

CIANURACION DIRECTA MINERALES ARSENOPIRITICOS

Patricia Montenegro Cerpa
División Ing. de Procesos-CIMM
Centro de Investigación Minera y
Metalúrgica

RESUMEN

Se evalúa a nivel laboratorio la aplicación de cianuración directa a minerales arsenopiríticos y el efecto de los elementos contaminantes en la recuperación del oro en carbón activado.

La cianuración directa aplicada a una muestra arsenopirítica sólo se logra una recuperación del 76% del oro, pero se sabe que a una molienda de $40\mu\text{m}$ se alcanza un 90%. No se optimizaron las condiciones de cianuración directa porque no se tenía más muestra.

En la cinética de adsorción del oro en el carbón activado no interfieren los elementos contaminantes de Fe, Cu y S disueltos en las soluciones, pero éstos se adsorben en el carbón ocupando sitios activos, restándole superficie activada.

Al calcular la constante de equilibrio se determinó que la cinética de adsorción es de primer orden y está directamente relacionada con la superficie de activación del carbón. Además al valorizar la energía de activación se observó que la adsorción es del tipo físico.

ABSTRACT

The direct cyanidation of arsenopyritic ores and the effect of contaminating elements on gold recovery with activated carbon were evaluated at the laboratory scale.

By direct cyanidation, a sample of arsenopyrite yielded only 76% of gold recovery, however, it has been reported that milling the ore to $40\mu\text{m}$ allows an increase in the recovery to 90%. The conditions of direct cyanidation were not optimized due to lack of sufficient sample.

The contaminating elements in solution Fe, Cu and S do not interfere with the kinetics of gold adsorption on activated carbon, but they are adsorbed occupying active sites thus decreasing the active surface available for gold.

While calculating the equilibrium constant, the adsorption kinetics turned out to be first order and directly related to the activation surface of the carbon. Additionally, the estimate of the activation energy indicated that the adsorption phenomena is physical in nature.

ANTECEDENTES GENERALES

Los minerales arsenopiríticos auríferos son relativamente comunes; probablemente en segundo lugar de importancia después de la pirita, como fuente de oro. Los mineralogistas asumen que en este tipo de mineral el oro está asociado con una arsenopirita y la tendencia es decir que forman una "solución sólida", sin embargo, este supuesto no es verdadero ya que la asociación del oro es muy similar a la que presenta con la pirita (1) pero en forma de clusters atómicos (o piñas atómicas) que se encuentra atrapado en la matriz arsenopirítica, pudiendo liberar el grado de oro a una molienda muy fina (5 a 50 micrones).

La recuperación del oro y la plata desde estos minerales arsenopiríticos presenta diferentes problemas por el alto contenido de contaminantes tales como: As, Cu, Fe, Bi y S. Tradicionalmente son explotados por flotación y calcinación a 500-600 °C, seguido de cianuración alcanzando grados de recuperación de 60% del oro, con destilación del arsénico y arrastre de polvos en chimeneas.

Estudios recientes realizados en España (2) indicaron que la cianuración directa es posible sobre minerales y concentrados arsenopiríticos, alcanzándose un 90% de extracción si el tamaño de la partícula a cianurar es menor a 40 μ m (325 mesh). Otros autores proponen métodos de oxidación a priori a la cianuración a través de oxidación bacteriana, a presión en autoclaves ó ácido nítrico.

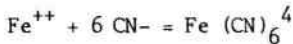
En la extracción comercial del oro, la velocidad de disolución es principalmente afectada por la complejidad del mineral. El oro que se encuentra en forma limpia y como partículas metálicas finas es fácilmente cianurable. Sin embargo, existen sustancias que remueven el oxígeno disuelto desde las soluciones cianuradas, retardando y algunas veces deteniendo completamente la acción del cianuro, además existen otros elementos que pasivan el oro o forman compuestos insolubles en la superficie del oro, por ejemplo el hierro si se encuentra en el mineral como pirrotina y en menor grado como pirita, se comporta como un cianocida, disminuyendo la concentración de cianuro al igual que los minerales de cobre, zinc, arsénico y antimonio.

