

PROCESOS DE TOSTACIÓN – LIXIVIACIÓN DE MINERALES AURÍFEROS CON METALES CIANICIDAS*

Daniel Lovera, Janet Quiñones, Vidal Aramburú, Pedro Gagliuffi, Luis Punte,
Lía Concepción, Rosario Flores

RESUMEN

La presente investigación tiene por objetivo explorar posibles soluciones a los problemas que se presentan en los minerales sulfurados auríferos, los cuales por tener metales cianicidas (acompañantes del Oro) no pueden ser cianurados por el alto consumo de reactivo, lo que hace antieconómico el proceso.

Siendo además un problema que golpea a la pequeña minería nacional, que disponen de yacimientos de estas características que no se pueden comercializar los concentrados por las altas penalidades que se les impone, creando entonces un problema social que debe ser tomado en cuenta.

A nivel experimental mediante pruebas de lixiviación ácida y posterior cianuración buscamos encontrar un proceso que permita la separación adecuada del oro del cobre y otras especies, además que tenga alta rentabilidad técnica y económica. Las pruebas exploratorias que se muestran nos indican la factibilidad de encontrar el proceso adecuado para el mineral investigado que tiene contenidos de Oro, calcopirita, malaquita, magnetita, hematita, goethita, covelita, calcosita y marcasita.

Se busca encontrar condiciones óptimas del proceso, estudiando su fenomenología y planteando un modelo que explique adecuadamente el proceso y permita hacer simulaciones para distintas condiciones, contrastándolo con otros modelos que postulan otras investigaciones desarrolladas.

El Modelo para lixiviación del Cobre propuesto tiene la siguiente configuración:

$$f(\alpha) = k_0 \left(\frac{1}{d_0}\right)^m [\text{CuCl}_2]^n f_{\text{O}_2}^p \exp\left(\frac{E_{AC}}{T}\right)t$$

Palabras clave: Metales preciosos, procesos metalúrgicos, hidrometalurgia, pirometalurgia.

ABSTRACT

The present research aims to look into possible solutions to the problems arising in auriferous sulphureted minerals, the ones having cyanicide metals (together with gold) and that can not be cyanidated because of their high reagent consumption, what makes the process uneconomical.

It is furthermore a problem striking our national small-scale mining activity, whose deposits have such characteristics. Concentrates can therefore not be traded due to the strong penalties set upon, thus causing a social problem that needs to be dealt with.

We expect to find out, at experimental level, a process allowing a suitable separation of gold from copper and other species, through acid leaching and following cyanidation tests, that could, as well, provide a highly economical and technical yield. The trial tests shown point out a feasibility to find a suitable process for the researched mineral having gold, chalcopirite, malachite, magnetite, hematite, goethite, covellite, calcosite and marcasite contents.

We seek to find out the optimum conditions for the process, by studying its phenomena genesis and development, and by proposing a model that could properly explain the process and allow simulations for different conditions to be made, opposing it to other models presented by more developed researches.

The model proposed for copper leaching has the following structure:

$$f(\alpha) = k_0 \left(\frac{1}{d_0}\right)^m [\text{CuCl}_2]^n f_{\text{O}_2}^p \exp\left(\frac{E_{AC}}{T}\right)t$$

Key words: Precious metals; Metallurgical processes; Hydrometallurgy; Pyrometallurgy.

I. INTRODUCCIÓN

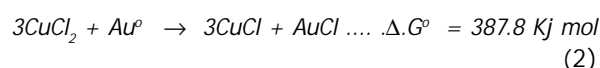
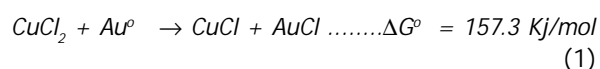
La cianuración es una tecnología que se utiliza desde hace 100 años en la recuperación de oro primario, sobre todo en la minería grande y mediana. En la pequeña minería, su uso es bastante nuevo. Debido a que algunos materiales auríferos (oro refractario o fino) no pueden ser concentrados satisfactoriamente por ningún método gravimétrico, en los últimos años el empleo de la cianuración se ha difundido bastante en la pequeña minería aurífera de los países andinos como Perú, Chile, Ecuador, Colombia y Venezuela y también en varios países africanos [13].

