

REMOCIÓN ELECTROLÍTICA DE IONES Zn^{2+} EN LA SOLUCIÓN BARREN DEL PROCESO MERRILL CROWE APLICADO A LA SOLUCIÓN DE CIANURACIÓN DE MINERALES DE PLATA

ELECTROLYTIC REMOVAL OF Zn^{2+} IONS OF BARREN SOLUTION MERRILL CROWE PROCESS, IT WAS APPLIED IN THE SILVER MINERAL

Hipólito Córdova Gutiérrez¹

¹Universidad Nacional del Altiplano, Escuela de Posgrado, Maestría en Extracción de Metales Estratégicos. Av. Sesquicentenario N° 1154 Ciudad Universitaria, Puno, Perú, hcordova100@hotmail.com

RESUMEN

En la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de la solución barren del proceso Merrill Crowe aplicado a la solución de cianuración de minerales de plata, se investigó la muestra con 472 mg/l de iones Zn^{2+} y 6.20 mg/l de iones Ag^+ , lo que indica que la solución tiene alto contenido de iones Zn^{2+} y que no es apta para recircular al proceso de lixiviación de minerales de plata, para lo cual se utilizó una celda de PVC de 12x6x14 cm con barras conductoras de ángulo de cobre de 1 pulgada y un espesor de 1/32 de pulgada, en la que se instaló un ánodo y un cátodo de acero inoxidable ASTM 304 de un espesor de 1/32 de pulgada, con dimensiones de 10x18 cm, sumergidos en la solución 1 dm², en las que se realizaron las pruebas experimentales, utilizando un rectificador de corriente con dos multímetros Gold Power DT 830L con dos decimales de precisión para el control de densidad de corriente. Se realizaron 5 pruebas experimentales con 0.18; 0.43; 0.79; 1.06; 1.57 A/dm², un tiempo de 9 horas para cada experimento, obteniéndose una remoción electrolítica de 99.34% de iones Zn^{2+} a una densidad de corriente de 1.57 A/dm². El efecto tiempo en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} influye positivamente y se utilizó tiempos de 3; 6; 9; 12; 15 horas y una densidad de corriente de 0,75 Amperios por experimento, lográndose una remoción de 97,20 % de iones Zn^{2+} en un tiempo de 15 horas de proceso.

Palabras Clave: Cianuración, electrolito, iones, minerales, plata, proceso y remoción.

ABSTRACT

In the electrolytic removal of Zn^{2+} ions of barren solution, Merrill Crowe process, it was applied in the silver mineral cyanidation solution, the sample was investigated with 472 mg/l of Zn^{2+} ions and 6.20 mg/l of Ag^+ ions, indicating that the solution has a high content of Zn^{2+} ions and that it is not suitable for recirculating the silver ore leaching process, for which a PVC cell of 12x6x14.5 cm was used with 1" copper angle conductive bars and a thickness of 1/32", in which it was installed an anode and cathode of ASTM 304 stainless with a thickness of 1/32" with dimensions of 10x18 cm, submerged in the solution 1 dm², in which the experimental tests were carried out, using a rectifier of current with two multimeters Gold Power DT 830L with two decimals of precision for the control of current density, 5 experimental tests were carried out with 0.18; 0.43; 0.79; 1.06; 1.57 A/dm², at time of 9 hours for each experiment, obtaining an electrolytic removal of 99.34% of Zn^{2+} ions at a current density of 1.57 A/dm². The effect of time on the electrolytic removal of Zn^{2+} ions influences positively and times of 3; 6; 9; 12; 15 hours were used and a current density of 0.75 Ampere per experiment, achieving a removal of 97,20 % of Zn^{2+} ions in a time of 15 hours of process.

Key Words: Cyanidation, electrolyte, ions, minerals, process, removal and silver.

*Autor para correspondencia: hcordova100@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

En la extracción de la plata a partir de sus minerales la argentita (Ag_2S 87,1 %), cerargirita (AgCl 75,3 %), estefanita (Ag_5Sb_4 68,5 %) y de los lodos anódicos de electrorrefinación de plomo y cobre (Bray 1986), se utiliza la lixiviación con soluciones de cianuro de sodio, en la que rápidamente la plata de un mineral pasa al estado acuoso en condiciones oxidantes de acuerdo a la siguiente reacción: $4\text{Ag} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaAg}(\text{CN})_2 + \text{NaOH}$ (Gil 1980) o por la reacción de: $2\text{Ag} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{NaAg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH}$ (Szczygiel & Torres 1984), se producen reacciones electroquímicas en la zona anódica $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y zona catódica $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$. (Astucuri 1984).