() Número entre paréntesis indica Referencia

La ocurrencia de reacciones secundarias entre la pirrotina, pirita y/o otros sulfuros solubles presentes en el mineral, con el cianuro libre, pueden formar tiosulfatos o reaccionar con el oxígeno disuelto, para formar sulfuros, sulfitos o sulfatos. El efecto depresivo del ión sulfurado retarda o detiene completamente la disolución del oro debido posiblemente a la formación de una película aurosulfurada insoluble en la superficie de las partículas de oro (Fink y Putnam 1950).

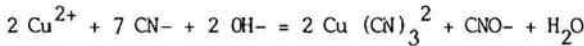
Algunas de las reacciones en que participan los cianicidas son:

Formación de ferrocianicidas en soluciones alcalinas

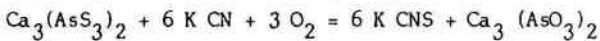
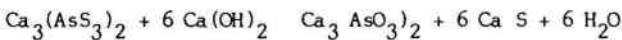
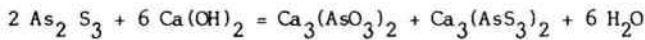


También pueden formarse numerosos complejos férricos y sales ferrosas, las cuales se comportan como inhibidores muy débiles o muy fuertes respecto a la disolución del oro.

Los iones cúpricos en soluciones cianuradas alcalinas podrían disolverse como:



La presencia de minerales de arsénico y antimonio disminuye la disolución del oro a medida que aumenta la alcalinidad (Hedley y Tabachnick, 1958).



Numerosas investigaciones se han desarrollado a fin de determinar la cinética de disolución del oro en soluciones alcalinas, cianuradas y aún el mecanismo de las reacciones no está completamente claro, pero si existe un acuerdo entre los investigadores que el mecanismo de disolución del oro es controlado por difusión (3) y que la velocidad de disolución depende de una serie de factores tales como: tamaño de partícula, grado de liberación, alcalinidad de la solución, concentración del cianuro, aireación, contenido de oro y plata y la existencia o no de algún compuesto que recubra la superficie del metal.

Los antecedentes antes expuestos motivaron a realizar un estudio a nivel de laboratorio que determinara la influencia de los elementos contaminantes en las soluciones de lixiviación, estudiando la aplicación de la cianuración directa en minerales arsenopirífticos y la adsorción en carbón activado de soluciones que pueden llevar concentraciones máximas entre 10 a 20 ppm de oro. Este trabajo se realizó como un intercambio científico entre CIMM-Chile y la Universidad de Barcelona-España y fue dirigido por los doctores Fernando Espiell y Carlos Nuñez de dicha Universidad.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología seguida en el presente estudio fue:

- Determinación del oro total y observación en el microscopio electrónico.
- Pruebas de cianuración para una muestra de minerales arsenopirítricos, y
- Estudio de la adsorción del oro disuelto desde minerales arsenopirítricos en carbón activado.

2.1 Determinación del Oro total

2.1.1 Análisis químico del oro

La presencia de cantidades importantes de As, Sb y Bi hace que en una copelación convencional el oro tienda a formar "speiss" dentro o en la superficie de la masa del botón de plomo, quedando atrapado, ya sea en las paredes del crisol, o en el baño de plomo fundido, calculándose leyes menores a las reales.

Para evitar este tipo de posibilidad de error se decidió determinar la ley de oro por espectrofotometría de adsorción atómica (AAS) previa separación de los componentes a través de la siguiente metodología: la muestra molida a menos 20 μ m es calcinada a 600 °C a fin de eliminar la mayor parte de As_2O_3 , Sb_2O_3 , SO_2 y H_2O principalmente; posteriormente se disuelve la muestra en agua regia, se elimina el exceso de ácido nítrico por evaporación y lavado el residuo se diluye en HCl, la solución puede ser leída directamente con AAS por Ag, Cu, Zn, Pb y metales pesados en general.

Luego se agrega cloruro estañoso y posteriormente cloruro de mercurio, a fin de coalescer las partículas hasta formar una gota de mercurio, la que se lava con abundante agua y luego se disuelve en agua regia, se evapora en caliente y el residuo se afora y se lee directamente por AAS con corrección de la matriz con estándar.

