	2.3	1.5	0.73	3.23	43.1
	3.3	1.25		0.86	4.09
15	5.3	1.04		0.98	5.07
	7.3	1.14		0.95	6.02
	23.3	0.23	1.43	7.45	99.3
	24.8	1.18		0.95	8.4
	28.8	0.89	1.13	9.53	127.1
20	48.0	x	0	9.53	127.1

0258 Un total de 9.5 g de NaCN, o 15.1 g/L NaCN, se añadió durante todo el tiempo de retención de 48 horas

0259 Más datos y resultados para este ejemplo se muestran en la Tabla 5A, B y C.

25 0260 El licor de producto final contenía 5040 mg/L SCN. La recuperación de oro y plata en este ejemplo fue 91% y 98%, respectivamente, lo cual fue una mejora de los Ejemplos 1 y 2. El cianuro agregado total, sin embargo, fue 127 kg NaCN/tonelada de sólidos de alimentación, demasiado alto para un proceso económico. A partir de ensayos de solución del licor producto, se calculó que la pérdida de NaCN debido a la formación de tiocianato fue 28 kg/t de alimentación, debida al cobre fue 17 kg/t de alimentación y debido a la formación de cianato fue 1.9 kg/t de alimentación. El resto fue probablemente debido a la volatilización y cualquier cianuro no utilizado que permaneció en la solución de lixiviación.

### c) Interpretación de resultados

30 0261 Los datos de este ejemplo se muestran en la Figura 3, donde se muestra el nivel de cianuro titulado en función del tiempo. Se puede observar que para las primeras horas, el cianuro titulado descendió precipitadamente del objetivo 3000 mg/L hasta 1500 mg/L o menos, después de un corto período, es decir, menos de una hora, indicando un rápido consumo de cianuro en esta etapa, probablemente debido a la formación de cianuros de cobre principalmente.

35 0262 Al final de las primeras 24 horas, el cianuro titulado había disminuido a unos 200 mg/L, y con adiciones posteriores de NaCN, se vieron más disminuciones (más lentas) en el cianuro titulado, probablemente debido a formación de tiocianato.

40 0263 Al final de la prueba, el cianuro total en el filtrado se midió como 2227 mg/L de NaCN. También la concentración de Cu en el filtrado se analizó como 802 mg/L de Cu. De estos ensayos, es posible considerar si hay cualquier cianuro activo (ver Definición de Términos) presente en la solución en esta etapa, es decir, cianuro que no está complejoado de otra forma y por lo tanto disponible para la lixiviación de oro.

0264 En la muestra tomada al final del ensayo, el cianuro total (en peso) es insuficiente para complejar todo el Cu como complejo de tetraciano, es decir, es menos que 3.085 veces la concentración de Cu:

(i)  $802 \text{ mg/l Cu} \times 3.085 = 2474 \text{ mg/l}$  de NaCN necesario para complejar todo el Cu como complejo de tetracianuro;

(ii)  $2227 \text{ mg/l}$  de NaCN es el cianuro total observado; y

(iii) Cianuro activo calculado =  $2227 - 2474 = -247 \text{ mg/l}$ , es decir, negativo.

- 5 0265 Sin embargo, este (-247 cianuro activo) es el cálculo para el final del período de lixiviación de cianuro, es decir, 48 horas, y no se hicieron más adiciones para las últimas 20 horas, es decir, en el período de 28-48 horas.

0266 En la Figura 4 se muestra el cianuro activo calculado en función de tiempo. Se varió desde un mínimo de  $-1000 \text{ mg/L}$  de NaCN (24 horas) hasta  $+1700 \text{ mg/L}$ , con un promedio de unos  $+200 \text{ mg/L}$  de NaCN, aproximadamente.

- 10 0267 Nota: El cianuro activo durante la prueba se estimó mediante procedimiento de cianuro titulado, con la suposición de que los complejos de cobre-cianuro están titulados desde  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  sólo hasta la especie  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ . Se asumió también que todo el cobre se lixivia en solución en la primera hora, y por tanto el ensayo de cobre se usó para determinar el NaCN complejado con cobre durante toda la prueba. Cianuro activo se calculó del valor de cianuro titulado y deduciendo NaCN complejado como  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ .

#### d) Conclusiones

- 15 0268 El cianuro extra añadido resultó en buena extracción de oro y plata (91% y 98%) debido al mantenimiento de una concentración de cianuro activo positivo durante la mayor parte del período de cianuración. Sin embargo, el consumo de reactivo fue muy alto a  $127 \text{ kg NaCN/t}$  de residuo. Gran parte del cianuro fue consumido por la formación de cianuros de cobre y tiocianato, pero también había pérdidas "no contadas", probablemente debidas a volatilización de HCN debida a concentraciones de cianuro muy altas empleadas en la solución y también debido al largo tiempo de retención.

- 20 0269 Estas condiciones, con  $9.5 \text{ g}$  de NaCN añadido en general a la lixiviación (recipiente de cianuración) no darían un proceso económico.

0270 Se ha de concluir por tanto que el proceso de cianuración convencional en el residuo de cobre, llevado a cabo en condiciones de temperatura y presión atmosféricas (ambiente), con tiempos de retención largos, es capaz de lixiviar oro y plata, pero sólo si la concentración de cianuro activo se mantiene positiva.

#### 25 Ejemplo 4

0271 Los tres ejemplos anteriores emplean todos modos de lotes, tanto para extracción de cobre (oxidación a presión) como para extracción de oro y plata (cianuración atmosférica).

- 30 0272 En este ejemplo se describe el efecto de un residuo de cobre producido por un proceso de oxidación a presión continuo en la extracción de oro y el consumo de cianuro durante el proceso de lixiviación de oro. El procedimiento para la cianuración fue el mismo que en el Ejemplo 3, con adiciones periódicas de cianuro en el período de ensayo.

0273 El proceso de oxidación a presión utilizado en este ejemplo es la variación del proceso antes descrita, que no incluye la lixiviación ácida posterior.

#### a) Lixiviación de Cobre – Modo Continuo a Escala Piloto

- 35 0274 El Concentrado I de cobre se redujo de cómo se recibió  $42\% +37 \text{ micras}$  (400 malla) a  $8\% +37 \text{ micras}$  detectando primero usando un tamiz oscilante equipado con un tamiz de malla Tyler Series 325, y luego moliendo los sólidos resuspendidos de gran tamaño en un molino de bolas continuo. Los sólidos molidos fueron espesados, y luego recombinados con los sólidos de tamaño inferior para formar suspensión de sólidos al  $65\%$ , suficientemente fluida para ser adecuada para bombeo a un recipiente a presión.

- 40 0275 El recipiente a presión utilizado para la oxidación a presión fue un autoclave de titanio de  $66 \text{ L}$  con un volumen activo de unos  $30 \text{ L}$  de suspensión, después de descontar el espacio consumido por los internos, volumen de gas sobre la suspensión y arrastres de gas en la suspensión. El autoclave de  $30 \text{ cm}$  de diámetro era de diseño horizontal, cilíndrico con cinco compartimentos que eran de aproximadamente el mismo tamaño y separados por paredes de partición que alcanzan un  $80\%$  de la altura de los compartimentos. Cada compartimento estaba equipado con agitadores mecánicos, deflectores y rociadores de oxígeno para una entrega eficiente y dispersión de oxígeno en la suspensión.

- 45 0276 Se tomaron disposiciones para el control de temperatura dentro del recipiente por serpentines internos conectados a las fuentes de calentamiento o enfriamiento, (según sea necesario), y para la entrada continua pero separada de

ambas corrientes de alimentación, es decir, suspensión concentrada y alimentación de ácido. La descarga era semi-continua basada en un sensor de nivel en el último compartimiento, para mantener un nivel constante en el recipiente.

5 0277 Debido a la pequeña escala del autoclave, la pérdida de calor debido a la radiación y la convección es mucho mayor que la que se encuentra en un recipiente a escala comercial. Aunque la naturaleza exotérmica del proceso de oxidación a presión permite la operación autógena a una escala comercial, y de hecho es un criterio de diseño, en este autoclave a escala piloto la temperatura de funcionamiento deseada de unos 150°C, sólo se podría lograr con ayuda de algunas calefacciones externas, para compensar tales pérdidas de calor. Este calor adicional se puede suministrar por calentamiento interno de la suspensión dentro del autoclave (por vapor o agua caliente por serpentines) o precalentamiento externo de la alimentación ácida. Este último modo se utilizó en este ejemplo, ya que la temperatura real de la suspensión durante el funcionamiento es entonces un indicador importante de que la oxidación procede satisfactoriamente (o no).

15 0278 La suspensión concentrada de 65% de sólidos se bombeó en el autoclave y se diluyó hasta 130 g/L de sólidos con una corriente de  $\text{CuSO}_4\text{-CuCl}_2$  ácida (reciclada de aguas abajo en el proceso) que contiene 14 g/L de Cu, 12 g/L de Cl, 33 g/L de ácido libre, y algunos otros constituyentes menores acumulados durante la operación continua en bucle cerrado del proceso de cobre. La alimentación ácida se calentó a 115°C antes de ser bombeada en el autoclave para alcanzar la temperatura de funcionamiento deseada como se describe anteriormente.

0279 Un surfactante, Lignosol™, se añadió a la suspensión alimentada continuamente a un ritmo de aprox. 1 g/L de la suspensión, para dispersión de azufre. La mitad del Lignosol™ se añadió antes al autoclave y la mitad se añadió en el segundo compartimiento.

20 0280 Se roció oxígeno con una pureza de 98%  $\text{O}_2$  (equilibrio principalmente argón) en la suspensión de autoclave a 150°C con agitación vigorosa para mantener una presión total de aproximadamente 1380 kPag (200 psig). La presión de vapor sobre la suspensión a esta temperatura es unos 380 kPag (55 psig), dejando unos 1000 kPa (145 psi) para la presión parcial de oxígeno y otros gases. Normalmente en operación en estado estable el contenido de oxígeno de los gases no condensables en el autoclave es un 75 - 85%, y el resto principalmente gases inertes como nitrógeno y argón, junto con algo de dióxido de carbono. Otros gases también pueden formarse en la oxidación a presión. El nitrógeno y el argón en la fase de gas se derivan de la propia alimentación de oxígeno, normalmente a partir de un 1-5%, pero se acumulan durante la operación continua debido al consumo selectivo del oxígeno, disminuyendo de ese modo la fracción de oxígeno en operación estable. Para mantener el oxígeno en el nivel de 75 - 85%, (y evitar que caiga aún más), un 10-15% del flujo de alimentación de oxígeno se purga del autoclave como una corriente de venteo, para mantener impurezas como nitrógeno y argón sin acumularse más.

0281 Se forma usualmente dióxido de carbono dentro del autoclave mediante reacción de minerales de carbonato dentro del concentrado de alimentación con la alimentación ácida. Tales carbonatos son un constituyente común menor en los concentrados de sulfuro de cobre y como resultado el contenido de dióxido de carbono en el gas de purga es de aproximadamente 3-10%.

35 0282 El tiempo de retención dentro del autoclave fue de unos 60 minutos. La descarga del autoclave se realizó en base semi-continua a un tanque de evaporación sin presurizar, que liberó la sobrepresión de oxígeno, etc. y permitió que evaporar vapor hasta que la suspensión alcanzó la presión ambiente, es decir, 1,0 atmósfera. Este proceso enfrió la suspensión de la temperatura de operación a unos 95 - 100°C.

40 0283 La suspensión se transfirió a un circuito de lavado a contracorriente (CCD) antes de que el subdesbordamiento fuera deshidratado en un filtro-prensa. La torta del filtro se lavó con agua fresca. En un tiempo de retención de 60 minutos, el residuo contenía 1.61% de cobre, 12 g/t de oro, y 58 g/t plata, a una pérdida de masa del 23%.