En la gran minera la solución cosecha con contenido de plata del proceso de cianuración después de clarificación y desaereación va al proceso Merrill Crowe (Vargas 1990) para la precipitación de la plata con la adición de zinc en polvo de acuerdo a las siguientes reacciones: $\text{Zn} + 4\text{NaAg}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ (Szczygiel y Torres, 1984) y con la reacción de: $2\text{NaAg}(\text{CN})_2 + \text{Zn} = \text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 + 2\text{Ag}$ (Misari 2010), el proceso es bastante rápido y eficiente por el potencial estándar de -0.76V de la reacción de reducción del Zinc de: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$ (Chang 1999). El efecto de la concentración es esencialmente un efecto de primer orden controlado por el transporte de iones $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, en la que una modificación del pH de 9 a 12 no tiene un efecto notable en la velocidad de cementación, pero sí tiene influencia en la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como un intermedio a un pH mayor, por debajo de esta concentración la velocidad de cementación es menor debido a que la velocidad de disolución del zinc es controlada por la difusión en la superficie por los iones libres de cianuro (Misari 2010), la solución barren tiene alto contenido de iones Zn^{2+} , es bombeada hacia una prensa de placa y bastidor para captar las partículas finas de plata y zinc (Gill 1989).

Es la razón del estudio de la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren del proceso Merrill Crowe aplicado a la solución de cianuración de minerales de plata, mediante ensayos experimentales se determina el efecto de la densidad de corriente y el tiempo en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} , siendo el único propósito conseguir una solución que posteriormente con una cantidad mínima de cianuro de sodio y cal se adecue con facilidad como agente lixivante de minerales de plata, aprovechando la buena conductividad y conductancia iónica de la solución (Ballester *et al.* 1988) en una celda electrolítica con ánodos y cátodos, donde por cierto ingreso de energía eléctrica se producen una serie de reacciones químicas que dan lugar a la formación de un depósito catódico (Paredes 1996), cumpliendo con la ley de Faraday, donde una cantidad de masa depositada es directamente proporcional a la cantidad de corriente suministrada (Bos 1980), es determinante considerar una densidad de corriente adecuada para la calidad de la producción catódica y así mismo considerando que a una elevada temperatura hay generalmente menos absorción de hidrógeno en el depósito, menos tensión y menos tendencia de producir fisuras, en procesos para el hierro, níquel y cobalto (Blum 1985). Es especialmente

importante tener en cuenta el ácido cianhídrico que cuenta con una presión relativamente alta de 100 kPa a 26 °C, hace con rapidez se volatilice en una superficie líquida a condiciones ambientales, causando un decrecimiento de la concentración de cianuro en la solución, por lo que se debe tener en cuenta el pH del área superficial, la profundidad de la solución, la temperatura y los fenómenos de transporte asociados a la solución (Pérez & Higuera 2008). El buen control de la densidad de corriente, tiempo, temperatura, concentración de la solución y una correcta instalación de la celda electrolítica da una eficiencia de corriente cerca de 100 % producto de la producción deseada y la cantidad esperada en base a la ley de Faraday (Rosenquist 1987).

Para el presente estudio es válido tener en cuenta la electrodeposición ternaria, zinc, cobalto y níquel, con concentraciones de iones Zn^{2+} de 0,1 M para la concentración de iones Co^{2+} y Ni^{2+} 0,2 M, se encuentra resultados satisfactorios con densidades de corriente de 1 a 3 A/dm² (Reategui 2008). La electrodeposición de la plata con cátodos de cobre se obtiene un depósito de color gris brillante y óxido de plata por la disociación del agua durante el proceso electroquímico (Pérez & Higuera 2008).

Los diseños factoriales del tipo cuantitativo para estudiar de qué manera influye la densidad de corriente y el tiempo en la variable respuesta, es necesario elegir dos niveles de prueba para cada una de las variables independientes (Gutiérrez & De la Vara 2012), considerando los factores A y B con sus niveles bajo y alto, de acuerdo a la matriz de diseño, tiene gran valor práctico en cada una de las interacciones de las variables (Montgomery 2004).