Al margen de sus indudables ventajas de alta recuperación, la cianuración, empleada rústicamente, puede causar y está causando un grave impacto ambiental. El cianuro es altamente tóxico. Sin embargo, al contrario del mercurio, el cianuro es biodegradable [13].

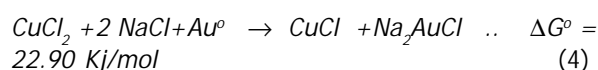
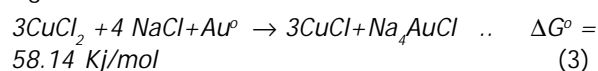
Con el uso de la cianuración se podría suprimir completamente la amalgamación de concentrados auríferos, recurriendo a la fundición directa de los concentrados más ricos para recuperar oro grueso. Las "segundas" (productos con un contenido significativo de oro) se podrían cianurar después. Así se trabaja en muchas minas medianas y grandes. Lamentablemente, en casi todas las operaciones de la pequeña minería, se siguen amalgamando los concentrados para después cianurar las colas de la amalgamación, empleándose así dos procesos peligrosos para el medio ambiente y para la salud de los trabajadores [13].

II. DISOLUCIÓN ÁCIDA DEL ORO

McDonald *et al* [9] indican que la disolución oxidante del oro en una solución acuosa usando iones cúpricos y a temperatura ambiente no se tienen condiciones favorables:



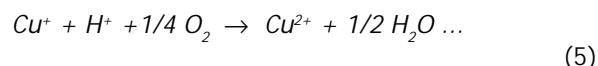
Si se consideran altas concentraciones de iones cloruro en las soluciones acuosas ácidas, se logran formar complejos estables de los iones cuproso, cúprico y aúrico que permiten la disolución significativa del oro metálico, como se puede apreciar en las siguientes reacciones de disolución del oro:



El oro (III) es el más predominante en la forma de complejo AuCl_4^- desde el punto de vista de estabilidad termodinámica...

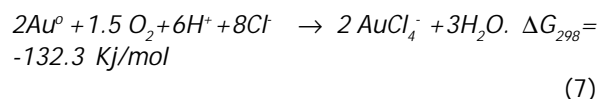
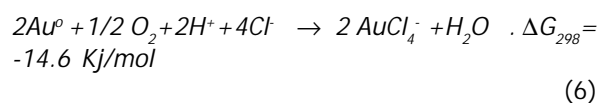
El ion cuproso predominante se tiene en las formas de CuCl_2^- y CuCl_3^{2-} , en tanto que el ion cúprico está presente como CuCl^+ , CuCl_2 , CuCl_3^- y CuCl_4^{2-} .

Jhaveri *et al* [10] encontraron que en presencia de oxígeno, los iones cuprosos reoxidan al estado cúprico, tal como se muestra en la reacción siguiente:



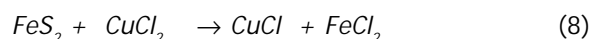
Mediante la reacción (5) se puede restablecer el poder oxidante de la solución para solubilizar el oro a través de la reacción de las especies cuprosas con oxígeno dando lugar a la formación de iones cúpricos y de esta manera conducir el equilibrio de las reacciones de disolución del oro en sentido contrario [1,4,9].

En presencia de oxígeno y ácido, los iones cúpricos se comportan como catalizadores para la oxidación del oro y las reacciones de disolución del oro son:

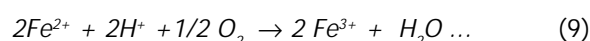


Como se pueden apreciar las reacciones (6) y (7) tienen energías libres negativas, las cuales indican que la disolución del oro es termodinámicamente favorable.

