

Lixiviación de minerales auríferos carbonosos con soluciones de tiosulfato de amonio y de yodo-yoduro

Leaching of carbonaceous gold ores with ammoniacal thiosulphate and of iodine-iodide solutions

Meissl, R.J.
Quinzano, V.A.
Caroprese, M.E.

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería de la U.N.S.J., Av. Del Lib. Gral. San Martín 1109 Oeste, 5400, San Juan, Argentina.
rmeissl@unsj.edu.ar



RESUMEN

Se construyeron diagramas Eh-pH de los sistemas de interés, para las condiciones experimentales de la lixiviación. Estos diagramas mostraron que el yodo-yoduro puede disolver el oro en un amplio intervalo de pH ($\text{pH} < 12$), dentro de la zona de estabilidad del agua. El cianuro y el tiosulfato de amonio operan en un intervalo de pH más restringido.

Se preparó una muestra de minerales refractarios de la zona de Gualcamayo, Provincia de San Juan. El análisis químico fue: 3,10 g t⁻¹ Au, 0,30% S y 0,62% C orgánico. Se realizaron ensayos de lixiviación por agitación de muestras (BRT) empleando soluciones de NaCN/O₂, (NH₄)₂S₂O₃/Cu²⁺ y I/I₂. Además se efectuaron tests de cianuración con muestras pre-tratadas con 200 g t⁻¹ de kerosene (Blinding) y de carbón en lixiviación (CIL).

Se obtuvieron extracciones de oro de 80,2% en CIL y 56,5% en BRT. La diferencia de extracción de 23,7% permitió confirmar la presencia de preg-robbing. El pre-tratamiento con kerosene no mejoró la extracción de oro en la cianuración.

En los BRT, se alcanzó la mejor extracción de oro con tiosulfato de amonio, resultando 74,8%. La mayor velocidad de disolución de oro se obtuvo con las soluciones de yodo-yoduro.

Palabras Clave: oro, preg-robbing, carbonoso, tiosulfato, yodo-yoduro.

ABSTRACT

Eh-pH diagrams of the systems of interest for the leaching experimental conditions were constructed. These diagrams showed that iodine-iodide can dissolve gold over a wide pH range ($\text{pH} < 12$), within the water stability zone. Cyanide and ammonium thiosulfate operate in a more restricted range of pH.

A sample of refractory minerals was prepared from the area of Gualcamayo, Province of San Juan. The chemical assay was: 3.10 g t⁻¹ Au, 0.30% S and 0.62% organic C. Bottle roll tests (BRT) were

carried out with NaCN/O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}^{2+}$ and I^-/I_2 solutions. Cyanidation tests were also performed with pretreated samples with 200 g t of kerosene (Blinding) and carbon in leach (CIL).

Gold extraction from 80.2% in CIL and 56.5% in BRT were obtained. The extraction difference of 23.7% allowed to confirm the presence of preg-robbing. The pre-treatment with kerosene did not improve cyanidation gold extraction.

The best gold extraction was with thiosulfate ammonia in the BRT, resulting 74.8%. The higher gold dissolution rate was reached with iodine-iodide solutions.

Keywords: gold, preg-robbing, carbonaceous, thiosulphate, iodide-iodine.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad no existe ningún otro reactivo que se pueda aplicar en forma tan amplia como el cianuro, para la recuperación técnica y económica del oro. Sin embargo, existen minerales auríferos denominados refractarios, cuya cianuración resulta en extracciones de oro menores a 80% [1].

Una de las causas de refracteriedad, es la presencia de materia carbonosa en el mineral, lo que produce “preg-robbing”. Este término se emplea para describir la baja extracción de oro durante cianuración, debido a la adsorción de este metal por algunos componentes de la mena desde la solución de lixiviación. Aunque varios minerales pueden actuar como adsorbentes, el término fue atribuido principalmente a la presencia de la materia carbonosa [2].

El procesamiento de los minerales carbonosos puede orientarse a realizar un pre-tratamiento del mineral para resolver la refracteriedad. Uno de los métodos es acondicionar la pulpa adicionando un reactivo orgánico, como kerosene o fuel oil, previo a la cianuración. Este reactivo se puede adsorber selectivamente sobre la superficie de la materia carbonosa e inhibir el “preg-robbing”, proceso que se denomina “blinding” [3].

Otra forma minimizar el preg-robbing, es agregar durante la lixi-

viación carbón activado, que es un adsorbente del complejo aurocianurado más eficiente que la materia carbonosa. Este proceso se denomina “carbón in leach” (CIL) y es extensamente empleado en el tratamiento de minerales carbonosos.

También se pueden emplear un lixivante como el tiosulfato de amonio, cuyo complejo de oro no sea adsorbido por la materia carbonosa. Se ha demostrado que este reactivo es efectivo para disolver el oro cuando se presenta “preg-robbing” [1, 4].