MATERIALES Y MÉTODOS

Ámbito o lugar de estudio

La experimentación se realizó en el laboratorio de electrometalurgia de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno, ciudad de Puno en el sur del Perú a 3 827 m.s.n.m. Se utilizó una celda de PVC de 12 x 6 x 14 cm con capacidad de 750 ml. con conductores de ángulo de cobre de 1 pulgada con un espesor de 1/32 de pulgada para la conexión de la corriente, en la que se instaló 1 ánodo y 1 cátodo de acero inoxidable ASTM 304 de 10 x 18 cm, con un espesor de 1/32 de pulgada sumergidos 1 dm² en la solución con una distancia ánodo cátodo de 5 cm; se consideró 40 litros de solución barren del proceso Merrill Crowe de cianuración de minerales de plata, con un pH de 11, obtenida de lixiviación de una tonelada de minerales de plata en el laboratorio de metalurgia del oro y de la plata de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno, se tomó 750 ml para cada experimento con el siguiente contenido iónico (Tabla 1),

Tabla 1. Cantidad de iones en la solución muestra

Iones	Cantidad
Zn^{2+}	472,00 mg/l
Ag^{1+}	6,20 mg/l
CN^{-}	0,37%

Fuente: Resultados de análisis iónico de Laboratorios Analíticos del Sur - Arequipa, elaboración propia.

Descripción de Métodos

Métodos

Se aplicó el método experimental con un proceso batch, iniciándose con la construcción de la curva de polarización catódica, considerando las variables de densidad de corriente y tiempo, estudio que se inició en Agosto 2016 y se culminó en Junio 2018.

Densidad de corriente

Variable que determinó la cantidad de energía eléctrica que se suministra al electrolito, para evaluar la influencia de la densidad de corriente en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} . Se tomó 750 ml de solución muestra para cada experimento, se realizaron 5 experimentos con densidades de corriente de: 0,18 0,43 0,79 1,06 1,57 A/dm² con un tiempo de 9 horas para cada experimento.

Tiempo

Permitió tener conocimiento del periodo de tiempo que va a electrolizar los aniones al ánodo y los cationes al cátodo, para evaluar la influencia del tiempo en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} . Se tomó 750 ml de solución muestra, se realizó 5 experimentos con: 03 06 09 12 15 horas con una densidad de corriente de 0,75 A/dm² para cada experimento.

Materiales y equipos

Muestra en estudio, 40 litros de solución barren del proceso Merrill Crowe con 472 mg/l de iones Zn^{2+} . Celda electrolítica, de PVC de 12 x 6 x 14 cm con capacidad de 750 ml, con conductores de ángulo de cobre, instalados un ánodo y un cátodo de acero inoxidable ASTM 304 de 10 x 18 cm, sumergidos 01 dm² en el electrolito, con distancia de 5cm de ánodo cátodo.

Rectificador de corriente, de 10 A con regulación fina mediante un variac instalados 2 multímetros Gold Power DT 830L para la lectura del voltaje y la intensidad de corriente.

Electrodo de referencia, Metrohm de Ag , AgCl para la construcción de la curva de polarización y determinar el limite de densidad catódica.

Bureta automática , para realizar las titulaciones en el control del cianuro libre.

Medidor de pH y temperatura , Fischer Sciencie Pen 2962775A .

Balanza analítica , Sartorius M-power con 4 decimales de precisión.

Papel filtro, Aleman semilento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizo los experimentos para evaluar la influencia de la densidad de corriente y el tiempo en el proceso de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} se tiene:

Resultados de la influencia de la densidad de corriente.

A continuación, se muestra los resultados de 5 experimentos con densidades de corriente de 0,18; 0,43; 0,79; 1,06; 1,57 A/dm², con un tiempo de 9 horas para cada experimento, se obtuvo resultados de remoción electrolítica de: 436,00; 416,00; 38,80; 7,20; 3,10 mg/l de iones Zn^{2+} respectivamente, presentes en la solución (Laboratorios Analíticos del Sur – Arequipa) (Tabla 2).

Tabla 2. Remoción electrolítica iones Zn^{2+} mg/l por efecto de la densidad de corriente.

Experimento	j (A/dm ²)	Iones Zn^{2+} mg/l
		Remanente
1	0,18	436,00
2	0,43	416,00
3	0,79	38,80
4	1,06	7,20
5	1,57	3,10

Fuente: Resultados de análisis de iones Zn^{2+} mg/l, Laboratorios Analíticos del Sur - Arequipa, elaboración propia.