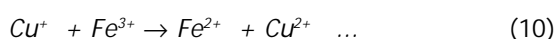
La pirita presente también lixivía con el CuCl_2 por medio de la siguiente reacción:



Habashi, Kunda y otros investigadores plantean que la oxidación de los iones ferrosos a férrico por el oxígeno también es posible de acuerdo a:



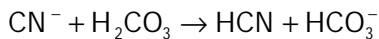
Los iones férrico formados por la reacción (9) pueden también oxidar los iones cuprosos tal como se muestra:



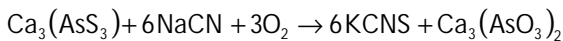
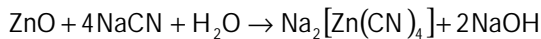
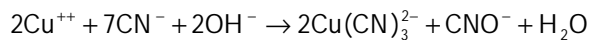
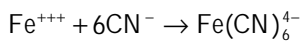
Los iones cúprico formados por la reacción (10) entonces seguirán disolviendo al oro con lo cual el proceso se verá favorecido ampliamente.

2.1 Efecto de iones Cianicidas [14]

Después de haber desarrollado múltiples investigaciones sobre la disolución del oro en medio cianurado, éste está controlado por la difusión del mismo. A nivel industrial los minerales, el cianuro y sustancias consumidoras de oxígeno afectan la velocidad de extracción del oro.

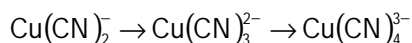


La pirrotita, cobre, zinc, arsénico y minerales antimonados consumen cianuro. Algunas reacciones de cianicidas son:



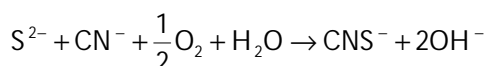
Los iones metálicos comunes Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} forman con el cianuro complejos estables, consumiéndolo, de esta manera la actividad del cianuro es retardada.

En el estado monovalente el cobre Cu (I) forma una serie de complejos solubles en el medio cianurado:



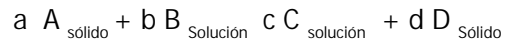
la cinética de disolución del oro no es afectada por la presencia de estos iones, siempre y cuando se mantenga un exceso de cianuro en el medio lixivante, siendo la relación: $\frac{\text{CN}^- \text{ total en lixivante}}{\text{Cu}^- \text{ total en medio}} > 4$, si en el mineral existen grandes cantidades de cobre que no pueden ser eliminadas previo a la cianuración, se debe agregar cianuro en exceso. Cuando en el medio lixiviado existe más de 0,03% de cobre, el $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NaCN}$ debe ser precipitado. A nivel industrial, es permitido el contenido de cobre en el medio lixiviado que no sobrepase de 0,03%, impidiéndose que la disolución del oro sea óptima. La recuperación de oro a partir de soluciones que contiene cobre, se lleva a cabo por el proceso CIP, debido a que la precipitación del oro con zinc es deficiente en presencia de altos niveles de cobre.

Debido a la presencia de minerales sulfurados, éstas reaccionan con el cianuro y el oxígeno para formar tiocianatos:



2.2 Modelo Matemático

Prosser menciona que un período importante en el desarrollo de un mecanismo para la reacción de la lixiviación es la selección de una ecuación modelo para el rango de datos. La incertidumbre en el éxito de este periodo todos son especialmente significantes. Consideremos una reacción sólido-líquido del siguiente tipo:



El proceso global de reacción puede involucrar las siguientes etapas individuales:

1. Transferencia de Masa (difusión) de reactivos y productos entre el seno de la solución y la superficie externa de la partícula sólida.
2. Difusión de reactivos y productos dentro de los poros del sólido.
3. Reacción química entre los reactivos en la solución y en sólido.

La etapa controlante de la velocidad puede cambiar dependiendo de las condiciones en que se realice la reacción de modo que la información cinética obtenida bajo un set de condiciones dado puede no ser aplicable bajo otro set de condiciones.