Por otro lado, el cianuro es un reactivo de elevada toxicidad y su empleo es fuertemente cuestionado desde el punto de vista ambiental. El tiosulfato de amonio y las soluciones de yodo-yoduro, presentan una toxicidad inferior a la del cianuro e impactan menos el medio ambiente. Por lo tanto resulta atractivo su evaluación como reactivos alternativos [5].

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Analizar los aspectos termodinámicos de la disolución de oro con reactivos alternativos; b) Evaluar la lixiviación de oro de un mineral carbonoso, empleando soluciones de cianuro, de tiosulfato de amonio y de yodo-yoduro.

PARTE EXPERIMENTAL

Los aspectos termodinámicos de la lixiviación se analizaron empleando diagramas Eh-pH, que se construyeron empleando el software Outokumpu HSC Chemistry 6. Las condiciones fueron 25 °C, 1 atm. y las concentraciones correspondieron a las de los ensayos de lixiviación. Los datos termodinámicos fueron revisados y completados con valores de la bibliografía [6].

La muestra consistió de un compósito de minerales de la zona de Gualcamayo, ubicada al noroeste de la provincia de San Juan. Se molió a una granulometría 100% -104 μm y se obtuvieron alícuotas por cuarteo para: análisis químico de la cabeza y ensayos de lixiviación.

Los ensayos de lixiviación se realizaron por agitación en frascos (BRT = Bottle Roll Test), durante 24 h, con una relación sólido:líquido de 1:3 (0,5 kg de mineral:1,5 kg de solución lixivante). Se empleó un agitador de frascos de 36 rpm. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de los ensayos. Se emplearon diferentes alternativas y reactivos

lixiviantes.

Las soluciones para cianuración se prepararon con NaCN e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las soluciones de tiosulfato se prepararon con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4OH y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PA). Las soluciones de yodo/yoduro se prepararon con KI y I_2 bisublimado (PA).

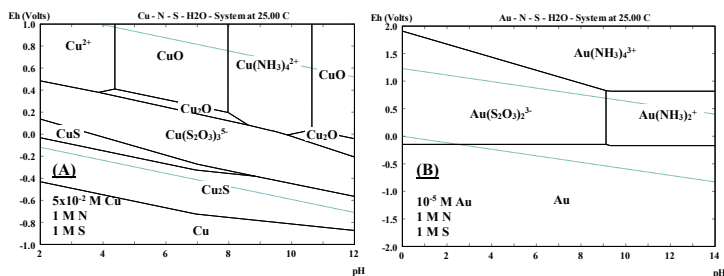
El oro en solución yodurada y cianurada fue analizado por EAA (Shimadzu 700), en la solución de tiosulfato por ICP (Perkin Elmer 7300 DV) y en los sólidos por Fire Assay. El cianuro libre, el yodo y el yoduro fueron determinados por volumetría. El azufre se obtuvo por gravimetría y el carbono orgánico por el método de Walkley y Black.

Tabla 1. Condiciones de los ensayos.

Ensayo	Alternativa	Solución Lixiviante
1	BRT	8×10^{-2} M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M O_2
2	CIL (25 g l ⁻¹ C activado)	8×10^{-2} M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M O_2
3	BLINDING (200 g t ⁻¹ kerosene)	8×10^{-2} M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M O_2
4	BRT	5×10^{-1} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 1 M NH_4^+ , 5×10^{-2} M Cu^{2+}
5	BRT	4×10^{-3} M I_2 ; 2×10^{-2} M KI
6	BRT	4×10^{-2} M I_2 ; 2×10^{-1} M KI

RESULTADOS

Los diagramas Eh-pH correspondientes a los sistemas Cu-N-S- H_2O , Au-N-S- H_2O , I- H_2O y Au-I- H_2O , se muestran en la Figura 1 para las condiciones experimentales de la lixiviación.



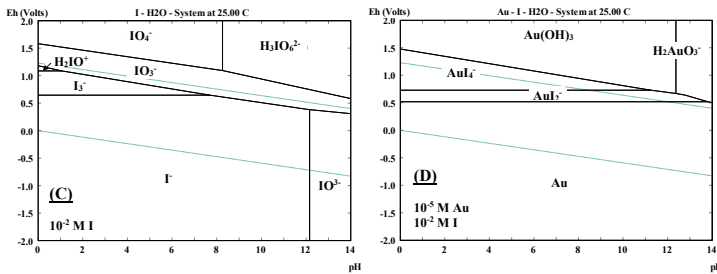


Figura 1. A) Sistema Cu-N-S-H₂O; 5x10⁻² M Cu, 5x10⁻¹ M S₂O₃²⁻ y 1 M NH₃. B) Sistema Au-N-S-H₂O; 10⁻⁵ M Au, 5x10⁻¹ M S₂O₃²⁻ y 1 M NH₃. C) Sistema I-H₂O; 10⁻² M I. D) Sistema Au-I-H₂O; 10⁻⁵ M Au y 10⁻² M I.