#### **b) Lixiviación de Oro y Plata – Lixiviación Atmosférica por Lotes**

0284 Una muestra pequeña (75 g) del residuo de la lixiviación del cobre fue resuspendida a 150 g/L de sólidos con agua fresca, neutralizada con 2,75 g de cal para alcanzar un pH de 10,6, y después sometida a cianuración atmosférica.

45 0285 El mismo procedimiento se usó como se describe en el Ejemplo 3, comenzando con 3000 mg/L de NaCN y posteriormente haciendo adiciones periódicas de NaCN según sea necesario para mantener 3000 mg/L de cianuro titulado como se determina por titulación. Al término del ensayo de 48 horas, la suspensión se filtró y se lavó con agua fresca. La torta del filtro, el filtrado, y el agua de lavado se analizaron, y los resultados se muestran en las Tablas 5A, B y C.

50

**c) Conclusiones**

0286 La extracción de oro y plata (88% y 96% respectivamente) para este ejemplo fue excelente, similar a la del residuo de cobre producido por lotes en el Ejemplo 3. El consumo de cianuro bruto todavía muy alto, sin embargo, era notablemente menor que en el ejemplo anterior a 83 kg NaCN/tonelada de alimentación.

- 5 0287 La pérdida de cianuro debido al tiocianato, fue similar a la del Ejemplo 3 a 33 kg/t, pero las pérdidas debido al cianuro de cobre y cianato se redujeron sustancialmente a 7,8 kg/t y 0,5 kg/t, respectivamente.

0288 Esto indica el beneficio positivo de la oxidación a presión continua (en la parte de extracción de cobre del proceso), es decir, formación reducida de cianuro de cobre en la cianuración posterior.

- 10 0289 Aunque la extracción de oro fue buena y el consumo de cianuro menor que el ejemplo anterior, el consumo de cianuro en este cianuración (atmosférica) fue aún demasiado elevado para un proceso económico.

**Ejemplo 5**

0290 Este ejemplo ilustra operaciones (atmosférica) continuas (planta piloto) de cobre y oro y lixiviación de plata.

**a) Lixiviación de Cobre - Modo Piloto de Escala Continua**

- 15 0291 El Concentrado II de cobre (Tabla 1) se molió y se sometió a oxidación a presión a través del autoclave continuo como se describe en el Ejemplo 4. La alimentación molida concentrada fue resuspendida a 177 g/L de sólidos utilizando solución de alimentación ácida con la composición: 17 g/L de Cu, 17 g/L de ácido libre, y 12 g/L de cloruro. El contenido de pirita en este concentrado fue, sin embargo, mucho menor que el Concentrado I, a 12%. La oxidación del azufre por lo tanto no fue suficiente para lixiviar todo el cobre dentro del autoclave, como lo era para el Concentrado I, por lo tanto, se requería una etapa de lixiviación ácida posterior.

- 20 0292 El residuo de autoclave de composición 13,9% de Cu, 25,7% de Fe, 19,1% de azufre elemental y 23,6% de azufre total fue resuspendido en refinado ácido (de composición 0.9 g/L de Cu, 24 g/L de ácido libre (FA), 1,1 g/L de Cl, y 3,2 g/L de Fe) a 50% de sólidos y bombeado a cuatro reactores de lixiviación atmosférica en serie. Se añadió refinado adicional a los reactores para mantener un pH de 1,7 a 1,8 en el reactor No. 3 y lixiviar el cobre oxidado. El tiempo medio de retención en los reactores fue 72 minutos y la temperatura promedio 36°C. Esta lixiviación atmosférica no se llevó a cabo bajo las mejores condiciones de lixiviación mejorada 16 descrita anteriormente, sino por lixiviación atmosférica normal (AL) de la patente '708.

- 30 0293 La suspensión final del reactor se diluyó con licor de lavado CCD (Decantación Contra-Corriente) y se mezcló con coagulante y floculante y los sólidos se lavaron usando un CCD estándar. El desbordamiento (13 g/L de Cu, 4 g/L de FA, 1g/L de Cl, y 3,0 g/L de Fe) del primer espesador se alimentó a continuación a la unidad primaria de extracción de disolvente. Los sólidos lavados (con composición como se muestra en la Tabla 3) se bombearon desde el cuarto espesador al tanque de alimentación de flotación.

**b) Flotación de Oro y Plata del residuo del proceso de Cobre**

0294 Después de la lixiviación de cobre, el residuo de lixiviación atmosférica se sometió a flotación, para concentrar el oro y la plata en una masa más pequeña, y por lo tanto reducir los costes de extracciones de oro y plata.

- 35 0295 Suspensión lavada de residuos (con 50% de sólidos) procedente de la extracción de cobre fue bombeada a los tanques de acondicionamiento de flotación y después se diluyó a 30% de sólidos utilizando lavado filtrado de las operaciones de filtro - prensa de concentrado de flotación. 75-150 g/t de reactivo de recolección Aero 5688™ y 25 a 100 g/t de reactivo de formación de espuma Oreprep F-507™ se añadieron a los tanques de acondicionamiento 15 a 30 minutos antes del procesado de la materia alimentada. La suspensión acondicionada se alimentó a una serie de 6 celdas más ásperas. Aire comprimido a 3 a 6 pies cúbicos por minuto fue forzado a cada celda para promover espuma. La espuma obtenida de las celdas se bombeó a un tanque de alimentación de filtro en el que se filtró después. 54% en peso de la alimentación se recogió en forma de concentrado, y el resto se descartó como desechos. Antes de transferir el concentrado a la cianuración, el concentrado se lavó con agua fresca usando una relación de de 4L de lavado a 1 L de solución arrastrada. La corriente de desechos, que contiene una cantidad poco rentable de oro se filtró por un filtro de presión y se desechó.

45 0296 El resumen metalúrgico de la etapa de flotación se muestra en la Tabla 3 a continuación.

**Tabla 3: Resumen Metalúrgico de Flotación**

Corriente	Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu (%)	Fe (%)	S° (%)	S <sup>TOTAL</sup> (%)
Residuo AL	12.2	43.9	1.61	32.6	25.1	28.6
Concentrado	21.9	77.2	1.90	24.9	48.5	53.6
5 Desechos	1.57	6.7	1.27	39.9	2.9	6.1
Recuperación (%)	94.1%	93.0%	63.7%	43.7%	94.7%	90.2%

\*La recuperación se basó en ensayos de desechos y recuperación de masa de 54%

0297 El concentrado se recuperó para la lixiviación de oro/plata como se describe a continuación.

**c) Lixiviación de Oro y Plata – Cianuración Atmosférica Continua**

10 0298 En la parte de cianuración continua de este ejemplo, se ensayó un diagrama de flujo integrado completo, de modo que la solución de alimentación de la cianuración se recicla en su mayoría desde dentro del proceso. Esto se ilustra en este ejemplo. Se hace referencia a la Figura 2 y a la descripción adjunta.

15 0299 Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en este ejemplo, el proceso de cianuración se llevó a cabo aún a presión atmosférica, (como en todos los ejemplos anteriores a este punto), mientras que la Figura 2 y su descripción adjunta se refieren a cianuración a presión usando oxígeno, que se ilustrarán en ejemplos posteriores.

0300 Una diferencia de los ejemplos anteriores, sin embargo, fue que el oxígeno fue rociado en los reactores abiertos, en lugar de usar aire ambiente. Esto se hizo en un esfuerzo para mejorar la recuperación de oro con este proceso de cianuración atmosférica.

20 0301 Es de señalar que la solución de cianuro reciclada tenía una alta concentración de subproductos del proceso, en particular iones SCN que se habían acumulado en el tiempo durante operaciones cíclicas repetidas. Durante el proceso de cianuración la concentración de cianuro total fue supervisada, y utilizando este ensayo junto con el ensayo de concentración de Cu, se calculó la concentración de cianuro activa. Era un objetivo de este ensayo mantener una concentración de cianuro activa positiva en todo momento, ya que la recuperación de oro y plata parecería depender de tener algunos iones cianuro libres en la solución en todo momento, es decir, cianuro disponible no complejo con Cu, para ejemplo. Por lo tanto, el proceso continuo se llevó a cabo con este seguimiento de cianuro activo hecho regularmente, con adiciones suplementarias de NaCN fresco como sea necesario para mantener el cianuro positivo activo.

30 0302 El residuo de la extracción de cobre fue resuspendido, con una solución reciclada de cianuro de composición: 6050 ppm de cianuro total, (ver Definición de Términos), 4616 ppm de SCN, 160 ppm de Cu, y 21 ppm de CNO, a una densidad de pulpa de 400 g/L de sólidos. Hubo un tiempo de retención de 36 horas (cianuración a presión atmosférica) por seis reactores en cascada. 5.4 g/L de cianuro adicional (como solución concentrada de NaCN) se añadió a los primeros 3 reactores para mantener una concentración de cianuro positiva activa. Este cianuro adicional fue equivalente a 14,8 kg de NaCN/t de sólidos alimentados.

35 0303 Se roció oxígeno en los reactores 1 a 5 con el fin de proporcionar condiciones de lixiviación enriquecida con oxígeno con un objetivo de 20 ppm de oxígeno disuelto. Dos métodos para la recuperación de oro / plata se emplearon en este tiempo de operaciones, Carbono en Pulpa (CIP), y Carbono en Columna (CIC). Carbono de cáscara de coco activado se usó para recuperar los metales disueltos (oro, plata, cobre).

40 0304 La suspensión de producto de cianuración se filtró, seguido de un lavado de tres etapas con una relación de lavado de 1,8:1 L/L. El filtrado contenía 6840 ppm de cianuro total, 7380 ppm de SCN, 2216 ppm de Cu, 101 ppm de CNO, 3,3 mg/L de Au y 15 mg/L de Ag, durante las operaciones de CIC.

0305 El residuo lavado se trató con una solución de peróxido con el fin de destruir cualquier cianuro retenido de modo que los sólidos cumplieran con las regulaciones medioambientales de desechos.

45 0306 Las extracciones de oro y plata para este ejemplo fueron pobres, 61% y 53% respectivamente. Las extracciones bajas fueron probablemente debidas al bajo contenido de cianuro activo. Las pérdidas de cianuro debido al tiocianato fueron moderadamente altas, 6,2 kg/t, pero probablemente habrían sido mucho más altas si los niveles de cianuro se incrementaran aún más. La disolución del cobre también fue alta, a 2056 mg/L delta (en base diluida). Esto significa que un mínimo de 6 g/L de cianuro total fue requerido en la solución. Esta alta concentración de cianuro a su vez conduciría

a pérdidas volátiles a un ritmo mucho más rápido que si la concentración estuviera en un más manejable 2-3 g/L en la solución.

5 0307 El término "delta" o símbolo " $\Delta$ " que se utiliza en esta especificación se refiere a la diferencia entre la concentración de producto de algún elemento o ión en solución y concentración de la alimentación de la misma sustancia: es decir, delta = concentración del producto menos concentración de alimentación. Por lo tanto, el valor por encima de 2056 mg/L delta de Cu, significa que hay 2056 mg/L más de Cu en la solución después de la etapa de cianuración que de Cu en la alimentación que entra en la cianuración.

0308 Los resultados se muestran en las Tablas 5A, B y C.

#### d) Conclusiones

10 0309 La extracción de oro mediante oxidación a presión continua y cianuración atmosférica continua fue pobre, 61%. El proceso de cianuración usó altas cantidades de cianuro con el fin de mantener cianuro activo positivo en todo momento, es decir, cianuro disponible en solución para lixiviar oro y plata.