Rango de evidencias consistentes para cada uno de los tres mecanismos comunes en lixiviación:

Transporte de Masa en la capa Límite
Razón sensible para moderados niveles de agitación
Energía de Activación: 25 kJ/mol
Datos $1-(1-\alpha)^{2/3}$ versus t , son ajustados linealmente
Pendiente de ploteo inversamente proporcional al tamaño de la partícula
Pendiente proporcional a la concentración de reactivos
Razón independiente de especímenes con igual área
Misma razón para cada partícula
Razón aproximadamente igual para el cálculo absoluto de la razón de transporte de masa
Razón insensible para el estado de sólidos variables

Reacción Química de la superficie
La razón es insensible a la agitación
Alta o baja energía de activación
Datos $1-(1-\alpha)^{1/3}$ versus t , son ajustados linealmente
La pendiente es inversamente proporcional al tamaño de la partícula
Hay cualquier relación entre la pendiente y concentración de reactivos
La razón de especímenes con igual área pueden diferir
La razón para partículas pueden diferir
La razón menor que la razón absoluta de transporte de masa.
La razón puede ser sensible a estados sólidos variables

Transferencia de masa en productos de capa Porosa
La razón es insensible a la agitación
La energía de activación 25 kJ/mol
Datos $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$ versus t , son ajustados linealmente
La pendiente es inversamente proporcional al cuadrado del tamaño de la partícula
La pendiente es proporcional a la concentración de los reactivos
La razón es independiente de especímenes de igual área
La razón para cada partícula es la misma
La razón es igual a la razón absoluta de transferencia de masa
La razón es insensible a las variables del estado sólido del mineral

Durante el análisis microscópico de la muestra Oro-1 se pudieron identificar los siguientes minerales: Oro, calcopirita, goethita, malaquita. El Oro en partículas que se encuentra diseminado dentro de la roca. En partículas en el contacto de carbonatos y goetita. Dentro de minerales de alteración. Asociado a malaquita. Dentro de la goethita. Las partículas de oro tienen diferentes tamaños que varían de 20 a 50 micras en esta muestra.

La calcopirita como remanentes esqueléticos dentro de la ganga. La goethita como pseudomorfo de

pirita, conservando la forma original del mineral primitivo después de la alteración. También se le encuentra diseminado en la ganga. La malaquita en los intersticios de la roca.

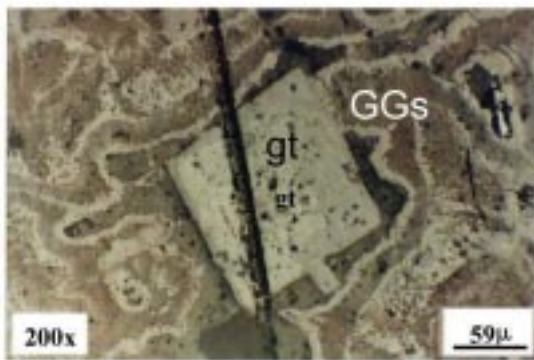
La mineralogía de la muestra Oro 2 está constituida por los siguientes minerales:

Calcopirita, magnetita, oro, hematita, goethita, covelita, calcosita y marcasita.

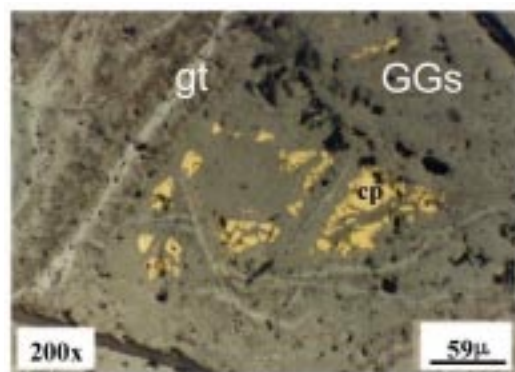
La calcopirita como remanentes esqueléticos después de haberse alterado a goethita a partir de sus bordes y microfracturas. Sus tamaños son menores de 0.050 mm. Como remanentes dentro de la microvenilla de calcita y malaquita. La magnetita como remanentes esqueléticos están dispersos al azar, en este caso dentro de los silicatos. Sus tamaños son menores de 0,030 mm. El oro dentro de la porosidad del cuarzo, en partículas con tamaños de 10 a 2,5 micras. En cuanto a la hematita se encuentra intersticial entre los cristales de cuarzo de tamaños menores de 0,095 mm ó 95 micras.