2.1.2 Microscopía Scanning

La identificación del oro se realizó en un microscopio Scanning JEOL JSM 810, usando una matriz de resina transparente sobre la cual fueron montadas las muestras que fueron activadas electrónicamente por Rayos X, registrándose las bandas M-alfa para el oro y L-alfa para la plata.

La observación se realizó sobre el sistema periódico que posee el equipo que permite visualizar las bandas electrónicas activadas.

2.2 Pruebas de Cianuración Directa

Las pruebas de cianuración se realizaron usando una muestra de mineral arsenopirítico de la mina Salsignes, Francia, en un reactor tipo pachuca con inyección de aire. La muestra (50 g) molida a menos 20 μ m, es lixiviada con una solución de 2 gpl de KCN a pH 11 y a temperatura ambiente durante 24 horas a una razón sólido/líquido de 1:5. La alcalinidad se realiza con CaO y NaOH para mantenerla constante.

2.3 Adsorción en Carbón Activado

A fin de estudiar la adsorción en carbón activado de las soluciones obtenidas desde cianuraciones de minerales arsenopiríticos se preparó una solución base de 2 gpl de oro, desde la cual se obtuvieron soluciones a concentraciones de: 20, 10; 7,5; 5; 2,5 mgpl y se agregó en seguida el elemento contaminante a estudiar.

Las pruebas se realizaron en un reactor esférico de 1 lt de capacidad con agitación mecánica, el sistema montado fue batch y se considera tiempo cero de adsorción el instante de carga del carbón activado (1 ó 2 granos) en la solución.

El volumen de solución usado en cada prueba es de 500 cc y contiene 2 gpl de KCN a pH 11. El carbón utilizado fue del tipo vegetal turba NORIT-RO-3515 y de pino. Se estudia:

- Influencia de la concentración de las soluciones cargadas.
- Influencia de los contaminantes de Fe, Cu y S.
- Influencia de los ferrocianuros como productor de OH⁻ que retira los O₂ desde los sitios activos del carbón.
- Influencia de la capacidad de carga de carbón activado.
- Influencia de la temperatura de adsorción en un rango de 1 a 82 °C.

3.- RESULTADOS

Los resultados obtenidos según las condiciones operacionales definidas fueron:

3.1 Determinación de Oro

El análisis químico indica que la ley del mineral es de 36 g/t de oro, 51,2 g/t de plata y 4,5 Kg/t de cobre.

El estudio microscópico permitió observar pepitas de oro, pero en la identificación se pudo observar que existe interferencia con As, S, Bi, Pb, Cu y Fe por superposición de las bandas electrónicas a causa de su cercanía en el espectro atómico. Sin la alta resolución de equipo usado, sería imposible observar y detectar esta superposición y el resultado obtenido sería el de oro más estas bandas superpuestas.

3.2 Cianuración Directa

En la Tabla 1 se muestran los resultados alcanzados con cianuración directa en las condiciones especificadas.

Tabla 1.- Grados de extracción con cianuración directa.

	<u>Sin aireación</u> (% extracc.)	<u>Con aireación(*)</u> (% extracción)	<u>Calcificación</u> (% extracc.)
Oro	76,4	44,6	89,0
Plata	49,2	29,5	40,6
Cobre	28,7	11,70	57,0

* Aireación previa durante 24 horas.

3.3 Adsorción en Carbón Activado

3.3.1 Efecto de la concentración inicial en las soluciones

La figura N° 1 y N° 2 muestran la cinética de adsorción en 1 gramo de carbón NORIT-RO 3515 y en 2 gramos en carbón de pino respectivamente, a distintos niveles de concentración inicial.

