

Investigación

## Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono

Eleazar Salinas,<sup>1</sup> Isauro Rivera,<sup>1</sup> F. Raúl Carrillo,<sup>2</sup> Francisco Patiño,<sup>1</sup> Juan Hernández<sup>1</sup> y Leticia E. Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca - Tulancingo km. 4.5 Pachuca, Hidalgo. C.P. 42184

<sup>2</sup> Facultad de Metalurgia. Universidad Autónoma de Coahuila. Carr. 57 km. 5, Monclova, Coahuila C.P. 25710.

Recibido el 31 de mayo del 2004; aceptado el 10 de diciembre del 2004

**Resumen.** Se encontró que la oxidación con ozono de un mineral de oro y plata alteró favorablemente la estructura del mismo, consiguiendo una disolución de plata del 70.78 % en un periodo de 48 h, en comparación con el 61.7 % de disolución obtenido durante el proceso de cianuración convencional sin preoxidación. Por otro lado, la disolución de oro para el mineral preoxidado con ozono fue del 93 % en 48 h de proceso; mientras que la disolución de oro del mineral cianurado sin preoxidación fue del 40 % en 72 h de reacción.

**Palabras Claves:** Cianuración, ozono, oro, plata, oxidación.

### Introducción

En la mayoría de los minerales de oro y plata de la región del Estado de Hidalgo, estos valores metálicos se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, galena, blenda, etc. La ocurrencia de estos metales preciosos, está determinada por diferentes condiciones, tales como su afinidad química y mineralógica [1].

Muchos de los minerales de oro y plata son refractarios a los procesos convencionales de extracción, lo cual hace difícil su recuperación. Una situación bastante común que da la refractariedad de tales minerales, es la distribución del oro y plata en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de pirita, arsenopirita o ambas a la vez.

Para liberar los metales preciosos contenidos en este tipo de minerales, es necesario realizar un tratamiento previo de oxidación de la matriz sulfurosa que permita el contacto directo de los metales con el reactivo de lixiviación [2].

De forma general, el proceso de cianuración es el más ampliamente utilizado para la extracción de oro y plata a partir de sus minerales. Este proceso convencional utiliza oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ion  $\text{CN}^-$  como agente complejante [3]. Este método se basa en que el oro y la plata se disuelven fácilmente en una solución acuosa diluida de cianuro de sodio o de potasio, con relativa facilidad si se mantienen condiciones oxidantes favorables [4].

En el tratamiento de minerales sulfurosos de oro y plata de la región minera del Estado de Hidalgo, el proceso de cianuración ha sido utilizado con relativo éxito; sin embargo, debido a la naturaleza de este tipo de minerales, se han encontrado dificultades en el tratamiento de los minerales considerados refractarios.

**Abstract.** It was found that ozone oxidation of a gold and silver mineral changed strongly their structure, getting so a silver dissolution of 70.78 % during 48 h of cyanidation process, while with the same time of reaction of a cyanided mineral without preoxidation only 61.7 % of silver was dissolved. On the other hand, gold dissolution for the same preoxidized mineral was of the order of 93 % during 48 h; in contrast, the amount of gold dissolved during cyanidation of the same mineral without oxidation was of the order of 40 % during 72 h of reaction.

**Key words:** Cyanidation, ozone, gold, silver, oxidation.

De acuerdo a la naturaleza de los minerales de esta región, estos se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, pirrotita, marcasita, entre otros.

Muchos de estos minerales son altamente refractarios y no pueden ser satisfactoriamente tratados por cianuración convencional, constituyendo un serio problema, debido a los elevados consumos de cianuro y las recuperaciones limitadas, lo que conduce a investigar nuevos esquemas de pretratamiento que logren disminuir el consumo de cianuro y lograr así un incremento en la recuperación de oro y plata.

Una mejora importante al proceso de cianuración convencional, es la oxidación de la matriz refractaria que permita condiciones adecuadas para la interacción de los valores metálicos con el agente complejante. De acuerdo a esto, se ha propuesto el uso del ozono como agente oxidante, que permita mejorar el grado de cianuración de los minerales considerados refractarios.

Algunas investigaciones [5] han empleado ozono para oxidar minerales de cobre así como minerales de oro y plata, logrando mejorar sus condiciones de cianurabilidad.