La goethita como playas irregulares y con hábito coliforme, como producto de alteración de los sulfuros. La covelita como remanentes dentro de la

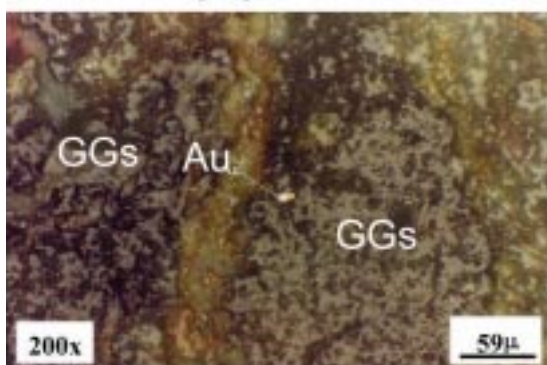
MUESTRA ORO-1



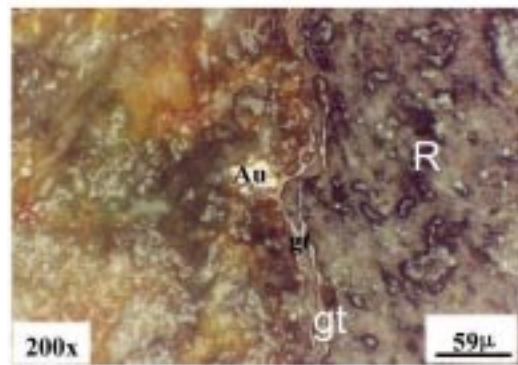
Crystal of Goethite as pseudomorph of pyrite. Surrounded by the gangue (GGs).



Calcopirite within the gangue. Towards the left veinlet of goethite.

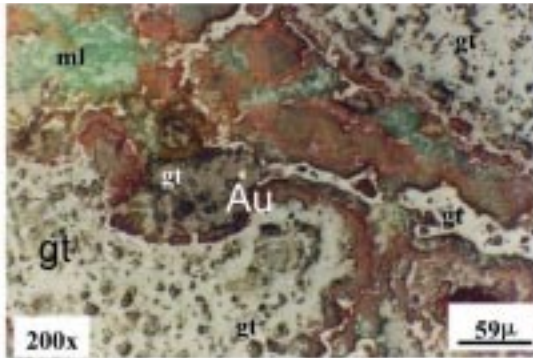


Crystal of gold within the Gangue (GGs)