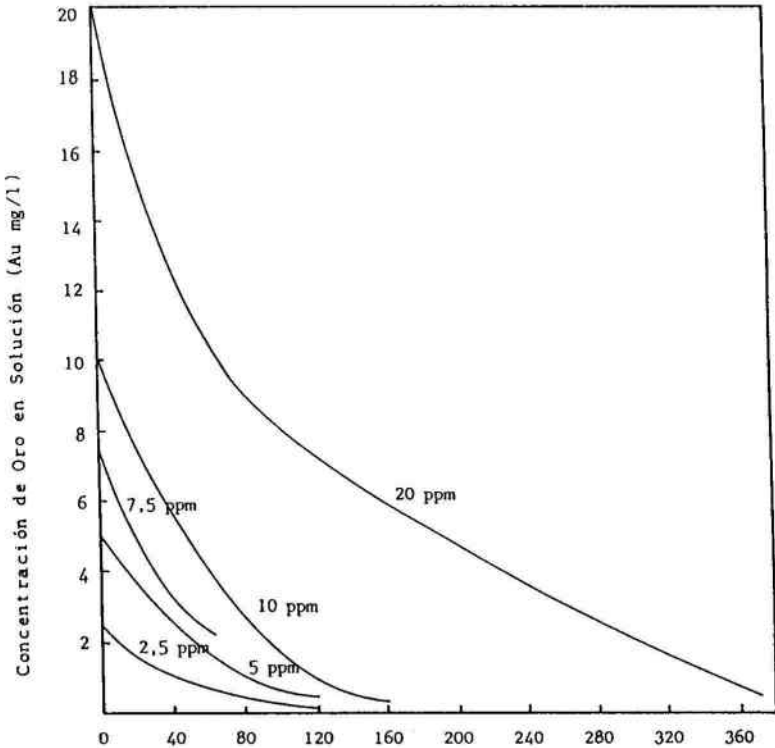


Figura N° 1.- Efecto de la Concentración Inicial de Oro en la Adsorción en Carbón NORIT-RO- 3515 (1 gr)

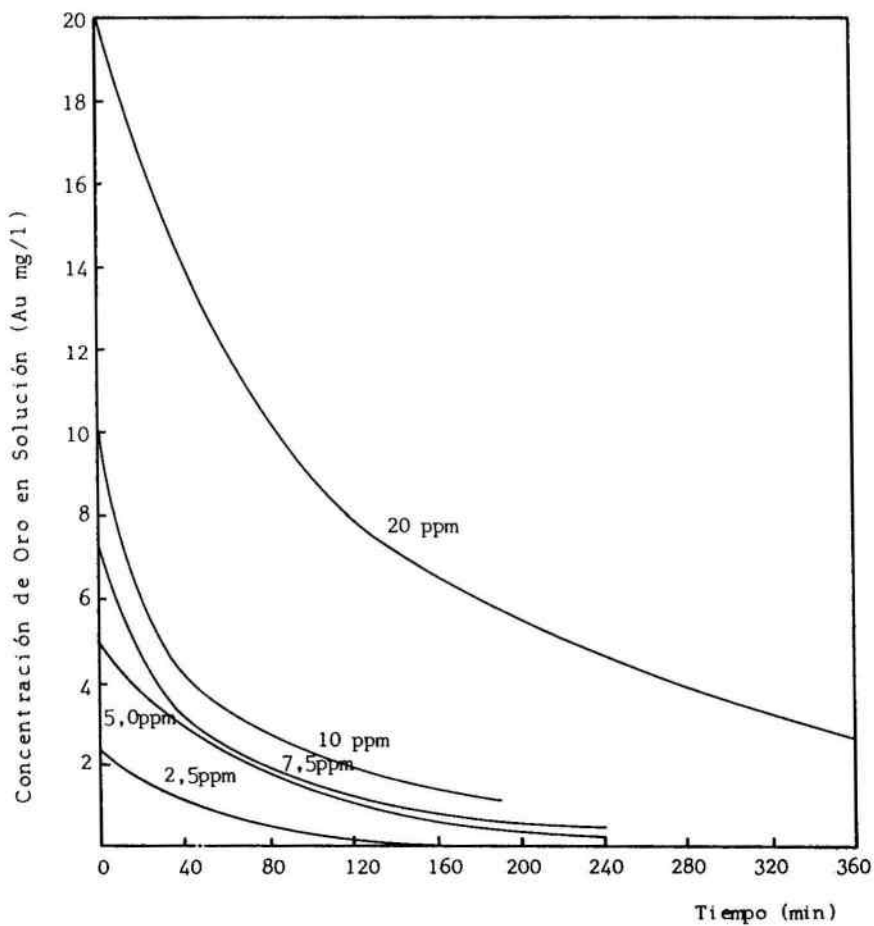


Figura N° 2.- Influencia de la Concentración Inicial de Oro en Carbón de pino (2 gr)