En los minerales sulfurosos de oro y plata, el uso de ozono es una opción para incrementar el potencial de oxidación, el cual es muy elevado (2.07 V), comparado con 1.77 V del peróxido de hidrógeno y 1.4 V del cloro. Como consecuencia, permite crear buenas condiciones de oxidación en medio acuoso, haciendo que las reacciones de oxidación se lleven a cabo rápidamente e incluso, rompiendo las interfa- ses entre los minerales presentes [6-9].

De acuerdo a los resultados obtenidos, se vislumbra que el ozono puede ser una oportunidad para solucionar algunos problemas en el ámbito metalúrgico [10,11], particularmente en la recuperación de valores de oro y plata no solo de concentración.

dos, sino de algunos residuos (jales) que contengan importantes valores de interés.

Algunas aplicaciones recientes del ozono en el ámbito metalúrgico han sido estudiadas por Carrillo [12] donde se consiguió una mejora sustancial de la disolución de oro y plata de un mineral preoxidado con ozono, logrando un incremento de disolución de oro del 38 al 82 % y una disolución de plata del 19 al 50.5 % al cianurar minerales sin y con pre oxidación, respectivamente.

## Parte Experimental

El aparato experimental para el desarrollo del presente estudio, se basa en investigaciones previas [13] que estudiaron el efecto de la oxidación de minerales sulfurosos de la zona norte del país. En consecuencia, el trabajo experimental se llevó a cabo en cuatro etapas que comprenden:

- Pruebas de cianuración convencional sobre el mineral sulfuroso.
- Oxidación del mineral con ozono.
- Pruebas de cianuración convencional sobre el mineral sulfuroso preoxidado con ozono.
- Estudio comparativo con relación al grado de disolución de oro y plata.

Para el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo, se contó con un mineral proporcionado por la Compañía Real del Monte y Pachuca. Dicho material fue completamente caracterizado previamente al proceso de cianuración y preoxidación.

Para la etapa de preoxidación, se utilizó un generador de ozono marca Ozone Ecological Equipments, modelo Bio - 3 LAB, el cual fue utilizado para la generación del ozono que sirvió en la etapa de oxidación del mineral, la cual se llevó a cabo mediante inyección del gas en agua destilada hasta lograr la saturación del mismo y con esta solución se lavó el mineral logrando con ello el efecto de oxidación mediante el contacto del ozono disuelto con las partículas del mismo.

La generación del ozono, así como la evaluación de la cantidad de gramos generados se comprobó con una solución de KI al 2 %.

Parte del mineral proporcionado, fue oxidado mediante su lavado con agua saturada con ozono y posteriormente fue cianurado bajo las siguientes condiciones: Las pruebas de cianuración con o sin pretratamiento de oxidación se realizaron en botellas color ambar de 3.8 l. Para ello, se pesaron 200 g de mineral agregándolo a una solución de 600 mL de agua destilada con una concentración de 1.8 M de NaCN y 0.252 - 0.360 M de CaO. Las botellas se agitaron en un banco de rodillos de 78 cm 104 cm × 67 cm de altura. El banco consiste de cuatro rodillos paralelos de 14 cm de diam. × 63 cm de largo, impulsados por un motor de  $\frac{1}{2}$  HP y en conjunto permiten la realización de 6 pruebas a la vez .

El proceso global de cianuración, de acuerdo a la normativa estipulada consiste de un proceso continuo de 72 h. Para el presente trabajo, cada 12 h fue tomada una muestra que fue analizada por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) y mediante Espectrometría de Plasma por Inducción Acoplada (ICP) para determinar la disolución de oro y plata.

La parte fundamental del presente trabajo, fue el desarrollo de las series de cianuración efectuadas a diferentes tiempos de reacción. Es decir, se colocaron inicialmente 6 frascos de los cuales, a las 12 h fue retirado el primero y se analizó oro y plata disueltos, en tanto que los restantes fueron muestreados para determinar el consumo de  $\text{CN}^-$  y CaO para ajustarlos y continuar con el proceso. Así se fueron retirando uno a uno los frascos cada 12 h hasta completar 72 h de reacción tanto para el mineral preoxidado como para el mineral sin oxidación.