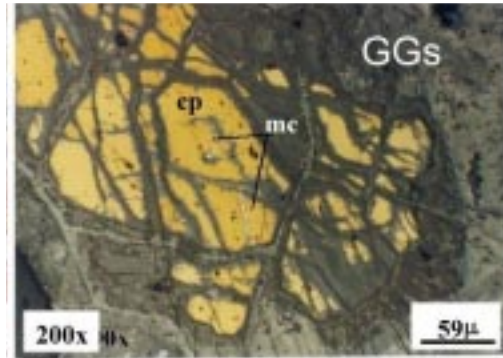


Particle of gold in the rock. Towards the central part Veinlet of Goethite

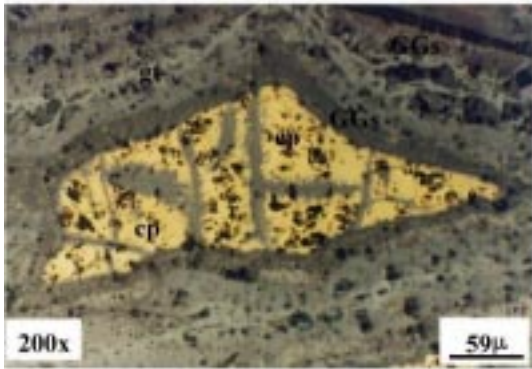
MUESTRA ORO-2



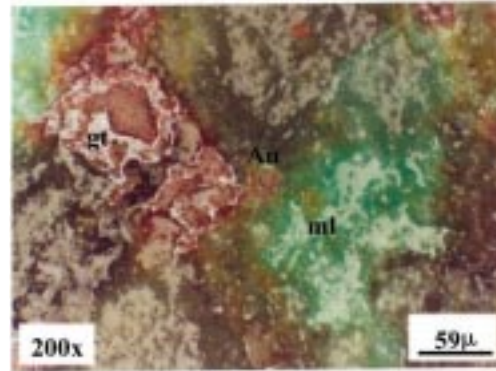
Cristal de oro en Gangas, rodeado por goethitas.



Calcopirita, con fracturas rellenas con marcasita, rodeado de gangas.



Calcopirita, con fracturas rellenas con gangas.



Oro dentro de la Goethita, rodeado por playas de malaquitas.

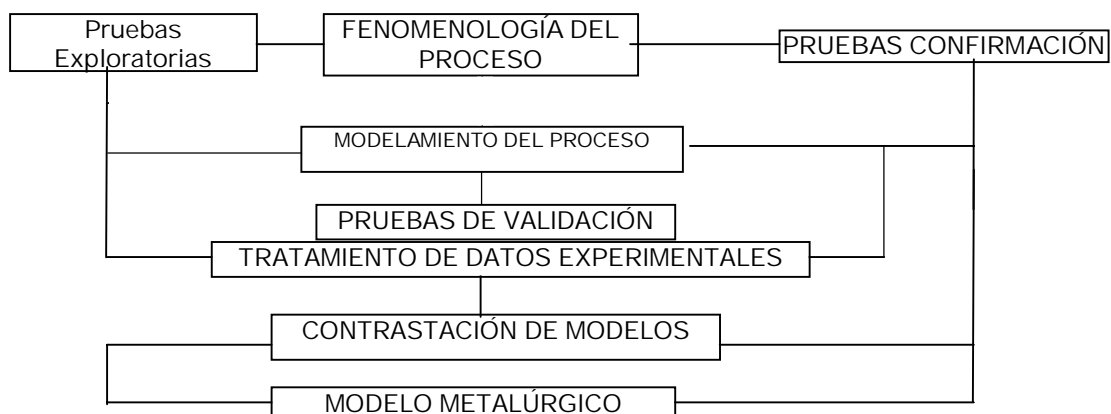
goethita, esta covelita es producto de la alteración de la calcopirita; la calcosita como remanentes dentro de la goethita, esta calcosita es producto de la alteración de la calcopirita. Finalmente la marcasita como remanentes dentro de los remanentes esqueléticos de calcopirita, de tamaños menores de 45 micras.

El mayor porcentaje de la muestra es goethita derivada de la pirita y calcopirita, asimismo un gran porcentaje de malaquita (carbonato de cobre).

III. RESULTADO DE LAS PRUEBAS METALÚRGICAS

Los resultados de caracterización mineralógica nos precisan que tenemos un mineral parcialmente sulfurado de cobre y oro, en el marco de Proyecto de Investigación 2002 Procesos de Tostación – Lixiviación de Minerales Auríferos con Metales Cianídicos.