Para tener resultados a diferentes densidades de corriente, con 9 horas para cada experimento se evidenció el efecto de la densidad de corriente en la producción catódica (Blum 1985), la remoción electrolítica de los iones Zn^{2+} ha dado dentro de los rangos de 1 a 3 A/dm² (Reategui 2008) hasta 7,20 y 3,10 mg/l de iones Zn^{2+} , se obtuvo depósitos de zinc oscuros y óxido de Zn por el proceso electrolítico (Pérez & Higera 2008), controlado por los aniones CN^- y cationes Zn^{2+} de la electrólisis (Gill 1989). Llegandose en el experimento 5 hasta una eficiencia de remoción de iones Zn^{2+} de 99,34 % , se observa

que esta solución esta en buenas condiciones para ser regenerada como un lixiviante optimo para minerales de oro o plata.

Resultados de la influencia del tiempo

Se observa los resultados experimentales con tiempos de: 03, 06, 09, 12, 15 horas, con una densidad de corriente de $0,75 \text{ A/dm}^2$ para cada experimento, se obtuvo una remoción electrolítica de: 432,00; 396,00; 47,60; 22,00; 13,20 mg/l de iones Zn^{2+} respectivamente presentes en la solución (Laboratorios Analíticos del Sur – Arequipa) (Tabla 3).

Tabla 3. Efecto del tiempo (h) en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} mg/l

Experimento	Tiempo (h)	Zn^{2+} mg/l Remanente
6	03	432,0
7	06	396,00
8	09	47,60
9	12	22,00
10	15	13,20

Fuente: Resultados de análisis de iones Zn^{2+} mg/l, Laboratorios Analíticos del Sur - Arequipa, elaboración propia.

Para tener resultados a diferentes tiempos con $0,75 \text{ A/dm}^2$ para cada experimento se evidenció el efecto del tiempo en el proceso electrolítico, donde la cantidad de masa depositada en el cátodo es función del equivalente electroquímico, intensidad de corriente en un periodo de tiempo determinado (Bos 1980), se llegó a una remoción de 13,20 mg/l de iones Zn^{2+} en un tiempo de 15 horas de proceso electrolítico. Este tiempo se puede bajar aumentando el numero de catodos. En el experimento 10 se llegó a una eficiencia de 97,20% de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} el resultado permite regenerar la solución en cuanto a la cantidad de cianuro para que regrese a cianuración.

Resultados estadísticos de acuerdo a la matriz de diseño 2^2

Para tener resultados con el factor A densidad de corriente con nivel bajo $0,43 \text{ A/dm}^2$ y nivel alto $1,06 \text{ A/dm}^2$, factor B tiempo con el nivel bajo 6 horas y nivel alto 12 horas, se obtuvo los resultados de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} de acuerdo a la combinación de variables del diseño 2^2 (Tabla 4).

Tabla 4. % de Remoción iones Zn^{2+} en los ensayos de la matriz del diseño 2^2

	Combinación de tratamientos		Zn^{2+} mg/l remanente	
	Densidad de Corriente (A/dm ²)	tiempo (h)	Ensayo 1	Ensayo 2
(1)	0,43	06,00	428,00	424,00
A	1,06	06,00	17,00	16,00
B	0,43	12,00	32,00	4,00
ab	1,06	12,00	1,65	0,68

Fuente: Resultados de análisis de iones Zn^{2+} mg/l, Laboratorios Analíticos del Sur
- Arequipa, elaboración propia.

Se observa los resultados obtenidos aplicando el diseño experimental 2^2 de la influencia de la densidad de corriente y el tiempo Gutierrez & De la Vara (2012) en la remoción electrolítica de iones Zn^{2+} y de la interacción AB de las variables con sus niveles altos Montgomery (2004), se obtuvo una remoción de 1,65 mg/l de iones Zn^{2+} en el primer ensayo y 0,68 mg/l en el segundo ensayo, estos resultados indican una remoción de 99,65% en el primer ensayo 99,85% en el segundo ensayo.

Resultados del Statgraphics

Con los resultados de la tabla 4 se utilizó el Statgraphics, determino el efecto de la densidad de corriente el tiempo y la interacción, siendo estos valores menores a 0,05 indicando que son significativamente diferente de cero, con un nivel de confianza del 95%, además permitió determinar que la densidad de corriente tiene mayor influencia seguido del tiempo en el proceso de remoción electrolítica de los iones Zn^{2+} , de acuerdo con los resultados de los efectos, diagrama de Pareto y superficie de respuestas.