El análisis químico de la muestra de cabeza se presenta en la Tabla 2.

Los resultados de la lixiviación se detallan en la Tabla 3. En las Figuras 2 y 3 se presentan la extracción y velocidad de disolución de oro en función del tiempo, para los ensayos 1, 4, 5 y 6, respectivamente. Las velocidades de disolución se calcularon a partir de las pendientes de las curvas de extracción de oro vs. tiempo, para cada periodo de tiempo.

Tabla 2. Análisis químico de la muestra de cabeza.

Muestra	Oro	S	C orgánico
Cabeza	3,10 g t ⁻¹	0,30%	0,62%

Tabla 3. Resultados de la lixiviación.

Ensayo	pH	Extracción de oro (%)	Consumo de reactivos
1	10,5	56,5	1,73 kg NaCN t ⁻¹
2	10,8	80,2	2,20 kg NaCN t ⁻¹
3	10,9	58,0	1,80 kg NaCN t ⁻¹
4	9,0	74,8	11,1 kg (NH ₄) ₂ (S ₂ O ₃) t ⁻¹
5	7,8	59,0	0,75 kg I t ⁻¹
6	8,0	68,5	2,05 kg I t ⁻¹

Nota: En la yoduración el consumo se expresa en kg de yodo elemental total por t de mineral.

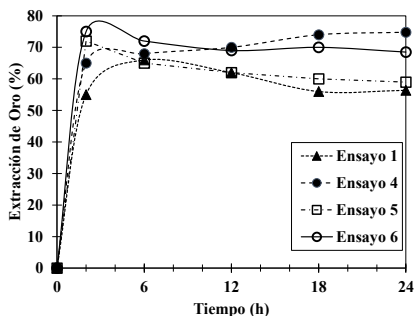


Figura 2. Extracción de oro vs. tiempo.

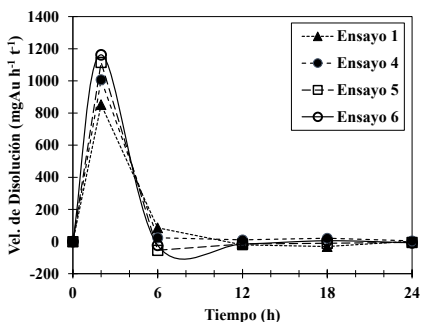


Figura 3. Velocidad de disolución de oro vs. tiempo.

DISCUSIÓN

En la lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato de amonio, el tiosulfato es el agente complejante y el ión cúprico es el oxidante. El ión amonio contribuye a la estabilización del oxidante. La reacción simplificada de disolución del oro es [2]:

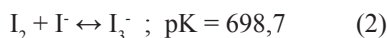


En el diagrama Eh-pH del sistema Cu-N-S-H₂O (Figura 1A) se observa que el complejo tetraaminocobre (II) permanece estable entre pHs 8 y 10,6. A potenciales menores este complejo se reduce a tritio-

sulfatocuprato (I), el cual predomina en todo el intervalo de pH.

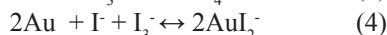
El diagrama Eh-pH del sistema Au-N-S-H₂O (Figura 1B) muestra que a pH<9, predomina el complejo ditionosulfatoaurato (I) y a pH>9 el complejo diaminooro (I). Sin embargo, este complejo es muy inestable y reacciona con el tiosulfato formando Au(S₂O₃)₂³⁻ [7].

En la yoduración, el yoduro es el complejante y el yodo el oxidante. El yodo es un sólido poco soluble en soluciones acuosas, pero se disuelve fácilmente en soluciones de yoduro según:



Se forma el triyoduro, que es en realidad el agente oxidante del proceso (Figura 1C).

La lixiviación del oro ocurre según las siguientes reacciones [8]:



La lixiviación del oro se puede llevar a cabo a pH<12, dentro de la zona de estabilidad del agua (Figura 1D). La lixiviación con cianuro y tiosulfato operan en intervalos más restringidos de pH: la cianuración a pH mayor a 10 y la tiosulfatación a pH menor a 9.

Las extracciones de oro (Tabla 3) obtenidas en CIL (ensayo 2) y en la cianuración (ensayo 1) resultaron 80,2% y 56,5%, respectivamente. La diferencia de 23,7% entre estas extracciones, permite confirmar el preg-robbing. Éste puede atribuirse a la presencia del carbón orgánico en la muestra (Tabla 1).

La extracción obtenida en el blinding (ensayo 3) fue similar a la de la cianuración (ensayo 1), mostrando que la adición de kerosene no inhibió el “preg-robbing”.