Las Etapas del proyecto y del conjunto de activi-



dades y tareas previstas se presentan en el siguiente esquema:

Medidas de Conc. Gravimétrico : 11,0 Au (gr/TM)
Relave Gravimétrico : 2,8 Au (gr/TM)

3.1 Prueba exploratoria de concentración gravimétrica

Se corrió una prueba de concentración gravimétrica en la mesa vibratoria con las siguientes condiciones:

Peso muestra inicial (gr) : 500
Tamaño de la partícula : 55%-200 malla
Cantidad Conc. Gravimétrico (gr) : 55,4
Cantidad Medios Gravimétrico (gr): 87,6
Cantidad de Relave (gr) : 357,0

Análisis químico de la muestra

Concentrado Gravimétrico : 21,3 Au (gr/TM)

3.2 Prueba de cianuración

En esta etapa de exploración la muestra previo chancado, molienda, se procedió a la lixiviación del oro y cobre por agitación en botella en el Gabinete de Ingeniería Metalúrgica, bajo las siguientes condiciones operativas:

Condiciones de la prueba

- Peso mineral (gr) : 300
- Dilución (L/s) : 2/1
- PH Cianuración : 10.5 –11.0
- Tiempo de lixiviación (h) : 12 y 24
- Tamaño de partícula : 51%-200m

Resultados de la prueba gravimétrica

Productos	Au	% Recup.	Ratio	% - 200 m
Cabeza cal. (gr/TM)	6.29			
Conc. Grav. (gr/TM)	21.30	37.13	9.03	
Medio Grav.(gr/TM)	11.00	31.42	5.71	55
Relave Grav(gr/TM)	2.80			

Análisis químico de la muestra mineral

Muestra Mineral	Au(gr/TM)	%Cu
Cabeza	5.50	3.64

Cianuración 12 Hrs de Lixiviación		
	Au(gr/TM)	%Cu
Relave de Cianuración	4.17	3.17
	Au(gr/m ³)	Cu(g/l)
Solución Rica	1.19	2.14

Cianuración 24 Hrs de Lixiviación		
	Au(gr/TM)	%Cu
Relave de Cianuración	3.98	3.13
	Au(gr/m ³)	Cu(g/l)
Solución Rica	1.43	3.15

Resultados de la Prueba de 12 horas de Lixiviación

Producto	Au	%Recup.	Tiempo Cian. (h)	% -200m	Consumos	
					NaCN Kg/TM	CaO Kg/TM
Cabeza (gr/TM)	5.50	33.57	12	51.0	20.87	11.50
S.Rica (gr/m ³)	1.19					
Relave (gr/TM)	4.71					

Cabeza calculada 7.09

Producto	Au	%Recup.	Tiempo Cian. (h)	% -200m	Consumos	
					NaCN Kg/TM	CaO Kg/TM
Cabeza (gr/TM)	5.50	41.81	24	51.0	24.05	11.52
S.Rica (gr/m ³)	1.43					
Relave (gr/TM)	3.98					

Cabeza calculada 6.84

3.3 Prueba de Lixiviación Ácida

En este caso el mineral lixiviado es producto del chancado primario y secundario, obteniéndose una granulometría de 54 %-10 malla. El agente lixiviante utilizado es ácido sulfúrico y se realizó por agitación en botella. Bajo las condiciones operativas siguientes:

- Peso muestra (gr) 200
- Dilución (L/s) 3/1
- PH Lixiviación 1-3
- Tiempo de lixiviación 5
- Tamaño de partícula 54%-10m

Análisis Químico

Muestra mineral	% Cu
Cabeza	3.64

Lixiviación Ácida 5 Horas.		
	Au(gr/TM)	%Cu
Relave de Cianuración	8.32	0.99
Solución Rica		Cu(g/l)
		7.55

Resultados de la Prueba de 5 horas de Lixiviación Ácida

Producto	Cu	%Recup.	Tiempo Lixivi. (h)	% -10m	Cantidad de Ácido H ₂ SO ₄ utilizado(ml)
Cabeza (%)	3.64	69.59	5	54	20
S.Rica (g/l)	7.55				
Relave (%)	0.99				