## Resultados y discusión

### Caracterización

La determinación de la composición química del mineral de estudio, se efectuó mediante análisis químico cuantitativo por triplicado utilizando la técnica de espectrometría de plasma por inducción acoplada y algunos métodos gravimétricos y volumétricos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

De los resultados presentados en la tabla, se observan buenos contenidos de oro y plata lo cual hace atractivo este mineral para ser tratado por cianuración. Sin embargo, este proceso podría dificultarse debido a la presencia de cantidades importantes de algunos elementos tales como Cu, Fe y Zn, los cuales son cianicidas y pueden consumir cantidades excesivas de reactivo [1]; además de algunos contenidos de Pb que podría retrasar la velocidad de disolución del oro por la formación de  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  [14,15].

En general, esta composición es idónea para poder considerar al mineral como refractario al proceso convencional de cianuración y por ello, es factible su preoxidación con ozono.

**Tabla 1.** Composición química del mineral estudiado.

Elemento	% en Peso
Al	0.05
$\text{SiO}_2$	9.96
S (Total)	24.31
Ca	0.12
Fe	38.75
Cu	0.41
Zn	6.27
Pb	2.60
Ag	555.3 g/ton.
Au	1.05 g/ton.
Co	97 g/ton.

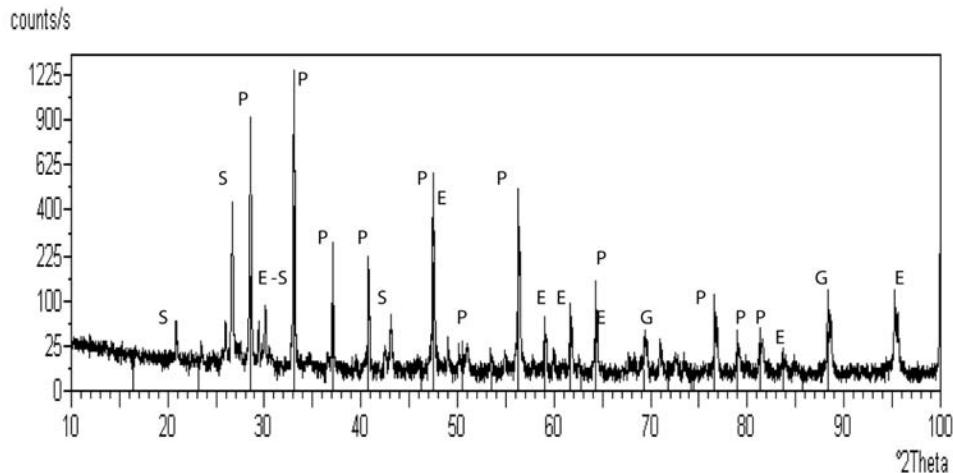


Fig. 3. Espectro de difracción de rayos - X del mineral de estudio. Donde P es Pirita, S es Cuarzo, E es Esfalerita y G es Galena

Por otro lado, el mineral fue también caracterizado mineralógicamente mediante difracción de rayos - X (Figura 3) encontrándose que las líneas de intensidad más importantes corresponden a la pirita ( $FeS_2$ ), cuarzo ( $SiO_2$ ), esfalerita ( $ZnS$ ) con algunos contenidos de galena ( $PbS$ ); sin descartar que existan algunas otras especies minerales en menores proporciones, ya que la ocurrencia de este tipo de mineral (Región minera de Pachuca y Real del Monte) está caracterizada por estructuras de mineral en vetas de cuarzo y brechas de colapso, en las que las concentraciones de mineral de interés económico consisten de sulfuros de plata, plomo, zinc y cobre.

Como parte complementaria a este estudio de caracterización, el mineral fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y por espectrometría de dispersión de energías de rayos - X (EDS) acoplado al mismo microscopio. Los resultados obtenidos muestran que el mineral tiene una morfología irregular donde predominan cristales de pirita, observándose además otras morfologías características de la blenda, esfalerita, cuarzo y galena. La figura 4 muestra un aspecto general de la morfología del mineral apreciándose los cristales cúbicos característicos de la pirita, mientras que la figura 5 muestra el espectro EDS tomado de este tipo de cristales cúbicos confirmando con ello que representa a la pirita con algunos contenidos de Ca, Ag, Si y Cr.