0310 Además a la baja extracción de oro, la producción de tiocianato también fue alta, no mostrando ninguna mejora con respecto a los procesos por lotes. Así, los consumos de reactivos eran demasiado altos para un proceso económico.

#### 15 Ejemplo 6

0311 El siguiente ejemplo describe el uso de cianuración a presión (PCN) en lugar de cianuración atmosférica (ACN) para la recuperación de oro y plata.

##### a) Lixiviación de Cobre – Modo por Lotes

20 0312 Se molió concentrado I de cobre y se sometió a oxidación a presión por lotes en las mismas condiciones indicadas en el Ejemplo 1. Después de oxidación a presión, la suspensión se filtró, y se lavó con agua, produciendo un residuo con 1,15% de cobre, 10,9 g/t de oro y 41 g/t de plata, un filtrado primario y un filtrado de lavado.

##### b) Lixiviación de Oro y Plata – Lixiviación a Presión por Lotes

25 0313 80 g del residuo de cobre lixiviado se mezclaron con 374 mL de agua fresca para lograr una densidad de suspensión de 200 g/L. Esta suspensión se llevó a continuación a un pH de 10,6 con suspensión de cal (CaO). 0,8 g de cianuro sódico se añadió para alcanzar una concentración inicial de 2 g de NaCN/L. La suspensión se transfirió a un recipiente a presión de 1,0 L de acero inoxidable y se selló. La presión se incrementó a 3700 kPag (500 psig) de presión de oxígeno bajo agitación suave y a temperatura ambiente (20°C). A lo largo de los primeros 65 minutos de la lixiviación de 90 minutos, una solución de cianuro se bombeó a 2,2 mL/minuto a 5,8 g/L NaCN. Ninguna adición más se hizo durante los últimos 25 minutos. Una densidad de sólidos final fue 147 g/L de sólidos. Al término de la lixiviación con cianuro, la presión se liberó lentamente y se filtró la suspensión y se lavó para producir 84 g de residuo con 0,81% de Cu, 4,1 g/t de Au, y 19 g/t de Ag, 450 mL de filtrado que contiene 2230 ppm de cianuro total, 890 ppm de Cu, 41 ppm de SCN, 0,85 ppm de Au, 5,2 ppm de Ag y 149 ppm de CNO, y 1450 mL de agua de lavado que contiene 126 ppm de cianuro total, 48 ppm de Cu, 5 ppm de SCN, <0.1 ppm de Au, 0.3 ppm de Ag, y 8 ppm de CNO.

35 0314 La extracción de oro fue de 60% y la extracción de plata de 55% para este ejemplo. El consumo de cianuro bruto fue 20 kg/t, con 17 kg NaCN/tonelada de alimentación pérdida debido a complejación con cobre. La producción de tiocianato fue muy baja, de 0.3 kg/t. La producción de cianato fue de 1 kg/t.

#### c) Conclusiones

40 0315 La extracción de oro al 60% fue menor de lo deseado, (usando cianuración a presión seguido de un proceso de oxidación a presión por lotes para cobre), pero similar al resultado obtenido de la prueba comparable usando cianuración atmosférica, (Ejemplo 2, 58% de extracción de oro) con similares concentraciones de cianuro. El consumo de reactivo debido a la formación de tiocianato, sin embargo, fue mucho menor que la observada con la cianuración atmosférica del Ejemplo 2 (0.3 kg SCN/t alimentación de sólidos en comparación con 12 kg/t en el Ejemplo 2).

#### Ejemplo 7

45 0316 Este ejemplo ilustra las mejoras en la extracción de oro y plata resultantes del uso de un proceso de oxidación a presión continua (en lugar de por lotes) para producir un residuo para cianuración a presión posterior.

**a) Lixiviación de Cobre – Modo Piloto de Escala Continua**

0317 Concentrado I de cobre se sometió al proceso de oxidación a presión continua como se describe en el Ejemplo 4. El residuo resultante contenía 1.25% de Cu, 10.8 g/t de Au, y 34 g/t de Ag, en aproximadamente 80% del peso inicial del concentrado.

**5 b) Lixiviación de Oro y Plata – Cianuración a Presión por Lotes (solución fresca)**

0318 La cianuración del residuo de la planta de cobre se hizo bajo condiciones de presión como se describe en el Ejemplo 6, (modo por lotes). Los resultados se muestran en las Tablas 5A, B y C.

0319 La lixiviación de oro y plata fue 80% y 92% respectivamente. El consumo de cianuro bruto fue de 19 kg/t. El consumo de cianuro debido a la formación de tiocianato fue de 1.7 kg/t, debido al cobre 2.8 kg/t y a la formación de cianato de 0.2 kg/t de sólidos alimentados.

**c) Conclusiones**

0320 La extracción de oro en este ejemplo fue significativamente mejor que la extracción obtenida en el Ejemplo 6 usando residuos de cobre producidos por lotes. Además, el consumo de cianuro debido a la formación de cianuro de cobre fue menor con el residuo de cobre producido por autoclave continuo. Las condiciones usadas proporcionarían un proceso económico. Esto ilustra la mejora en el tratamiento de oro por uso de un proceso continuo de oxidación a presión para lixiviación de cobre.

**Ejemplo 8**

0321 Los resultados de cianuración continua a presión se muestran en este ejemplo, e ilustran las diferencias entre los modos por lotes y continuo de operación. Se hace referencia a las Figuras 1 y 2 para clarificar el diagrama de flujo del proceso que se utiliza en el ejemplo.

**a) Lixiviación de Cobre – Modo Piloto de Escala Continua**

0322 Concentrado I de cobre se molió y procesó por oxidación continua a presión como se describe en el Ejemplo 4. El residuo contenía 1.37% de Cu, 34.1% de Fe, 32.4% de S total, 11.9 g/t de Au y 62 g/t de Ag, en aproximadamente el 80% del peso de concentrado inicial.

**25 b) Lixiviación de Oro y Plata – Operaciones de planta Piloto Continuas**

0323 1.2 kg/h de residuo de cobre de la planta (en base seca), a 20% de humedad fue resuspendido a 600 g/L con 1.2 L/hr de agua de lavado de NaCN reciclado y solución estéril para hacer una suspensión de 150 g/L. Suspensión de cal a 266 g/L de sólidos se añadió a este tanque a un ritmo aproximado de 43 kg/t de sólidos de alimentación (0.16L/hr), para lograr un pH objetivo de 10,5. Esta suspensión se bombeó continuamente dentro de un recipiente a presión con 2.3 L/hr de solución AVR reciclada (corriente 73 en Figura 2) a 2.4 g/L de NaCN y 3.7 L/hr de solución estéril (corriente 106) en 2.7 g/L de NaCN. La presión se mantuvo a 500 psig utilizando oxígeno, a temperatura ambiente (20°C). Dentro del recipiente a presión, 25 g/L de solución de NaCN se añadieron a un ritmo de 6.8 kg/t de sólidos. Un tiempo de retención del autoclave de 90 minutos fue usado para esta prueba. Después de ser descargada desde el autoclave dentro de un tanque a presión atmosférica, donde se ha liberado sobrepresión de oxígeno a la atmósfera, la suspensión lixiviada se deshidrató en un filtro-prensa tan pronto como fue posible. En la práctica, esto se produjo, dentro de los 60 minutos de haber sido descargada. La torta del filtro se lavó con un lavado de una etapa utilizando 1,3L/hr de solución estéril y un lavado de tres etapas utilizando 0,8 L/hr de agua fresca. La torta del filtro resultante contenía 24% de humedad y era 1.24% de Cu, 34.4% de Fe, 30.7% S de total, 2.45 g/t de Au y 4.0 g/t de Ag. El filtrado de lavado estéril se combinó con el filtrado lleno y pasado por columnas de carbón para recuperación de oro y plata por absorción, produciendo una solución estéril con menos de 0,05 mg/L de oro. Los ensayos para la solución de alimentación combinada al circuito carbono en columna (CIC) fueron; 610 mg/L de Cu, 2100 mg/L de SCN, 130 mg/L de CNO, 2700 mg/L de NaCN total, 800 mg/L, NaCN activo, 1.2 mg/L de Au y 9.4 mg/L de Ag. El agua de lavado reciente fue reciclada para ser utilizada como agua de resuspensión para el tanque de suspensión.

0324 La extracción de oro fue 79% y la extracción de plata 94%. La formación de tiocianato fue 2.8 kg/t, lixiviación de cobre 0.7 kg/t y se formó 0.2 kg/t de CNO. De los 23.4 kg de NaCN total agregado por tonelada de sólidos de alimentación, 3,0 kg/t se perdió debido a SCN y CNO, 2.2 kg/t debido a cobre y 0.7 kg/t se perdió debido a fuentes desconocidas.

**c) Reciclaje de Solución y Recuperación de Cianuro Asociado con Cobre**

0325 Como se demuestra en el presente ejemplo, la lixiviación de oro fue alta y el consumo de reactivo satisfactorio cuando se utiliza cianuración a presión de oro en los residuos de extracción de cobre procesados a través de un autoclave continuo.

- 5 0326 Otros aspectos de esta invención son mejoras adicionales en la reducción del consumo de cianuro, en concreto, (i) el reciclaje de soluciones para utilizar el cianuro restante sobrante en solución, y (ii) recuperación del cianuro asociado con complejos de cianuro de cobre.

0327 Ambos métodos de ahorro de reactivos se ilustran en este ejemplo.

**Reciclaje de Soluciones**

- 10 0328 Después de la recuperación del oro y la plata en el circuito de CIC, 65% de la solución estéril se dividió en varias corrientes de reciclaje, incluyendo: lavar la torta de filtro, resuspender sólidos frescos, y diluir la suspensión en el autoclave. El 35% restante de la solución estéril se trató para recuperación de cobre (ver la sección siguiente). El reciclado de la solución estéril (todas las corrientes) recuperó 16.7 kg NaCN/tonelada de alimentación (71% del total de cianuro requerido en cianuración a presión), reduciendo así el consumo de cianuro de 23.4 a 6.7 kg NaCN/tonelada de alimentación, sin incluir la recuperación de cianuro asociado con el cobre.
- 15

**Recuperación de Cianuro asociado con Cobre**

- 0329 El consumo de cianuro bruto para el presente ejemplo fue de 23.4 kg/t de sólidos de alimentación. La recuperación del cianuro asociado con el cobre reduce aún más el consumo de cianuro. El circuito Acidificación-Volatilización-Reneutralización (AVR), como se ha descrito antes con referencia a la recuperación de cianuro causó que el cianuro asociado con el cobre se disocie y volatilice, formando gas HCN y iones cuprosos. El cobre que permanece en la solución precipitó en forma de CuSCN. El gas HCN fue luego agotado de la suspensión acidificada y absorbido en sosa cáustica para reformar NaCN para ser devuelto al proceso de recuperación de oro. El uso del circuito AVR sobre el Concentrado I redujo el consumo de cianuro en 2.2 kg de NaCN/t, a un consumo neto de 6.8 kg de NaCN/tonelada de sólidos.
- 20

**d) Conclusiones**

- 0330 La cianuración a presión continua mostró recuperación del oro y formación de tiocianato comparable al ejemplo de cianuración a presión por lotes. Las operaciones de extracción continua de cobre y la cianuración a presión demostraron ser la combinación óptima para lograr alta extracción de oro con bajo consumo de cianuro. Utilizar ambas soluciones recicladas y recuperar el cianuro asociado con cobre durante la recuperación de oro y plata, redujo el consumo de cianuro de 23.4 a 5.4 kg/tonelada de sólidos.
- 30

**Ejemplo 9**

- 0331 Los concentrados de cobre bajo en pirita generalmente no se lixivian completamente dentro del autoclave de oxidación a presión, y se requiere un proceso de lixiviación ácida separada para solubilizar el Cu, por ejemplo, una lixiviación atmosférica (AL).
- 35 0332 Este ejemplo describe el efecto de la cianuración a presión en dicho concentrado, pero en conjunción con una lixiviación atmosférica posterior después de la oxidación a presión.