3.3.2 Influencia de los Contaminantes Disueltos

Tabla 4.- Influencia de contaminantes disueltos en solución, adsorbido en 1 g NORIT-RO-3515

Tiempo (min)	Concentración de oro (ppm)				
	0	Fe	Cu	SO ₂	S
0	10	10	10	10	10
10	7.6	7.3	6.3	8.0	7.8
20	5.0	5.7	5.2	6.7	6.7
40	3.5	3.6	3.7	4.8	5.2
80	2.6	1.9	2.3	2.7	3.1
120	1.2	1.2	1.4	1.2	2.2
180	1.8	0.8	1.2	0.7	1.1
240	0.8	0.8	1.1	0.3	1.1
300	0.7	0.7	0.7	0.2	0.5
360	0.5	0.6	-	0.1	0.4

Tabla 5.- Influencia de iones ferrocianuros y cúprico adsorbido en 1 g NORIT-RO-3515

Tiempo (min)	Concentración de oro (ppm)				
	0	Fe (ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	Cu (ppm)
0	10	10	10	10	10
10	7.6	7.3	7.3	6.6	6.3
20	5.0	6.0	5.7	5.5	5.2
40	3.5	3.5	3.6	3.4	3.7
80	2.6	0.9	1.9	1.4	2.3
120	1.2	0.7	1.2	1.2	1.4
180	1.8	0.5	0.8	0.7	1.2
240	0.7	0.3	0.7	0.6	0.7
300	0.5	0.3	0.6	-	-
360	0.5	0.6	-	0.1	0.4

3.3.3 Influencia de la Capacidad de Carga del Carbón

Tabla 6.- Resultados Experimentales de Adsorción de Oro en Carbón NORIT-RO-3515

Carbón Activado (gramos)	Carga (Gr Au)	$K \times 10^3$	$K' \times 10^3$
3.0	1.7	48.8	16.2
2.0	2.5	30.0	15.0
1.5	3.3	23.3	15.5
1.0	5.0	15.0	15.0
0.5	10.0	5.2	10.4

NOTA : K constante de equilibrio, K' constante de equilibrio dividida por la masa de carbón.

3.3.4 Influencia de la Temperatura en la Cinética de Adsorción

Tabla 7.- Resultados Experimentales de Adsorción a Temperatura Constante en 2 gramos de Carbón NORIT-RO-3515

Temperatura °C	$K \times 10^3$	Temperatura °C	$K \times 10^3$
1	31.1	31	35.9
13	36.4	40	37.0
21	38.1	60	37.0
27	37.3	82	30.1

En base a estos resultados se cálculo la energía de activación graficando $\log (Au)$ vs. T $E_a = 2.25$ (Kcal/mol)

4.- DISCUSION DE RESULTADOS

De los resultados obtenidos se puede decir:

- i) El método de disolución de la muestra por vía húmeda (copelación líquida), es confiable y en algunos casos puede ser la única manera de cuantificar el oro libre en minerales arsenopiríticos sin riesgo de errores sensibles.
- ii) La cianuración directa es solo posible de aplicar si los minerales son molidos a un tamaño entre 5 y 50 μm .
- iii) Para medir la influencia de la concentración inicial de oro en solución se calculó la constante de equilibrio para cada isoterma de adsorción según la ecuación cinética de:

$$d [\text{Au} (\text{CN})_2] / dt = K [\text{Au} (\text{CN})_2]$$

para lo cual se graficaron los resultados log de conc. de oro vs tiempo y se midió la pendiente ($K =$ constante de equilibrio). De los resultados obtenidos se puede observar que la constante de equilibrio es de primer orden e independiente de la concentración de oro en solución, pero es dependiente directa del tipo de carbón a usar, así para el carbón NORIT-RO-3515 fue de 0,0155 para el carbón de pino de 0,0077, por lo que indicaría una menor velocidad de adsorción del carbón de pino y probablemente, capacidad de carga menor.