Por último, el análisis granulométrico (en húmedo) efectuado sobre el mineral reveló un comportamiento bimodal donde la fracción mayoritaria (38 %) se encuentra en tamaños de partícula de  $< 37 \mu m$  (malla - 400), además de encontrar cantidades apreciables en tamaños de partícula de entre  $74 \mu m$  a  $53 \mu m$  (mallas -100 + 200 a -200 + 270) con un porcentaje del 25 %. Con base en estos resultados, se puede suponer que el grado de liberación de los valores metálicos puede mejorar con una molienda más severa. Sin embargo, hasta no identificar los tamaños de partícula para el oro y la plata, así como su ocurrencia se plantea una pre-etapa de oxidación con ozono, aunque esta línea de estudio puede ser factible desde el punto

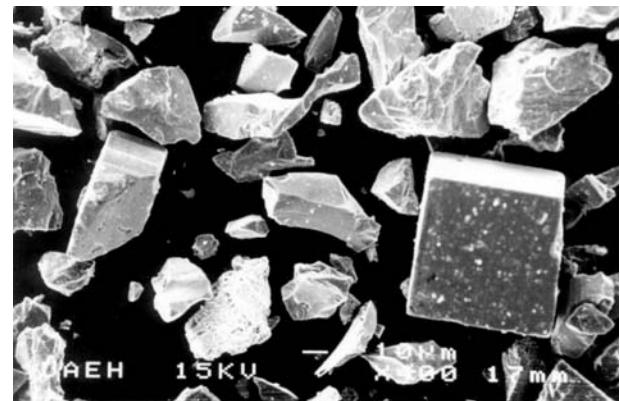


Fig. 4. Morfología de las partículas del mineral de estudio. (MEB).

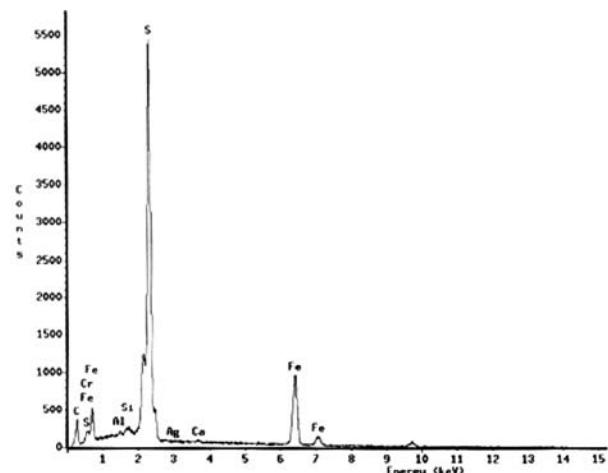


Fig. 5. Espectro EDS del mineral (MEB - EDS).

de vista económico o como estudio complementario para mejorar el grado de disolución de los valores de oro y plata durante la cianuración.

### Cianuración del mineral con y sin preoxidación

La parte más importante del presente trabajo, esta relacionada con la disolución de oro y plata mediante cianuración del mineral con y sin preoxidación. Inicialmente, se llevó a cabo la cianuración del mineral analizándose los porcentajes de oro y plata disueltos mediante las técnicas de EAA e ICP. Posteriormente el mismo tipo de mineral fue oxidado con ozono, cianurado y se analizaron los porcentajes de oro y plata disueltos.

Sobre la base de lo anterior, la figura 7 muestra los resultados obtenidos para la disolución de plata del mineral con y sin preoxidación y cianurado bajo las mismas condiciones experimentales.

Como se puede observar, durante la cianuración del mineral sin preoxidación se aprecia una rápida disolución de Ag durante las primeras 12 h y posteriormente dicha velocidad decrece apreciablemente hasta obtenerse una disolución total de 60 % a las 72 h de reacción. Por otro lado, cuando se ha cianurado el mineral que fue preoxidado, el comportamiento

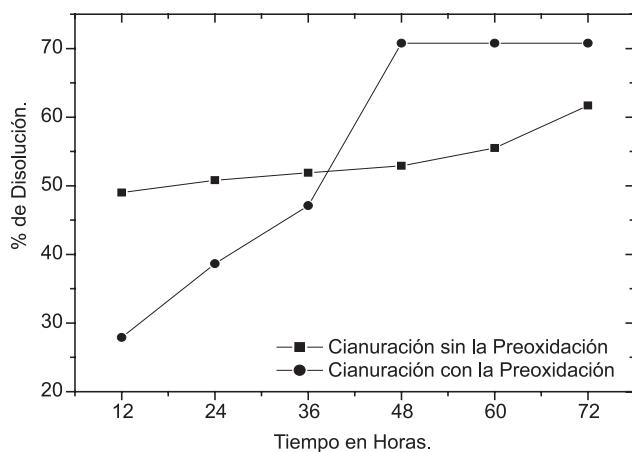


Fig. 7. Curva de disolución de Ag para la cianuración del mineral con y sin preoxidación con ozono.