**a) Lixiviación de Cobre**

- 0333 Se molió concentrado II de cobre con una composición mostrada en la Tabla 1, y se puso en suspensión con ácido reciclado como parte del proceso de extracción continua de cobre como se describe en el Ejemplo 5. Durante las operaciones, una muestra de la suspensión de descarga del autoclave se filtró y se lavó con condensado, produciendo una torta libre de cloruro y un cloruro que contiene filtrado. Aproximadamente 50% del cobre permaneció en el filtrado y 50% fue lixiviado en el autoclave. La torta del filtro de composición (15,3% de Cu, 23,6% de Fe) se dividió, donde una porción se sometió a una lixiviación ácida a presión atmosférica (AL) en condiciones de proceso por lotes. (La otra porción se reservó para el Ejemplo 10, más abajo)
- 40
- 45 0334 Las condiciones usadas para la lixiviación por lotes fueron 150 g/L de sólidos, 1 hora de tiempo de retención, y ácido sulfúrico añadido para alcanzar y mantener pH de 1,5 a 40°C. Al término de la lixiviación, la muestra se filtró y se lavó, produciendo 108,7 g de la torta de filtro (base seca), 950 ml de un filtrado primario (18,7 g/L de Cu, 21 g/L de FA), y 1550 ml de agua de lavado (0,9 g/L de Cu, 0,8 g/L de FA).

0335 El residuo que contenía 1,54% de cobre, 15,4 g/t de oro, y 31 g/t de plata se sometió luego a lixiviación de oro y plata.

**b) Lixiviación de Oro y Plata**

5 0336 El residuo de lixiviación de cobre (1.54% de Cu, 15.4 g/t de Au, 31 g/t de Ag) fue resuspendido a 400 g/L de sólidos y se llevó a un pH de 9,6-10 usando cal. La suspensión se sometió a cianuración como se describe en el Ejemplo 6. La concentración de cianuro inicial fue de 1.3 g/L, aumentando a 2.0 g/L después de 45 minutos del ensayo de 60 minutos. La densidad final de sólidos fue 100 g/L de sólidos. Al finalizar el tiempo de retención, la suspensión se filtró y se lavó, produciendo una torta de filtro, filtrado y lavado. Los ensayos de filtrado fueron 267 mg/L de Cu, 84 mg/L de SCN, 1.0 mg/L de Au, 3.1 mg/L de Ag, y una concentración activa de cianuro de 403 mg/L. Los sólidos de producto contenía 1.27 g/t de Au y 0.1 g/t de Ag, lo que corresponde a extracción de oro de 91.6% y extracción de plata de 99.8%.

0337 El consumo de cianuro fue 11.5 kg debido a la lixiviación de cobre (3.7 kg de lixiviación Cu/tonelada).

0338 Consultar las Tablas 5A, B y C para un resumen de los resultados.

**c) Conclusiones**

15 0339 El consumo de cianuro durante la extracción de oro y plata fue alto, debido a altos niveles de lixiviación de cobre durante el proceso de cianuración, como resultado del uso de lixiviación atmosférica (AL) descrito previamente durante la extracción de cobre.

**Ejemplo 10: Uso de Lixiviación Atmosférica Mejorada**

0340 Este ejemplo describe las mejoras introducidas en la etapa de lixiviación atmosférica (AL) y el efecto de estos cambios en la lixiviación del cobre en la cianuración.

20 **a) Lixiviación de Cobre**

0341 El Concentrado II de cobre fue sometido a oxidación a presión bajo condiciones descritas en el Ejemplo 9. La misma muestra de autoclave filtrada usada para el Ejemplo 9 se utilizó para el presente ejemplo. Las condiciones de lixiviación atmosférica mejoradas fueron, sin embargo, como se muestra en la Tabla 4 a continuación:

**Tabla 4: Condiciones de Operación para La Lixiviación Atmosférica Mejorada**

Densidad de Sólidos (g/L)	[Cl] (g/L)	Temperatura (°C)	pH	RT (hr)
150	5	70	1,5	2

25 0342 La suspensión resultante se filtró y lavó como se describe en el Ejemplo 9, produciendo un residuo que contiene 1.27% de Cu, en comparación con 1.54% como fue el caso con la lixiviación atmosférica (AL) estándar.

**b) Lixiviación de Oro y Plata**

30 0343 El residuo de lixiviación del cobre se sometió a cianuración como se describe en el Ejemplo 9. La lixiviación del cobre durante el proceso de cianuración fue 175 mg/L (1.9 kg/t), sólo la mitad del Ejemplo 9. Las pérdidas de NaCN debidas a pérdidas en el cobre fueron 5.9 kg/t, en este ejemplo, en comparación con 11.5 kg/t en el Ejemplo 9. La extracción de oro y plata y la formación de tiocianato son comparables para los dos métodos. El filtrado contenía 1.0 mg/L de Au, 0.9 mg/L de Ag, 113 mg/L de SCN (1.2 kg/t), 71 mg/L de CNO (0.1 kg/t), y una concentración activa de cianuro de 593 mg/L. La torta de filtro contenía 1.28 g/t de oro y 0.5 g/t de Ag, correspondiente a la recuperación de 91.5% de oro y 94.6% de plata.

**c) Conclusiones**

40 0344 La lixiviación atmosférica mejorada reduce la lixiviación del cobre en la cianuración a presión posterior en casi un 50% y es una mejora sobre la tecnología existente para concentrados que requieren una lixiviación atmosférica seguida de oxidación a presión. El efecto de la lixiviación atmosférica mejorada es eliminar el cobre del residuo que en otro caso se lixiviaría durante la cianuración a presión. Esta es sólo una parte del cobre que está presente en el residuo.

**Resumen de Resultados para los Ejemplos 1-10**

0345 Las Tablas 5A, 5B y 5C proporcionan información sobre las condiciones y resultados de los Ejemplos 1 a 10.

**Tabla 5A: Resumen de las condiciones para los Ejemplos 1-10**  
**Condiciones de Cianuración**

Ejemplo	PO	lotes/ continuo	licor alimentación	método	NaCN. conc.	RT (min)	densidad final (g/L)	NaCN Inicial (g/L)	Dosis NaCN total (g/L)	Metodo adición NaCN
1	lote	Lote	fresco	ACN	bajo	72 hr	400	0.25	0.25	100% comienzo
2	lote	Lote	fresco	ACN	medio	66 hr	400	0.5	5.0	10% inicial, 90% agregado en primeras 60h de ensayo
3	lote	Lote	fresco	ACN	alto	48 hr	114	3.0	15.1	mantener 3 g/L NaCN titulado
4	cont	Lote	fresco	ACN	alto	48 hr	121	3.0	10.6	mantener 3 g/L NaCN titulado
5	cont	Cont	reciclado	ACN	alto	24,36 hrs	405	3.9	9.4	mantener Nivel positivo NaCN activo
6	lote	Lote	fresco	PCN	medio	90	150	2.0	3.0	Adición continua en 60 de los 90 min RT
7	cont	Lote	fresco	PCN	medio	90	150	2.0	3.0	Adición continua en 60 de los 90 min RT
8	cont	Cont	reciclado	PCN	medio	90	150	2.4	3.4	74% inicial, 26% en 3º de 5 comp. de autoc.
9	cont	Lote	fresco	PCN	medio	60	100	1.3	2.0	Adición continua en 45 de los 60min RT
10	cont	Lote	fresco	PCN	medio	60	100	1.3	2.0	Adición continua en 45 de los 60min RT

**Tabla 5B: Resumen de Resultados para los Ejemplos 1-10**

Ejemplo	Alimentación de sólidos		Sólidos del Producto		Solución Llena		Extracción*	
	g/t Au	g/t Ag	g/t Au	g/t Ag	mg/L Au	mg/L Ag	Au	Ag
1	10	45.3	8.23	24.8	0.66	8.3	15.0%	42.0%
2	10.5	43.4	4.22	6.2	1.47	10.2	58.1%	85.1%
3	10.5	56	0.92	1.1	1.39	8.8	90.8%	97.9%
4	12	58	1.45	2.2	1.72	10	88.4%	96.4%
5	21	73	8.0	33	3.3	15	60.7%	53.4%
6	10.9	41	4.12	18.6	0.85	5.2	60.1%	55.0%
7	11.8	31.3	2.33	2.6	1.23	4.3	80.3%	91.7%
8	11.9	62.3	2.45	4	1.22	9.4	78.5%	93.9%
9	15.4	31	1.27	0.1	1	3.1	91.6%	99.8%
10	14.8	9	1.28	0.5	1	0.9	91.5%	94.6%

\* Extracción se basó en sólidos. Hubo un aumento pequeño de masa debido a la adición de cal durante los ensayos

**Tabla 5C: Resumen de los Resultados para los Ejemplos 1-10 continuación**

Ejemplo	SCN		Cu		CNO		Conc. Finales		Cons. Cianuro (kg NaCN/t t ali.)
	Filtrado/Produc. mg/L	kg/t ali.*	Filtrado/Extrac. mg/L	kg/t ali.*	Filtrado/Extrac. mg/L	kg/t ali.*	NaCN / total	NaCN activo mg/L	
1	8/<0,1		77/0,2		28/0,1		166/-72		0,5/0,4/<0,1/0,1/0,2
2	3500/14,2		1098/4,5		169/0,7		2796/-594		17,6/2,1/13/2,6/17,6
3	5040/33,6		802/5,4		183/1,6		2227/-249		127,1/16,8/30,3/19,1/66,1
4	5890/38,5		385/2,5		54/0,5		2160/971		83,1/7,8/33/36,0/76,9
5	2764/7,3		2056/5,6		80/0,2		6840/15		25,5/17,2/6,4/1,9/25,5
6	41/0,3		890/5,9		149/1,0		2230/-518		19,5/17,1/1,4/1,0/19,5
7	310/2,0		137/0,9		28/0,2		1813/1390		19,0/2,8/2,0/1,0/5,7
8	495/2,8		156/0,7		3/0,2		2700/1108		23,4/2,2/3,0/1,2/6,3
9	84/0,8		267/3,7		104/0,2		1407/403		18,7/11,5/0,9/0,9/13,3
10	113/1,2		175/1,9		71/0,7		1133/593		18,8/5,9/1,8/0,9/8,6

Notas Para los ejemplos 5 & 8, ensayos de filtrado informados representan aumentos por el circuito PCN (SCN delta,etc.)

\* kg/t consumos de NaCN incluyen agua de lavado en los cálculos

\*\* pérdida de NaCN debido a Cu asume la especie tetra-ciano (cuando suficiente NaCN está disponible)

5 \*\*\* pérdidas de NaCN volátiles asumidas son 5% de NaCN bruto para PCN y 15% de NaCN bruto para ACN. Incluye pérdidas volátiles, pérdidas de arrastre

\*\*\*\* pérdida de NaCN total neta es la pérdida de NaCN debido a Cu, SCN, CON, mas pérdida estimada por volatilización

### **Ejemplo 11: Variaciones del Proceso de Extracción de Oro/Plata para diferentes materias primas**

10 0346 La invención se ilustrará ahora resumiendo los resultados de los ensayos realizados de forma continua en una planta piloto. El proceso de la invención puede variar según la materia prima, para obtener resultados óptimos.