Cabeza calculada 3.26

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El mayor porcentaje de la muestra es goethita derivada de la pirita y calcopirita, asimismo un gran porcentaje de malaquita (carbonato de cobre).
- Durante la observación al microscopio electrónico de barrido se encontró partículas de oro menores de 2 micras, dentro de cristales de cuarzo y disseminado en la roca.
- El proceso de cianuración, para este mineral se complica por la presencia de cobre, obteniéndose altos consumos de cianuro de sodio y bajas recuperaciones de oro, tanto para 12 y 24 horas de lixiviación.
- Las pruebas indican que la lixiviación para cobre con ácido sulfúrico da buenos resultados, porque para una granulometría de 54%-10 malla y un tiempo de 5 horas, se obtiene aproximadamente 70% de recuperación.
- La prueba de concentración gravimétrica en la mesa vibratoria, no es satisfactoria; debido a que el mineral tiene poca cantidad de oro libre y fino, siendo la calidad del concentrado baja.
- En base a las pruebas metalúrgicas realizadas, se recomienda primero realizar la lixiviación ácida, para recuperar el cobre, del relave, previa neutralización y molienda efectuar el Proceso de Cianuración, para recuperar el oro.

AGRADECIMIENTO

Al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento al Proyecto N.º 02160104-2002 y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por el apoyo brindado en el uso de los gabinetes de Metalurgia Extractiva.

V. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Aramayo O., Jacinto N. "Lixiviación de oro en medio clorurante-oxidante". Primera Conferencia Nacional sobre Metalurgia del Oro y la Plata. Oruro (Bolivia) 1993.
- [2] P. Wilson y W.W. Fisher. "Cupric Chloride Leaching of Chalcopirite", *J. Met* 2(1981), 52-57.

[3] Bonan, J.M. Demarthe, H. Renon y F. Baratin. "Chalcopirite Leaching by CuCl in Strong NaCl Solutions", *Met. Trans. B* 12b(1981), 269-274.

[4] W. McDonald. T.J. Udovic, J.A. Dumesic y S. H. Langer, "Equilibria Associated with Cupric Chloride Leaching of Chalcopirite Concentrates", *Hydrometallurgy* 13(1984), 125-135.

[5] Hirato, H. Majima and Y. Awakura, "The Leaching of Chalcopirite Cupric Chloride", *Met. Trans. B* 18B(1987), 31-39.

[6] T. K. Mukherjee, R.C. Hubli and C.K. Gupta, "Cupric Chloride Oxygen Leach Process of a Nickel-Copper Sulfide Concentrate", *Hydrometallurgy* 15(1985), 25-32.

[7] K. Cathro, "Recovery of copper from Chalcopirite Concentrate by Means of Sulfur Activation, Cupric Chloride Leach, and electrolysis", *Australas. Inst. Min. Metall.* 252(1974), 1-11.

[8] Padilla, R.; Ruiz M.C. y Lovera, D. Lixiviación de la Chalcopirita en el Sistema $\text{CuCl}_2\text{-O}_2$ a presión atmosférica. Orlando (USA) 1997.

[9] McDonald, G. W. *et al.* "The afte of gold in cupric chloride hydrometallurgy", *Hidrometallurgy*, 18 (1987), 321-335.

[10] Jhaveri, A.S. y Sharma, M.M., *Chem. Eng. Sci.*, 22(1967), 1.

[11] Dutrizac, J.E., "The Leaching of sulfide in chloride" *Hydrometallurgy*, 29(1992), 1-45

[12] Winand, R. "Chloride hydrometallurgy", *Hydrometallurgy* 27(1991), 285-316.

[13] Hruschka, F. "Manejo Ambiental en la Pequeña Minería". Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación, Bolivia, 1998.

[14] Palacios, Gallegos, Bernedo "Workshop Práctico del Oro", INEA, 2002.

[15] Migachev, I.F. *et al* "Iodine and Bromide Solvents of Gold from Mineral Raw Material". International Mining and Environment Congress, 1999, 33,43.

[15] Quiñones, J. Informe Mineralógico de muestras conteniendo oro y otras especies. UNMSM, 2002.

[16] Vidal S. Informe Metalúrgico de Muestras de Oro con Cianicidas. UNMSM, 2002.