de la disolución de Ag es diferente, ya que la velocidad de disolución es menor durante las primeras 36 h de reacción, aumentando a las 48 h y manteniéndose casi constante hasta alcanzar una disolución total de 70.8 % a las 72 h de reacción.

De manera general, se consiguió una mejora en el proceso de cianuración para el caso de la disolución de Ag logrando un aumento del 10.8 % en el mismo tiempo de reacción. Sin embargo, se esperaría que la velocidad de disolución de Ag para el mineral con preoxidación fuera más rápida ya que teóricamente la matriz pirítica fue alterada logrando que el cianuro pudiera penetrar más fácilmente para complejear la plata del mineral.

El comportamiento anterior se explica si se recuerda que el mineral está constituido por diferentes especies de minerales sulfuros tales como pirita, esfalerita, galena. Generalmente en la lixiviación donde predominan un gran número de compuestos de distinta naturaleza, en donde también se produce una transferencia electrónica, el mecanismo electroquímico es el más importante. Esto ocurre especialmente en los sulfuros [2], donde se ha demostrado que cuando dos o más sulfuros minerales se encuentran en contacto, el que tiene un potencial más alto puede actuar catódicamente, mientras que el que lo tiene más bajo actuará anódicamente. Esto significa que el primero se disolverá más rápidamente, tal como ocurre con el caso de la pirita (+ 0.63 V) que facilita la oxidación de la galena (+ 0.24 V) y de la esfalerita (- 0.242 V) en donde la plata asociada puede ser más fácilmente complejada por el ión  $CN^-$ , mientras que la pirita se oxida al final y es por ello que la plata que está ocluida en la matriz pirítica no puede ser complejada tan fácilmente por el ion  $CN^-$  lo cual se ve al final de la curva de disolución de Ag en el mineral sin preoxidación, donde su velocidad de disolución es muy baja.

Por último, la figura 8 muestra la curva de disolución de oro durante la cianuración del mineral con y sin preoxidación.

En esta curva, se puede apreciar un comportamiento muy distinto del que se observa en la disolución de Ag. Se observa que para la cianuración del mineral con preoxidación, la rapidez de disolución es mayor que para el caso de la cianuración del mismo sin preoxidación, tal como se esperaba.

Se encontró que a las 48 h de reacción en la cianuración del mineral con preoxidación la disolución del Au alcanza un valor cercano al 90 %, llegando a ser del 93 % a las 72 h de reacción. Por otro lado, para la cianuración del mineral sin preoxidación, se observa que la máxima disolución de Au alcanzada fue del 40 % a las 72 h de reacción.

En este caso, se nota que la preoxidación del mineral mejoró sustancialmente la disolución de Au en un 53 %.

Este comportamiento, ha sido detectado por otros investigadores [12] quienes han llevado a cabo estudios comparativos de cianuración sobre minerales sulfurosos refractarios y no refractarios del norte del país, encontrando mejoras en la disolución de Au y Ag cuando el mineral fue preoxidado con ozono. En este trabajo, reportaron un incremento de disolución de Ag del 31.5% y un incremento de disolución del Au del 49.2 %. Comparando estos resultados con los obtenidos en el presente trabajo, se puede concluir que el proceso de oxidación con ozono es efecti-

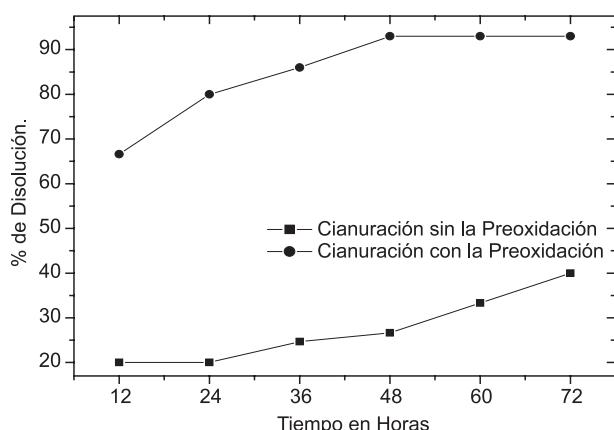


Fig. 8. Curva de disolución del Au para la cianuración del mineral con y sin preoxidación con ozono.

vo para incrementar la disolución de valores de Au y Ag en minerales considerados refractarios a la cianuración.