0347 El proceso de extracción de cobre puede variar según el grado de oxidación de azufre que se produce durante la oxidación a presión, como se describió anteriormente. Si la oxidación de azufre es particularmente baja, se prefiere una segunda etapa de lixiviación ácida por ejemplo, la lixiviación atmosférica mejorada 16, mientras que si la oxidación del azufre es más alta no se necesita tal etapa ya que todo el cobre en el concentrado entra en solución durante la oxidación a presión.

15 0348 El proceso de extracción de oro y plata puede variar según el grado de lixiviación de cobre encontrado durante la cianuración a presión y la cantidad de tiocianato que se forma en esta etapa.

20 0349 Es deseable tener no más de unos 3000 - 4000 mg/L de NaCN total en solución durante la cianuración a presión, para limitar las pérdidas de cianuro debido a volatilización y el licor arrastrado en los residuos. En general, la mayor parte del NaCN total en solución está realmente complejada con Cu como cianuro de cobre como antes se explicó, por lo que la cantidad de lixiviación de cobre en la cianuración a presión determina el NaCN total en solución en gran medida.

0350 Con diferentes residuos del proceso de extracción de Cu, el grado de lixiviación de Cu y S encontrado en PCN es bastante variable, y para optimizar el proceso, el diagrama de flujo se modifica o afina para cada materia prima.

25 0351 Cuando el Cu lixiviando en la cianuración es alto, es decir, unos 0.3% de valor absoluto, o un 20% de Cu presente en el residuo, es una realización preferida de la invención reducir la densidad de sólidos en la cianuración a presión, (PCN), a fin de mantener el NaCN total en la solución por debajo del límite superior deseado de 3000 mg/L. En tales casos, la densidad de los sólidos en PCN puede ser de 100 - 200 g/L de sólidos.

30 0352 A la inversa, cuando la lixiviación de Cu en la cianuración es baja, por ejemplo, <0.1% de valor absoluto de Cu o menos de 7% de Cu normalmente presente en el residuo, se prefiere incrementar la densidad de sólidos en PCN a 200-400 g/L de sólidos, por ejemplo. Este incremento en los sólidos se hace posible porque el NaCN total resultante en la solución se mantiene bajo por lixiviación reducida de Cu. La ventaja entonces es un flujo de solución menor, para un ritmo dado de tratamiento de sólidos, y por lo tanto una menor cantidad de solución que se debe procesar, lo que lleva a reducir los costes de inversión y operativos.

35 0353 Además, los detalles del tratamiento de solución estéril, para el reciclado y recuperación de los cianuros, varían según los mismos parámetros, (lixiviación de Cu y S en PCN). Bajo % de lixiviación de Cu conduce a una menor necesidad de acidificación, neutralización, etc., (es decir, el proceso AVR), y una mayor proporción de licor estéril que puede reciclarse directamente a PCN sin necesidad de estas operaciones (todos las cuales consumen reactivos y por lo tanto aumentan el coste del proceso). En particular, la división de estéril entre la corriente que vuelve a PCN sin tratamiento, (sin coste), y la corriente que va a AVR, puede variar de 25/75 a 75/25.

0354 Estas variaciones se ilustran en el ejemplo siguiente, que resume el tratamiento de tres diferentes concentrados.

#### **40 a) Proceso de Extracción de Cobre**

0355 Los tres concentrados que se ensayaron se muestran como I, III y IV en la Tabla 1.

45 0356 Para cada concentrado, el proceso de extracción de cobre se llevó a cabo en modo continuo en la planta piloto, como se describe en los Ejemplos 9 y 10 anteriores. El Concentrado I exhibió alta oxidación del azufre, y se procesó según la variación del proceso es decir, en donde ninguna lixiviación atmosférica ácida está implicada después de la oxidación a presión, mientras que los Concentrados III y IV requirieron la lixiviación atmosférica mejorada 16.

0357 La recuperación de Cu fue del 95.0% para el concentrado I, 95.8% para el concentrado III y 96.5% para el concentrado IV.

0358 Los residuos finales de Cu se tabulan en la Tabla siguiente. Es de destacar que el Concentrado III tuvo una lixiviación atmosférica mejorada adicional 16 después de la lixiviación atmosférica estándar (AL).

5 **Tabla 6: Materias Primas para el Proceso de Extracción de Oro y Plata**

	I	III	IV
Cobre	1.29%	1.11%	1.25%
Hierro	34%	35%	34.60%
Azufre total	32.4%	27.3%	31.0%
10 Oro (g/t)	11.9	9.7	6.2
Plata (g/t)	62	34	9.5

**b) Proceso de Extracción de Oro/Plata**

15 0359 El proceso utilizado para cada una de las tres diferentes materias primas, Concentrados I, III, IV, se describe a continuación. Números de corrientes (números de referencia) entre paréntesis se refieren a la Figura 2. Los datos para cada materia prima se puede encontrar en las Tablas 7A y B para el Concentrado I, Tablas 8A y B para el Concentrado III y Tablas 9A y B para el Concentrado IV.

**Tabla 7A: Equilibrio de Soluciones – Concentrado I**

Corriente	56	71	73	76	85	86	87	101	104	105	113	119
#												
20 Volumen (L)		x			2.5	1	1.5	x	4.7	1.4	0.004	2.5
[Cu]	620	x	11	620	27	27	27	x	620	x	0	620
[SCN]	2100	x	1170	2100	1480	1480	1480	x	2100	x	0	2100
[NaCN	2722	x	5400	2722	2950	2950	2950	x	2722	x	0	2722
25 Total]												
[NaCN	800	x	5366	800	2866	2866	2866	x	800	x	0	800
activo]												
g/L	0	150	0	0	0	0	0	600	0	0	0	0
sólidos												

30 **Tabla 7B: Equilibrio de Sólidos – Concentrado I**

Corriente #	54	58	102	103	112	117
Peso (g)	1000	43	3	5.4	5	1043
Cu (%)	1.29%	0	x	0	0	1.11%
Fe (%)	34%	0	x	0	0	35%
35 S total (%)	32.4%	0	x	0	0	30.5%
Au (g/t)	11.9	0	x	0	0	2.3
Ag (g/t)	62	0	x	0	0	8

**Tabla 8A: Equilibrio de Soluciones – Concentrado III**

Corriente	56	71	73	76	85	86	87	101	104	105	113	119
#												
Volumen (L)	1.9	x	0.9	2.4	0.7	0.3	x	x	1.9	1.2	0.0014	0.2
[Cu]	740	x	674	740	50	740	x	x	740	740	0	740
[SCN]	900	x	673	900	250	900	x	x	900	900	0	900
[NaCN total]	2800	x	3934	2800	2600	2800	x	x	2800	2800	0	2800
[NaCN activo]	500	x	1845	500	2445	500	x	x	500	500	0	500
g/L sólidos	0	400	0	0	0	0	x	600	0	0	0	0

**Tabla 8B: Equilibrio de Sólidos – Concentrado III**

Corriente #	54	58	102	103	112	117
Peso (g)	1000	42	0.5	2.4	1.4	1040
Cu (%)	1.11%	0	x	0	0	1.06%
Fe (%)	35%	0	x	0	0	x
S total (%)	27.3%	0	x	0	0	x
Au (g/t)	9.7	0	x	0	0	1.0
Ag (g/t)	34	0	x	0	0	x

**Tabla 9A: Equilibrio de Soluciones – Concentrado IV**

Corriente	56	71	73	76	85	86	87	101	104	105	113	119
#												
Volumen (L)	x	x	1	3.4	1.4	0.9	0.5	x	2.1	0.5	0.004	1.4
[Cu]	480	x	135	480	62	62	62	x	480	x	0	480
[SCN]	2000	x	1500	2000	1500	1500	1500	x	2000	x	0	2000
[NaCN total]	2028	x	2500	2028	1800	1800	1800	x	2028	x	0	2028
[NaCN activo]	540	x	2200	540	1608	1608	1608	x	540	x	0	540
g/L sólidos	0	150	0	0	0	0	x	600	0	0	0	0

35

Tabla 9B: Equilibrio de Sólidos – Concentrado IV

Corriente #	31	52	54	58	102	103	112	117
Peso (g)	1000	420	580	23	3	2.8	3.2	1023
Cu (%)	1.25%	1.44%	1.05%	0	0	0	0	0.94%
5 Fe (%)	35%	44.3%	25.4%	0	0	0	0	x
S total (%)	31.0%	7.2%	53.0%	0	0	0	0	x
Au (g/t)	6.2	0.7	11.1	0	0	0	0	1.0
Ag (g/t)	9.5	1.8	16	0	0	0	0	x

10 0360 El residuo de extracción de cobre del Concentrado IV, fue de grado muy bajo y se sometió a flotación, donde se recuperó 95% del oro para el concentrado en 58% de la masa. Los restos, que contienen 5% del oro, se desecharon como residuo final. Debido a que el contenido de oro de los Concentrados I y III era relativamente alto, la etapa de flotación fue omitida y por lo tanto todos los residuos de extracción de cobre en estos casos requirieron tratamiento a través de la extracción de oro y plata.

15 0361 La materia prima (54) para el proceso de extracción de oro y plata fue suspendido (60) a 600 g/L de sólidos utilizando solución estéril reciclada (56). Se añadió cal apagada (58) a la suspensión hasta alcanzar un pH de 10.5. La suspensión se bombeó a un recipiente a presión (70) y se combinó con solución de cianuro reciclada (73) y solución estéril (106) para conseguir una densidad de sólidos objetivo como se muestra en la Tabla 10. Las pérdidas de cianuro en todo el circuito se repusieron por adición de 25 g/L de solución de cianuro (103). El recipiente de reacción se mantuvo a una sobrepresión de oxígeno de 3450 kPag o 500 psig (116). El tiempo de reacción en el recipiente a presión varió de 20 60 a 120 minutos, dependiendo del ritmo de disolución del oro, que era diferente para cada concentrado.

25 0362 La suspensión (71) se descarga continuamente del recipiente a presión y a un tanque de retención pequeño antes de la filtración. La suspensión se filtró (72), se lavó una vez con solución estéril (105) y una vez con agua fresca (115). La torta de residuo de PCN (117), que contiene menos de 0.2 ppm de oro, se desechó como relaves. Los filtrados combinados (118) se pasaron a través de una serie de columnas de absorción de carbono (74) donde se recuperaron el oro y la plata de la solución sobre el carbón cargado, que fue retirado periódicamente. El carbón cargado sería adecuado para las etapas comercialmente probadas de elución y extracción electrolítica de oro/plata, para devolver un carbono agotado a las columnas, como por tecnología conocida.

30 0363 Una porción de la solución estéril (132) fue dirigida a acidificación y precipitación de Cu y SCN (78). La cantidad de solución estaba condicionada a la lixiviación de cobre durante la etapa de cianuración para mantener el cianuro total en el circuito por debajo de 3 g/L. Por razones que no se entienden todavía, la disolución de cobre en cianuración a presión varía considerablemente entre concentrados, afectando a la cantidad de solución que requiere eliminación de cobre. La solución estéril restante que no se somete a eliminación de cobre fue reciclada en una serie de maneras: Se usó para proporcionar agua de lavado estéril (105) para lavar oro soluble del residuo de torta de filtro en el filtro (72), reciclar solución de cianuro (106) para la cianuración a presión, y resuspender la solución (56) para la materia prima.

35 0364 En la etapa de acidificación y precipitación, la solución estéril se acidificó a un pH entre 2 y 4 (78) utilizando ácido sulfúrico (113), haciendo que los complejos de cianuro-cobre se disocien formando cianuro libre como HCN. El cobre soluble precipitó con el tiocianato presente en solución para formar la fase sólida de CuSCN, y en mucho menor medida, con cianuro en solución, para formar la fase sólida de CuCN. La suspensión (incluyendo la fase de vapor) se pasó a 40 través de un filtro (84), produciendo una torta de filtro (82) que contenía CuSCN y CuCN, que se recicla al autoclave de extracción de cobre, oxidación a presión, para recuperación de cobre, y un filtrado acidificado ahora muy bajo en cobre, y también reducido en tiocianato (85).