La máxima extracción se obtuvo con tiosulfato de amonio (ensayo 4), resultando 74,8 %. Esto es coincidente con lo hallado por otros autores, que encontraron que para concentraciones de 5×10^{-1} M S₂O₃²⁻ el “preg-robbing” se minimiza [1].

La yoduración con soluciones de bajas concentraciones de yodo-yoduro presentó “preg-robbing”, ya que la extracción obtenida (ensayo 5) fue similar a la de la cianuración (ensayo 1). Cuando la lixiviación se realizó con soluciones más concentradas (ensayo 6), el preg-robbing disminuyó y la extracción aumentó de 59,0% a 68,5%. Esto podría atribuirse a que el I_3^- y el I_2 , a concentraciones elevadas, también se adsorben en la materia carbonosa, compitiendo con los complejos yodurados de oro por los sitios de adsorción. Esto fue observado por otros investigadores cuando estudiaron la adsorción del oro sobre carbón activado desde soluciones de yoduración [8].

Los consumos de tiosulfato resultaron muy superiores a los de yodo y cianuro (Tabla 3). Estos elevados consumos de tiosulfato están asociados a la inestabilidad propia de ese ión y a su reacción con los complejos amínicos, el cobre y otros metales disueltos del mineral. Los consumos de yodo se incrementaron al aumentar las concentraciones de I_2 e I^- en la solución lixivante (ensayos 5 y 6).

Las curvas de extracción de oro vs. tiempo (Figura 2) para la cianuración (ensayo 1) y yoduración (ensayos 5 y 6) evidenciaron preg-robbing, ya que presentaron una extracción máxima de oro a las 2 h o 4 h, y luego comenzó a disminuir por adsorción de los complejos de oro desde la solución. Este comportamiento no se observó en la lixiviación con tiosulfato.

Las curvas de velocidad de disolución de oro vs tiempo (Figura 3) mostraron valores negativos cuando la velocidad de adsorción de oro en la materia carbonosa resultó mayor que la velocidad de disolución. Se observaron valores negativos para la cianuración y yoduración (ensayos 1, 5 y 6), pero no para la lixiviación con tiosulfato (ensayo 4). La mayor velocidad de disolución de oro se alcanzó con las soluciones de yodo-yoduro y fue $1160 \text{ mgAu h}^{-1} \text{ t}^{-1}$ mineral (ensayo 6).

CONCLUSIONES

Los diagramas Eh-pH construidos para las condiciones experimentales, mostraron que las soluciones de yodo-yoduro pueden disolver el oro en un amplio intervalo de pH ($\text{pH} < 12$), dentro de la zona de estabilidad del agua. El cianuro y el tiosulfato de amonio operan en un

intervalo de pH más restringido.

La extracción de oro obtenida en la cianuración fue 56,5% y en el carbón en lixiviación resultó 80,2%. Esta diferencia de extracción confirmó el “preg-robbing”. El pre-tratamiento con kerosene no mejoró la extracción en la cianuración.

La máxima extracción se obtuvo en la lixiviación con tiosulfato de amonio (74,8% Au), pero el consumo de reactivo fue muy elevado. La mayor velocidad de disolución de oro se alcanzó en la yoduración, resultando 1160 mgAu h⁻¹t⁻¹mineral.

Los resultados de la yoduración demostraron que es posible reducir el “preg-robbing”, elevando las concentraciones de yodo y yoduro en la solución lixivante, pero esto produce un aumento en el consumo de estos reactivos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICITCA (UNSJ) por el financiamiento parcial de este trabajo.

REFERENCIAS

1. D. Feng, J.S.J Van Deventer. Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores. *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 11, 1387-1402. 2001.
2. J. Marsden, I. House. *The chemistry of gold extraction*. Ed. Ellis Horwood Series. Nueva York, 60-71. 1990.
3. W.J. Guay, M.A. Gross. The treatment of refractory gold ores containing carbonaceous material and sulfides. *Proceedings of AIME Annual Meeting*, Chicago, IL, USA. (February) 1981.
4. D. Feng, J.S.J. Van Deventer. Ammoniacal thiosulphate leaching of gold in the presence of pyrite. *Hydrometallurgy* 82, 126–132. 2006.
5. M. Gökelma, A. Birich, S. Stopic, B. Friedrich. A review on alternative gold recovery reagents to cyanide. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 8-17. 2016.
6. A. Davis, T. Tran, D. Young. Solution chemistry of iodide leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 32, 143-159. 1993.

7. T. Jiang, J. Chen, S. Xu. Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulphate. XVII International Mineral Processing Congress, Sydney, 23-28 May. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Parkville Vic., 1141-1146. 1993.
8. B. Altansukh, K. Haga, N. Ariunbolor, S. Kawamura, A. Shibayama. Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon. Engineering Journal, 20, 4, 2016.