En relación a la mejora en la disolución del oro, en ambos trabajos esta mejora fue similar, no aparentando lo mismo para el caso de la disolución de plata. Lo último se debe a que el trabajo realizado con el mineral de Zacatecas era de baja ley (142 g de Ag/ton), mientras que el concentrado utilizado para este trabajo contaba con contenidos favorables de Ag (555.3 g Ag/ton) lo cual favoreció, inclusive al proceso de cianuración convencional sin preoxidación con ozono.

Por último, para poder entender el comportamiento del mineral sin y con preoxidación, se estudiaron las partículas de mineral cianuradas para observar su estructura después de la cianuración. La figura 8 muestra partículas del mineral con y sin preoxidación cianuradas en 48 h de reacción.

En estas imágenes se observa claramente que existe un mayor grado de alteración de la estructura de las partículas preoxidadas, lo que permite asumir que esta alteración fue causada por la excesiva oxidación producida por el ozono, que fue capaz de generar sitios activos, cavidades y porosidad por

donde el cianuro pudo penetrar con mayor facilidad y complejarse con mejores resultados a la Ag y el Au encapsulados en las partículas de pirita presentes en el mineral, con lo que se obtuvieron los resultados presentados.

## Conclusiones

1. La composición química del mineral estudiado, reveló la presencia de importantes cantidades de Ag y Au, lo cual hace del material ideal para su estudio de cianuración para la recuperación de tales valores de interés. Por otro lado, se aprecian cantidades importantes de Fe, Cu y Zn que pueden retardar el proceso de cianuración debido a su carácter cianicida.
2. Las especies minerales encontradas fueron; mayoritariamente, pirita y algunos contenidos de esfalerita, galena y cuarzo. Este resultado, indica que el mineral de estudio presenta de igual modo, ciertas características refractarias al proceso de cianuración debido a su naturaleza pirítica, lo cual lo hace ideal para su tratamiento por oxidación con ozono previo al proceso de cianuración.
3. La distribución granulométrica del mineral presenta una forma bimodal, encontrando un mayor porcentaje (38 % en peso) en tamaños de partícula menores a 37  $\mu\text{m}$ ; además de tener un 25.5 % en peso en tamaños que van desde 74 a 53  $\mu\text{m}$ . esto puede representar, una posibilidad de evaluar el grado de liberación en este mineral y ensayar algún estudio de molienda y flotación que mejore la recuperación de los valores de interés.
4. Se encontró que con la preoxidación del mineral, los valores de Ag disueltos mejoraron sustancialmente logrando un incremento del 10.8 % de disolución de plata en un tiempo de reacción de 72 h.
5. Para la disolución de Au, se encontró que con el mineral preoxidado con ozono se logró un 53 % más de disolución de oro a las 72 h de reacción.
6. De acuerdo a los resultados de la caracterización de los residuos de lixiviación, se pudo observar que la matriz del mineral fue alterada significativamente cuando se preoxidó con ozono. Ello pudo ser la variable más importante que propició una mejor disolución de los valores de Au y Ag.
7. De manera contundente, el presente trabajo logró su objetivo que fue el de mejorar la cianurabilidad de un mineral considerado refractario a dicho proceso. Su obtuvo un 10.8 % más de disolución de Ag y un 53 % más de disolución de Au que para el caso de la cianuración del mineral sin preoxidación.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Sistema Regional Ignacio Zaragoza del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (SIZA - CONACyT) el apoyo otorgado para la realización del presente trabajo. De igual modo se agradece a la Compañía Real del