0365 Una porción (87) del filtrado se pasó a través de un agotador de HCN (92), para eliminar la mayor parte del cianuro antes de la destrucción y descarga de cianuro. Esta corriente proporciona un purgado del circuito para controlar la acumulación de impurezas y una salida de agua, lo que permite un equilibrio hídrico general en el circuito de oro.

45 0366 La otra fracción (86) de filtrado acidificado se neutralizó (89) con sosa cáustica y se recicló (73). La fracción de solución a descargar (87) dependía del balance hídrico y variaba considerablemente según el concentrado.

0367 En el agotador de HCN (92), el estéril acidificado fue agotado con aire (107) a presión reducida para ayudar a volatilizar HCN en la fase gas, y por lo tanto eliminar cianuro de la solución en la medida de lo posible. El agotador

5 produjo un vapor de HCN (93) y una solución (96) baja en cianuro. La solución baja en cianuro se procesó a través de un circuito de destrucción de cianuro (90) utilizando ya sea SO<sub>2</sub> o peróxido como oxidante (111), aire (110), y sulfato de cobre o sulfato de níquel (108), según tecnología conocida. La cal apagada (109) se usó para subir y mantener el pH entre 8 y 9. El precipitado de yeso (102) del circuito de destrucción de cianuro se filtró (98) y se desechó a escombrera con el residuo de cianuración.

10 0368 El vapor de HCN del agotador de HCN fue absorbido en una solución cáustica, se mantuvo a un pH de 11-12, y luego lavado con sosa cáustica adicional. En este circuito (94), el HCN se convirtió de nuevo a NaCN y se re-arrastró a la solución. El gas depurado de la absorción fue venteado a la atmósfera (123). La solución rica en cianuro (121) se combinó con corriente ácida (86) y se neutralizó a pH 11 usando solución cáustica (119). La solución neutralizada de reciclaje de NaCN (73) se recicló al recipiente a presión de cianuro.

0369 Un resumen de los resultados clave para cada concentrado se puede encontrar en la Tabla 10 a continuación.

**Tabla 10: Resultados de Operaciones Continuas de Extracción de Metal Precioso**

	Conc I	Conc III	Conc IV	
Etapa de flotación?	NO	NO	SI	
15 g/L de sólidos en recipiente PCN	150	400	150	
% de Cu en alimentación de sólidos	1.29%	1.11%	1.04%	
% lixiviación de Cu (relativa)	14%	5.4%	6.6%	
SCN delta a través de PCN (mg/L)	600	280	400	
% S en sólidos de alimentación	32.4%	27.30%	52.8%	
20 % lixiviación de S (relativa)	1.2%	0.22%	0.5%	
NaCN total en recipiente PCN de descarga (mg/L)	3000	2800	2700	
Volumen de Estéril tratado para eliminación de Cu/SCN (litros/kg de solido)		2.5	0.7	1.4
% de estéril acidificado al agotador / destrucción CN	60%	100%	37%	
25 Consumo NaCN neto (kg/t)	5.4	2.4	2.8	
Recuperación de Oro en la planta de oro		82%	88.8%	90.6%
Recuperación de Plata en la planta de plata	86%	82.9%	90.8%	

### c) Conclusiones

30 0370 La lixiviación de Cu en PCN varió de un mínimo del 5% con el Concentrado III a un máximo del 15% con el Concentrado IV. La producción de SCN en PCN varió incluso más, de un bajo 0.22% en el concentrado III hasta 1.2% con el Concentrado I.

0371 En consecuencia los g/L sólidos en PCN fueron (deliberadamente) variados inversamente de 150 g/L a 400 g/L.

0372 También el consumo de cianuro neto varió de 2.4 kg/t a 5.4 kg/t

35 0373 El volumen de solución estéril tratado a través del circuito AVR para eliminación de Cu y SCN, varió de 0.7 litros/kg de sólidos hasta 2.5 litros/kg de sólidos, debido a la cantidad variable de Cu y SCN lixiviada en PCN.

0374 La división de estéril acidificado enviada a agotamiento y destrucción de cianuro varió desde 37% hasta 100%.

0375 Esto ilustra la flexibilidad del nuevo proceso para diferentes materias primas, a fin de obtener resultados óptimos y minimizar costes.

**Ejemplo 12: Efecto del Ácido Libre en la Descarga del Autoclave sobre la Lixiviación de Cobre en la Cianuración**

0376 Este ejemplo describe el efecto del nivel de ácido en la descarga del autoclave sobre la lixiviación de cobre en la cianuración.

**a) Lixiviación de Cobre – Modo Continuo a Escala Piloto**

- 5 0377 El Concentrado de cobre I, (Tabla 1), se sometió al proceso continuo de extracción de cobre como se describe en el Ejemplo 8. Antes de filtrado y lavado, una muestra de 3 L de suspensión de autoclave se recogió de la válvula de rebose del tanque de evaporación instantánea durante las operaciones. La muestra se filtró a vacío y resuspendió con 1 L de solución de lavado CCD de composición (0.6 g/L de cobre, 3.8 g/L de ácido libre, 6.1 g/L de cloruro, 0.6 g/L de hierro). Esta suspensión resuspendida se filtró y resuspendió de nuevo con un 1 L adicional de solución de lavado CCD.
- 10 Después de filtrarse una vez más, la torta se sometió a ensayos de cianuración. Las muestras se tomaron durante varios días consecutivos, ya que los niveles de ácido en el autoclave fueron variados deliberadamente de 9 a 17 g/L.

0378 Los residuos resultantes promediaron 1.25% de Cu, aunque variaron de 1.15% a 1.44% de cobre. El oro promedió 10.2 g/t de Au, y la plata 47 g/t de Ag.

**b) Lixiviación de Oro y Plata – Lixiviación a Presión por Lotes**

- 15 0379 La cianuración de los residuos de extracción de cobre se hizo en condiciones presurizadas como se describe en el Ejemplo 6. La lixiviación del oro promedió 86.4%, la formación de tiocianato 2.4 kg de SCN/t de sólidos de alimentación, y la lixiviación de cobre 1.2 kg Cu/t de sólidos de alimentación. La Tabla 11 muestra los resultados de cobre para cada prueba, y la Figura 5 muestra éstos gráficamente.

**Tabla 11: Efecto del Ácido de Descarga de autoclave sobre la Lixiviación de Cobre en la Cianuración**

20	PCN	Acido en la	Total de Cu en	Cu en res	ppm de Cu	kg de Cu/t
		descarga PO	alimentación PCN	PCN	en solución	en sólidos
	#	g/L	%	%	ppm	kg/t
	3240	11.7	1.15	1.03	271	1.4
	3241	11.7	1.27	1.05	283	1.1
25	3242	11.2	1.33	1.13	283	1.1
	3245	11.2	1.17	1.01	292	1.1
	3247	11.8	1.13	0.92	241	0.9
	3248	11.8	1.06	0.94	262	1
	3249	11.8	1.44	1.14	288	1.1
30	3251	9.4	1.23	1.01	362	1.4
	3255	8.9	1.20	1.02	282	1.2
	3257	9.2	1.29	1.04	414	1.6
	3259	10.1	1.38	1.07	271	1.1
	3260	10.1	1.38	1.04	314	1.3
35	3261	10.3	1.22	1.12	346	1.4
	3263	17.0	1.23	1.21	370	0.9
	3265	17.1	1.32	1.29	222	0.9
	3266	17.1	1.23	1.13	240	1.2
	3267	17.1	1.23	1.17	248	1.0

Ensayos operados en 250 g/L de sólidos

**c) Conclusiones**

5 0380 No se encontró correlación entre los niveles de ácido en la solución de descarga de autoclave y el cobre en la planta de residuos de cobre. Sin embargo, la lixiviación de cobre en la cianuración disminuyó a medida que el ácido en la descarga de autoclave aumentó. Esto indicaría que el mayor ácido para la variación del proceso donde no hay lixiviación atmosférica posterior tras la oxidación a presión, es beneficioso para la planta de cianuración.

**Ejemplo 13: Formación de Tiocianato durante Operaciones Continuas**

0381 La formación de SCN durante la extracción de oro y plata no se limita únicamente a la cianuración a presión, operación (PCN), ya que cualquier contacto del residuo con una solución de cianuro puede generar esta especie.

10 0382 Para ilustrar este punto, se describen detalles adicionales en el presente ejemplo.

0383 El Concentrado I de cobre se sometió a la extracción de cobre para eliminar primero el cobre, seguido por la extracción de oro/plata usando cianuración a presión como se describe en el Ejemplo 8. A lo largo de las operaciones de lixiviación de oro, se tomaron muestras, se filtraron, y se ensayaron para determinar el perfil de formación de tiocianato dentro del circuito.

15 0384 La Tabla 12 muestra la cantidad de SCN calcula en el tanque de suspensión de alimentación (antes de PCN), así como el tanque de suspensión de producto (tras PCN pero antes de filtrado).

0385 Aproximadamente la mitad de la producción de SCN total se produce realmente en estos dos tanques, es decir, 49% del SCN total.

**Tabla 12: Formación de Tiocianato en Planta de Oro Continua**

Operación Unit	$\Delta$ SCN Eficaz Tot	% de $\Delta$ SCN Formada Total	% de Tiempo de Retención Total
Sistema de Alimentación	217	37%	53%
Recipiente a Presión (Tiempo de retención 120 min)	298	51%	27%
Tanque De Alimentación De Filtración	68	12%	20%

30 0386 Por tanto, es importante que el tiempo de contacto entre sólidos y solución de cianuro en el equipo periférico se minimice. La Figura 6 muestra los ritmos de formación de SCN en todo el proceso de cianuración. La porción del gráfico entre las líneas punteadas paralelas es el tiempo en el recipiente a presión (120 minutos en este ejemplo).

35 0387 Se apreciará que el método de minimizar la producción de tiocianato durante la cianuración no se limita a un residuo obtenido a partir de un proceso hidrometalúrgico asistido por haluro sino que se puede aplicar a otras materias primas, tales como residuos con oro/plata obtenidos de otros procesos hidrometalúrgicos, particularmente aquellos residuos que también contienen azufre elemental y/o cobre soluble en cianuro. La formación de tiocianato se minimiza mediante reducción de la duración de cianuración de modo que el tiocianato tiene menos tiempo para formarse. Al mismo tiempo, la lixiviación del metal precioso se ve reforzada por efectuar la cianuración a una presión de oxígeno elevada que compensa la menor duración de cianuración porque se requiere menos tiempo de lixiviación de cianuración para la lixiviación eficaz de los metales preciosos. Sorprendentemente, se ha encontrado que la formación de tiocianato puede minimizarse de esta manera a pesar de la alta presión de oxígeno así empleada. De esta manera el metal precioso se lixivia selectivamente en oposición a la formación de tiocianato.

40 0388 Aunque se han mostrado y descrito en detalle ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, debe entenderse que se pueden hacer varios cambios y modificaciones en ella sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

0389 Las reivindicaciones que siguen deben ser consideradas parte integral de la presente divulgación. El término "comprende" o "que comprende", como se usa aquí y en las reivindicaciones, tiene su significado no restrictivo habitual que denota que además de cualquier elemento al cual el término se refiere, se pueden incluir elementos adicionales no mencionados específicamente.