- iv) Un análisis de la influencia de los contaminantes estudiados en la adsorción, demostró que no interfieren sensiblemente en la cinética de adsorción del oro, pero si ocupan sitios activos, por lo cual van envenenando el carbón y afectando progresivamente la superficie "activa" del mismo. Esta conclusión es importante en el tiempo de contacto de las soluciones con carbón y en el tratamiento de las soluciones pobres antes de retomar al proceso de cianuración.
- v) En el estudio de la influencia de la concentración de los iones férrico y cúprico no se detectó efecto en la cinética de adsorción, pero si se observó que éstos se adsorben en el carbón, restándole actividad aurocianuro. Este efecto acumulativo en el carbón, y puede envenenarlo haciéndole perder su campo de intercambio iónico.

- vi) Al estudiar la influencia de la temperatura de una solución de 10 ppm de Au y 2 gramos de NORIT-RO-3515 se pudo verificar, desde las isotermas de adsorción, que la constante de equilibrio tampoco está afectada por la temperatura, pero sí por la concentración de carbón a usar. De este efecto, se concluyó que la variación de temperatura entre 13 y 60 grados centígrados no afecta la velocidad de adsorción.

Para conocer el tipo de reacción se calculó la energía de activación, usando la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{a_1}{a_2} \right]$$

E = energía de activación (Kcal/mol)

R = cte. de equilibrio de los gases (1,98 Kcal/mol)

T = temperatura °K

Suponiendo que la actividad del metal Au es uno y la actividad de las especies disueltas es igual a su concentración a 25 °C graficando el log de K en función del inverso de la temperatura se obtiene la siguiente ecuación asumiendo cinética de primer orden

$$E_a = 3,3784 + 0,1836 \log K$$

Por lo tanto, si

$$T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$E_a = 2,25 \text{ Kcal/mol}$$

Lo que indicaría que la adsorción corresponde a un proceso físico; lo que estaría corroborando que la adsorción corresponde a reacciones de intercambio iónico (E_a menor a 10).

- vii) Analizando la concentración de carbón activado en relación al oro contenido (Tabla 6) se puede observar que la constante de equilibrio de la cinética de adsorción es directamente proporcional a la concentración de carbón y por ende de la superficie de activación

$$k = k' (s)$$

s = superficie

Por lo cual, en relación a los iones contaminantes, la reducción de la superficie activada por depósito de éstos es directamente proporcional a la adsorción de contaminantes y este es el factor que se debe cuidar.

De los experimentos realizados puede deducirse que el carbón actúa como un intercambiador iónico en que las moléculas de OH- se cambian por los AuCN₂⁻ por lo cual sería interesante estudiar su comportamiento iónico y catiónico, especialmente cambiando los OH- por Cl- ya que se piensa que la adsorción sería más rápida y aumentaría la capacidad de carga de éste, especialmente en el uso de soluciones con contaminantes que se depositan en el carbón, cambiando sus tiempos de residencia.

Otra forma sería agregar una sal para formar complejos más apropiados para tener un intercambio iónico con elementos presentes en el carbón, como sal se puede usar el salitre NaNO₃ y sal común NaCl por la facilidad que poseen los iones Na⁺ de disociarse en ambiente acuoso.

REFERENCIAS

- (1) Gasparini, C. "The mineralogy of gold and its significance in metal extraction, Com. Min. Metall. Bull, 76 (851), pp. 144-153, 1983.
- (2) F. Espiell and et al., "Gold and Silver Recovery by Cyanidation of Arsenopyrite ore", Hidrometall. Elsevier Science Publishers B.V., 1986.
- (3) F. Espiell and et al., "Obtención de oro y plata por cianuración directa de menas arsenopiríticas de Pendone. Experiencias nivel Piloto", Rev. Metal. Madrid 22 (4) pp.226-234; 1986.