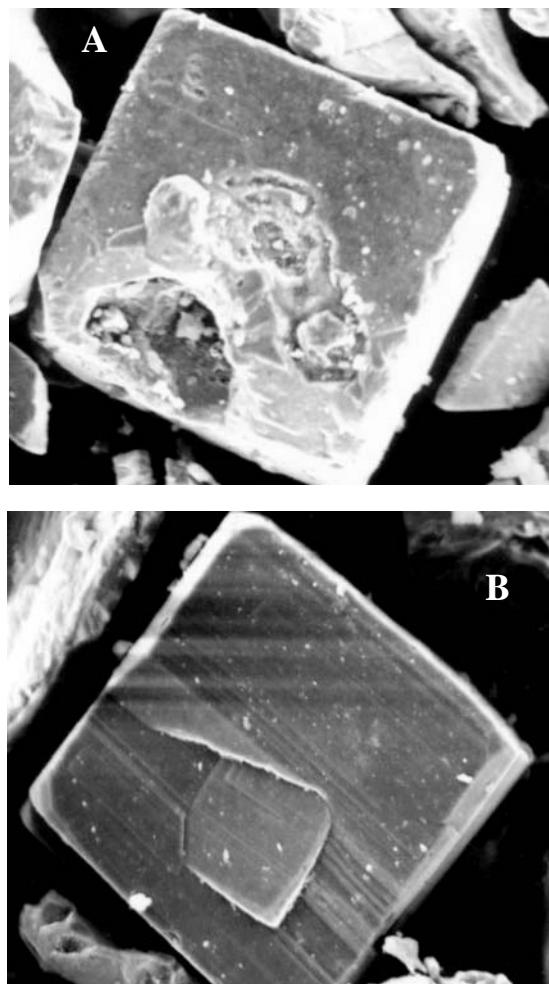


Fig. 8. Partículas de mineral cianurado durante 48 h. a). Con preoxidación. b). Sin preoxidación.

Monte y Pachuca S.A. de C.V. todas las facilidades brindadas para la realización de los análisis químicos, toma de muestras y aportaciones complementarias. Por último, se agradece a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo el apoyo brindado durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

## Referencias

1. Ballester, A.; Verdeja, L.; Sancho, J. *Metalurgia Extractiva Vol. II Procesos de Obtención*. Ed. Síntesis, España. **2000**.
2. Ballester, A.; Verdeja, L.; Sancho, J. *Metalurgia Extractiva Vol. I Fundamentos*. Ed. Síntesis, España. **2000**.
3. Habashi, F. *Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution*. Bulletin 59 Montana College of Mineral Science and Technology **1967**.
4. Szczygiel, S. *Metalurgia no ferrosa*. 1<sup>a</sup> Edición. Ed. Limusa México **1984**.
5. Havlik, T.; Skrobian, M. *Acid leaching of chalcopyrite in presence of ozone*. Can. Metal. Quart. **1990**, 29, No. 2.
6. Brown, Jr. G. E.; Hoppert, B. N. *Coal Treatment method and product produced therefrom*: United States Patent 4,543,104 (**1985**).
7. Lui, C.; Fuchum, X. *Ozone in wastewater treatment and industrial applications*. Vol. 1, Ed. L. J. Bollyky, International Ozone Association. **1989**.
8. Rice, R.G., *Applications of ozone for industrial wastewater treatment - A review*: Ozone Science and Engineering, **1997** 18, No. 6.
9. Droste, R. L., *Theory and practice of water and waste water treatment*. John Wiley and Sons. **1997**.
10. Roca, A.; Cruells, M.; Viñals, J. *Aplicaciones del ozono en los sistemas hidrometalúrgicos*. Memoria del X Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. **2000**.
11. Carrillo, F.R., González, J.A., Nava, F., Uribe, A., *Empleo del ozono para la oxidación de minerales refractarios sulfurosos y el tratamiento de aguas residuales de la cianuración*. IV Seminario Minero, Sonora. **2000**.
12. Carrillo, F.R.; Soria, M.J.; González, J.A. *Procesamiento de minerales con metales preciosos y minerales siderúrgicos empleando ozono*. XXIV Convención Internacional Minera. **2001**.
13. Elvers, S.; Hawkins, Schulz, G., (Editors). *Aullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed. V.A. 18; (**1991**).
14. Marsden, J.; House, I. *The chemistry of gold extraction*. Ellis Horwood, G.B. **1992**.
15. Habashi, F. *Principles of Extractive Metallurgy*. Plenum Press, New York. **1979**.