## 5 Definición de Términos

0390 De interés para esta invención son los siguientes términos:

- Cianuro libre
- Cianuro disociable de ácido débil (WAD)
- Cianuro total

- 10 - Cianuro titulado
- Cianuro activo

0391 Nótese que los dos últimos, Cianuro Titulado y Activo, son términos usados por el solicitante y definidos en este documento, pero no son de uso común.

0392 Los otros términos son de uso popular en la industria de cianuración.

- 15 0393 Una buena fuente de información sobre las definiciones de cianuro y los métodos analíticos se pueden encontrar en la página web del Instituto Internacional de Gestión del Cianuro:

[http://www.cyanidecode.org/cyanide\\_sampling.php](http://www.cyanidecode.org/cyanide_sampling.php)

0394 La información o definiciones extraídas y copiadas literalmente de la fuente anterior se muestran en cursiva a continuación.

- 20 0395 Otros comentarios realizados para mayor claridad (por el inventor) se muestran en tipo normal.

0396 **Cianuro libre:** *Sólo el cianuro de hidrógeno y el ión cianuro en solución pueden ser clasificados como cianuro "libre".*

- 25 0397 El cianuro libre normalmente no se determina por valoración de soluciones de proceso reales, como las usadas en esta invención, porque el procedimiento de titulación de uso general también descompone algunos complejos de cianuro (de cobre), dando así un valor alto falso.

0398 **Cianuro Total:** *Esta medida de cianuro incluye todos los cianuros libres, todos los complejos de cianuros disociables y todos los cianuros de metal fuerte como ferro-cianuro  $Fe(CN)_6^{4-}$ , ferri-cianuro  $Fe(CN)_6^{3-}$  y porciones de hexaciano cobaltado  $Co(CN)_6^{3-}$  y los de oro y platino. Sólo el cianato ( $CNO^-$ ) y tiocianato ( $SCN^-$ ) de compuestos relacionados o derivados están excluidos de la definición de cianuro total*

- 30 0399 En la práctica el Cianuro Total se determina por un procedimiento analítico similar al usado para el cianuro WAD, excepto que la destilación se realiza de una solución de ácido más fuerte, que es más eficaz para descomponer complejos fuertes de cianuro, tales como los enumerados en el párrafo anterior. En el contexto de los ejemplos citados en esta especificación, tales complejos fuertes son raros o no existen por lo que se sabe, por lo que métodos de cianuro WAD y de cianuro total dan esencialmente el mismo resultado en estos ejemplos.

- 35 0400 Cianuro Titulado: Una medida de cianuro libre y complejos de cianuro de cobre fácilmente descompuestos. Esto es medido por titulación de una muestra con solución de  $AgNO_3$  utilizando un indicador de KI, utilizando esencialmente el método de cianuro libre, intencionadamente en presencia de cianuros de cobre.

- 40 0401 La proporción de complejos de cianuros de cobre que se descomponen durante esta titulación, (y por lo tanto contribuyen a la medición), no se conoce con precisión, pero se cree que los complejos tetra- y tri-ciano, iones  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  y  $[Cu(CN)_3]^{2-}$ , ambos se descomponen en esta titulación para liberar cianuro libre, y posiblemente una porción de los iones  $[Cu(CN)_2]^{1-}$  también se descompone en la titulación. Cualquiera que sea la química real durante la titulación, el resultado es útil como una medida del cianuro libre combinado y el cianuro complejado de cobre, y se ha utilizado por eso para experimentos en los que este parámetro es controlado, (por ejemplo, Ejemplo 3 anterior)

0402 **Cianuro Activo:** Una medida de cianuro libre que se calcula por el inventor, usando la titulación de cianuro total y sustrayendo todos los cianuros asociados con Cu soluble, suponiendo que tales complejos de cianuro de Cu están sólo en la forma de tetracianuro,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ .

5 0403 Para determinar la concentración de Cianuro Activo en solución es por lo tanto necesario deducir cuatro veces la concentración de cobre [Cu] del cianuro Total, en *base molar*:

0404 La *relación en peso* de 4 moles de NaCN (Peso molecular = 49,0075), a un mol de Cu (PM = 63,546) es 3,08. ( $4 \times 49,0075 = 196.030$ ;  $196.030/63.546 = 3,085$ ).

0405 Por lo tanto Cianuro Activo = Cianuro Total –  $3,085 \times [\text{Cu}]$ .

10 0406 Si otros iones metálicos que interfieren están presentes, como el zinc, que también forma complejos de cianuro en disociable ácido débil como cobre, la fórmula se modificaría en consecuencia. Sin embargo, en todos los ejemplos de esta especificación el cobre es el único ion metálico significativo presente en las soluciones de proceso que forman tales complejos.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para minimizar la formación de tiocianato durante la recuperación de metal precioso a partir de un residuo, que contiene el metal precioso y azufre elemental, producido por un proceso hidrometalúrgico, que comprende la etapa de someter el residuo a cianuración para lixiviar el metal precioso en solución, por lo que la formación de tiocianato durante dicha cianuración se minimiza o contrarresta efectuando dicha cianuración a una elevada presión de oxígeno de unos 1000 a 10.000 kPag a fin de reducir por ello la duración de la cianuración mientras todavía se lixivía una parte importante de los metales preciosos durante dicha duración reducida de la cianuración y en el que la duración de la cianuración es un máximo de unos 300 minutos.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde el residuo también contiene cobre soluble en cianuro y que comprende además la etapa de, antes de dicha cianuración, reducir el cobre soluble en cianuro en el residuo sometiendo el residuo a lixiviación ácida con una solución de lixiviación ácida para producir una solución de cobre y un residuo de lixiviación ácida que contiene el metal precioso.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde, antes de dicha cianuración, el residuo producido por el proceso hidrometalúrgico se somete a flotación para producir un concentrado de flotación que contiene la mayor parte del azufre elemental y la mayor parte del metal precioso y una corriente de escombros de flotación que tiene sólo una fracción menor del azufre elemental y metal precioso, y someter el concentrado de flotación a dicha cianuración.
- 20 4. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el proceso hidrometalúrgico comprende oxidación a presión que produce una suspensión de oxidación a presión que se somete a una etapa de separación sólido-líquido para obtener una solución de oxidación a presión y el residuo que contiene el metal precioso y el azufre elemental.
- 25 5. El método de la reivindicación 4, en donde la materia prima también contiene cobre, dando lugar a que el residuo de la suspensión de oxidación a presión también contiene cobre, y en donde este primer residuo, antes de dicha cianuración, se somete a lixiviación ácida con una solución de lixiviación ácida para disolver el cobre contenido en el primer residuo para producir una solución de cobre y un segundo residuo, y para minimizar el componente soluble en cianuro del cobre en dicho segundo residuo.
- 30 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en donde la oxidación a presión se lleva a cabo a una temperatura y presión elevada en presencia de una solución acuosa que contiene iones haluro.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde dicha oxidación a presión se lleva a cabo de manera continua.
8. El método de la reivindicación 6, en donde los iones haluro comprenden cloruro.
- 35 9. El método de la reivindicación 8, en donde la oxidación a presión se lleva a cabo en presencia de unos 4 a 25 g/l de cloruro.
10. El método de la reivindicación 8, que comprende además la etapa de vaporizar instantáneamente la suspensión de oxidación a presión a una temperatura y presión más baja.
- 40 11. El método de la reivindicación 10, en donde dicha vaporización instantánea se lleva a cabo de manera continua.
12. El método de la reivindicación 10, en donde la oxidación a presión se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de fusión del azufre elemental y en donde la temperatura más baja a la cual se efectúa dicha vaporización instantánea de dicha suspensión, es inferior al punto de fusión del azufre elemental.
- 45 13. El método de la reivindicación 12, en donde la temperatura más baja es de unos 95°C a 102°C.
14. El método de la reivindicación 6, en donde la temperatura elevada está en el intervalo de desde unos 125°C a unos 160°C.
15. El método de la reivindicación 1, en donde el residuo que contiene el metal precioso se somete a dicha cianuración en ausencia de una etapa intermedio de eliminación de azufre.
16. El método de la reivindicación 2 o la reivindicación 5, en donde el cobre se extrae de la solución de cobre mediante extracción con disolvente.

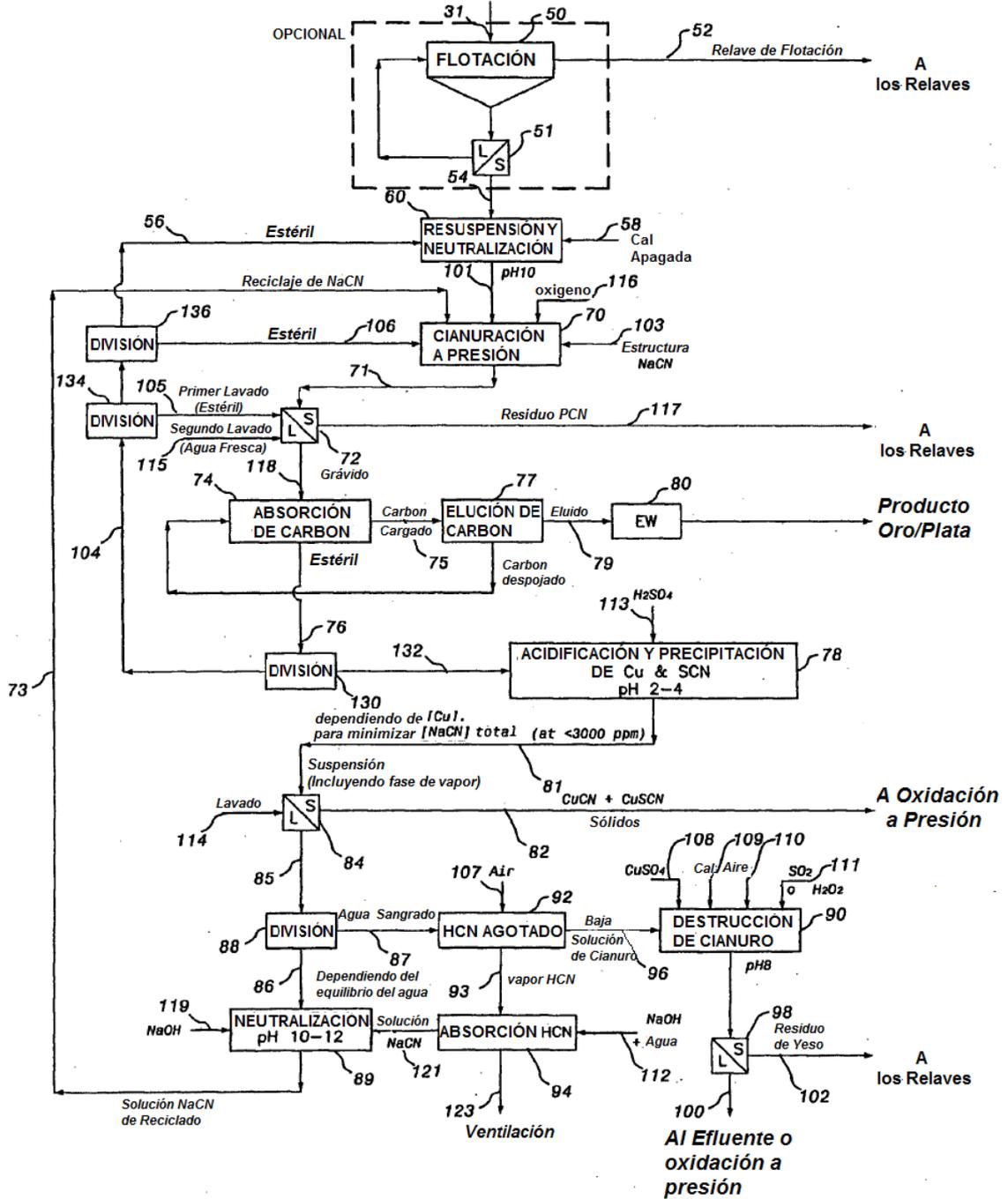
17. El método de la reivindicación 2 o la reivindicación 5, en donde la solución ácida de lixiviación contiene también iones haluro.
18. El método de la reivindicación 17, en donde los iones haluro comprenden cloruro.
- 5 19. El método de la reivindicación 18, en donde dicha lixiviación ácida es efectuada en presencia de unos 2 a 10 g/l de cloruro.
20. El método de la reivindicación 2 o la reivindicación 5, en donde la lixiviación ácida es efectuada a una temperatura elevada.
21. El método de la reivindicación 20, en donde la lixiviación ácida se efectúa a una temperatura de unos 40°C a 95°C.
- 10 22. El método de la reivindicación 2 o la reivindicación 5, en donde dicha lixiviación ácida es efectuada con un tiempo de retención de unas 0.5 a 4 horas.
23. El método de la reivindicación 2, en donde dicha lixiviación ácida se lleva a cabo con suficiente concentración de ácido de modo que la solución de cobre resultante tiene un pH de unos 0.5 a 1.5.
- 15 24. El método de la reivindicación 4, en donde la oxidación a presión se lleva a cabo con suficiente concentración de ácido en la solución de oxidación a presión para producir un pH final de no más de 1,5, minimizando por ello la formación de minerales de cobre solubles en ácido en el residuo.
25. El método según la reivindicación 24, en donde el pH final está entre unos 0,5 y 1,5.
26. El método de la reivindicación 24 o la reivindicación 25, en donde el cobre se extrae de la solución de oxidación a presión por medio de extracción con disolvente antes de dicha cianuración.
- 20 27. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en donde dicha cianuración a una presión elevada se efectúa a una temperatura entre unos 5 a 35°C.
28. El método de la reivindicación 1, en donde dicha cianuración se lleva a cabo a una presión de oxígeno elevada en un recipiente a presión con un tiempo de retención de unos 30 a 90 minutos en el recipiente a presión.
- 25 29. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de mantener una relación de sólido a líquido de unos 100 g/L a 600 g/L durante dicha cianuración.
- 30 30. El método de la reivindicación 1, donde dicha cianuración se realiza con suficiente cianuro presente de modo que la solución del proceso siempre contiene una concentración activa de cianuro de al menos equivalente a 500 mg/L NaCN, la concentración activa de cianuro siendo la concentración de cianuro total en solución menos el cianuro requerido para la complejación de cobre soluble en cianuro como el complejo tetraciano, si está presente.
31. El método de la reivindicación 30, en donde la concentración activa de cianuro es equivalente a unos 500 a 2000 mg/L de NaCN.
32. El método de la reivindicación 1, en donde dicha cianuración se lleva a cabo a una concentración de cianuro total equivalente a unos 1000 a 10.000 mg/L de NaCN.
- 35 33. El método de la reivindicación 32, en donde la concentración de cianuro total es equivalente a unos 3000 a 4000 mg/L de NaCN.
34. El método de la reivindicación 1, en donde dicha cianuración produce una suspensión de cianuración que contiene complejos de metales preciosos y que comprende además la etapa de someter la suspensión a una separación líquido/sólido para producir un residuo y un líquido que contiene los complejos de metales preciosos.
- 40 35. El método de la reivindicación 34, que comprende además el paso de recuperar los metales preciosos de dicho líquido para producir un licor estéril resultante.
36. El método de la reivindicación 35, en donde los metales preciosos se recuperan mediante absorción sobre carbón activado.