CONCLUSIONES

Los resultados de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} en la solución barren del proceso Merrill Crowe aplicado a la solución de cianuración de minerales de plata, se obtuvo variando la densidad de corriente y tiempo, se trabajó con una densidad de corriente de 0,43 A/dm² nivel bajo y 1,06 A/dm² nivel alto, con el tiempo de 6 horas nivel bajo y 12 horas nivel alto, se llegó a una remoción electrolítica de 1,65 mg/l de iones Zn^{2+} en el primer ensayo y 0,68 mg/l de iones Zn^{2+} en el segundo ensayo, con la aplicación del diseño factorial 2^2 del proceso experimental.

La densidad de corriente tuvo efecto prioritario en el proceso de remoción electrolítica de iones Zn^{2+} , se partió de la solución muestra con contenido de 472 mg/l de iones Zn^{2+} , con una densidad de corriente de 1,57 A/dm², tiempo 9 horas, se llegó a una remoción electrolítica de 3,10 mg/l de iones Zn^{2+} .

La influencia del tiempo en la remoción de la solución en estudio se observó que al aplicarse un tiempo de 15 horas al proceso electrolítico y una densidad de corriente de 0,75 A/dm², se llegó a una remoción electrolítica de 13,20 mg/l de iones Zn²⁺.

AGRADECIMIENTO

A la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno.

CONFLICTO DE INTERÉS

El autor (HCG), no tiene conflictos de intereses con otros autores.

REFERENCIAS

- Astucuri V. 1984. Principios de Hidrometalurgia y Algunas Aplicaciones Fundamentales. 2da. Edición. Edit. Gol. Lima, Perú. <https://vdocuments.net/principios-de-hidrometalurgia-y-algunas-aplicaciones-fundamentales.html>
- Ballester A., Verdeja L., Sancho J. 1988. Fundamentos de Metalurgia Extractiva. Editorial Síntesis. Madrid, España.
- Blum W. 1985. Galvanotecnia y Galvanoplastia. 6ta. Edición. Editorial Continental, México.
- Bos H. 1980. Galvanotecnia Teórica y Práctica. Editorial Alsina, Buenos Aires, Argentina.
- Bray J. 1986. Metalurgia de los metales no ferrosos. 2da. Edición. Editorial Blume, Madrid, España.
- Chang R. 1999. Química. 6ta. Edición. Editorial Mc Graw Hill, México.
<https://es.slideshare.net/ignaciohernandezacosta/quimica-raymond-chang-53249632>
- Gill C. 1989. Metalurgia Extractiva no Ferrosa. 1ra. Edición. Editorial Limusa, México.
<https://es.scribd.com/document/378160351/Metalurgia-Extractiva-No-Ferrosa>
- Gutiérrez H., De la Vara R. 2012. Análisis y Diseño de Experimentos. 2da. Edición. Editorial Interamericana, México.
https://gc.scalahed.com/recursos/files/r161r/w19537w/analisis_y_diseno_experimentos.pdf
- Misari F. 2010. Metalurgia del Oro. 1ra. Edición. Editorial San Marcos, Lima, Perú.
- Montgomery D. 2004. Diseño y Análisis. 2da. Edición. Editorial Limusa S.A., México.
https://www.academia.edu/9101936/Dise%C3%B1o_y_an%C3%A1lisis_de_experimentos_Douglas_C_Montgomery
- Paredes F. 1996. Tratamiento electrolítico de superficies. Editorial Munday S.A, Lima, Perú.
- Perez J., Higuera O., Perez J. Higuera O. 2008. Comportamiento electroquímico del Cianuro. www.scielo.org.co
https://www.researchgate.net/publication/277153568_Comportamiento_electroquimico_del_cianuro

-
- Reategui W. 2011. Estudio Teórico Experimental del Diseño de un Proceso Electrolítico en Medio Acido para la Obtención de una Electrodeposición Ternaria de Zinc, Cobalto y Niquel para Protección frente a la Corrosión de Acero Al Bajo Carbono. UNI, Lima, Perú.
- Rosenqvist T. 1987. Fundamentos de Metalurgia Extractiva. 1ra Edición. Editorial Limusa, México.
- Szczygiel Z., Torres A. 1984. metalurgia no ferrosa. 1ra. Edición. Editorial Limusa, México.
- Vargas J. 1990. Metalurgia del Oro y la Plata. 2da. Edición. Editorial San Marcos, Lima, Perú.