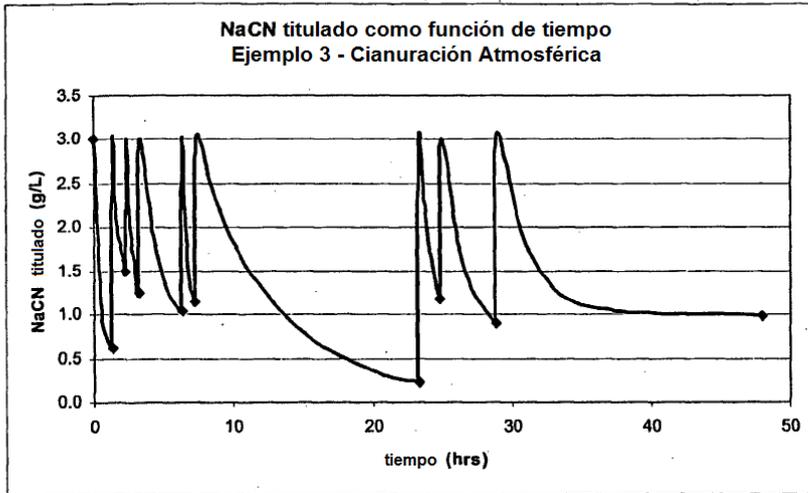
- 5
37. El método de la reivindicación 36, en donde los metales preciosos se recuperan del carbón activado por elución, extracción electrolítica y refinamiento posterior a lingotes.
38. El método de la reivindicación 37, que comprende además la etapa de retirar el cobre, si está presente, del licor estéril por acidificación con  $H_2SO_4$  para disminuir el pH del licor estéril para precipitar el cobre como  $CuCN$  y/o  $CuSCN$  en fase sólida.
39. El método de la reivindicación 38, que comprende además las etapas de filtrar el  $CuCN$  y/o  $CuSCN$  sólido del licor estéril y elevar el pH del licor estéril con álcali y posteriormente reciclar el licor estéril a la cianuración.
40. El método de la reivindicación 39, que comprende además la etapa de reciclar el  $CuCN$  y/o  $CuSCN$  para recuperación de cobre.
- 10
41. El método de la reivindicación 39, que comprende además la etapa de dividir una corriente de purga del licor estéril antes de dicha elevación del pH del licor estéril y recuperar cianuro de dicha corriente de purga en forma de una solución de  $NaCN$ .
42. El método de la reivindicación 41, que comprende además la etapa de elevar el pH de la solución de  $NaCN$  y reciclar la solución de  $NaCN$  a la cianuración.
- 15
43. El método de la reivindicación 41, que comprende además la etapa de someter la corriente de purga, después de recuperar cianuro de la misma, a la oxidación, por lo que cualquier especie de cianuro de ácido fuerte disociable en la corriente de purga se oxida a cianato.



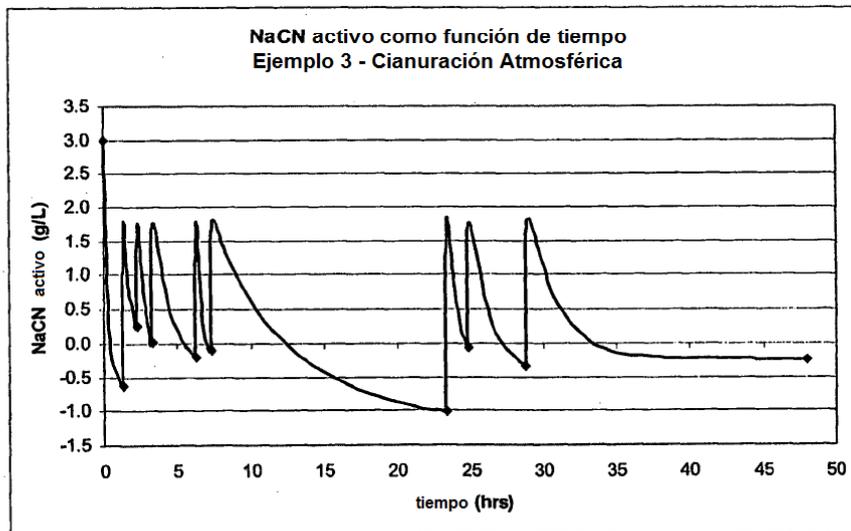
FIGURA 2

Residuo del Proceso de Cobre

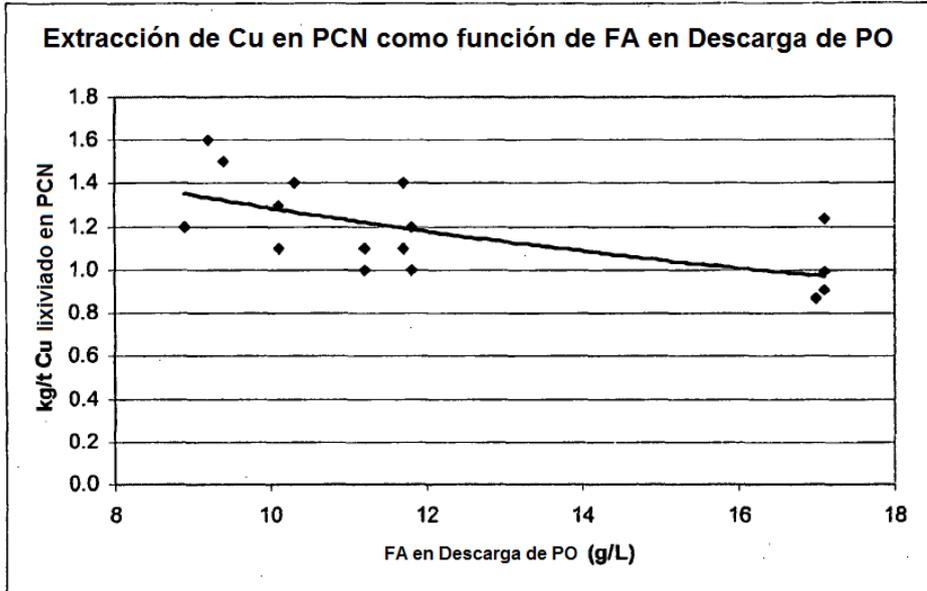




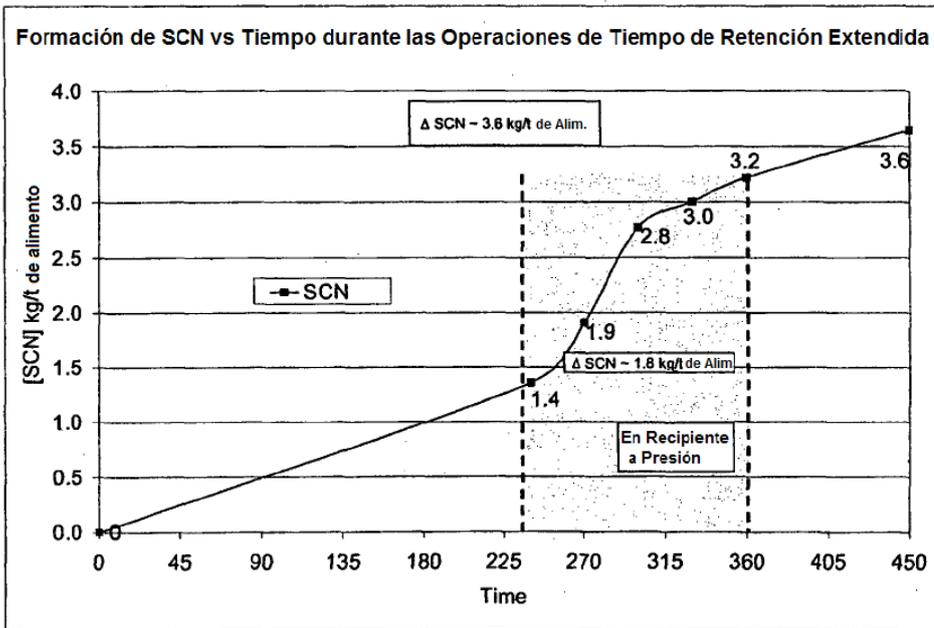
**Figura 3**



**Figura 4**



**Figura 5**



**Figura 6**