

III.7. TRATAMIENTO DE UN MINERAL DE ORO

Como ejemplo de un mineral de oro oxidado, se trabajó con gossan procedente de la mina de Río Tinto (Huelva). Estudios de caracterización previos ^(41, 42) indican que este mineral esta compuesto mayoritariamente de goetita (FeOOH), hematites (Fe₂O₃), cuarzo (SiO₂); y como fases minoritarias contiene soluciones sólidas de jarosita-beudantita KFe₃(SO₄)₂(OH)₆/PbFe₃(SO₄)(AsO₄)(OH)₆. El oro se presenta en estado elemental en forma de partículas submicroscópicas de tamaño máximo de ~1µm.

La plata está presente en forma mayoritaria como sulfohaluros de plata y mercurio [Hg₅Ag₄S₅(Cl, I, Br)₄] y en solución sólida diluida en fases jarosita-beudantita. También aparece a nivel de trazas como acantita (Ag₂S) y en forma de haluros Ag(Cl, Br, I).

Tradicionalmente la cianuración convencional ha sido el método más empleado en la recuperación del oro. Sin embargo, la toxicidad de este agente lixivante fuerza la búsqueda de procesos alternativos.

III.7.1. Composición del mineral de gossan

Para los estudios de lixiviación se trabajó con un de mineral de gossan, molido a un 65% inferior a 40µm, cuya composición se da en la tabla 63.

Tabla 63. Composición elemental del mineral de gossan empleado.

Fe	SiO ₂	Pb	As	K	S	Sb	Cu	Zn	Au	Hg	Ag
27.3%	43.2%	1.5%	0.7%	0.08%	0.53%	0.36%	0.05%	0.02%	2.5g/t	15g/t	52g/t

Dada la complejidad de una muestra, en la que la mayoría de los componentes constituyentes no aparecen individualizados, se procedió a realizar un estudio previo para determinar los componentes que se disuelven por la acción del ozono y las condiciones en las que se produce dicho ataque. A partir de los resultados se definió el proceso más idóneo para la extracción del oro.

III.7.2. Resultados de lixiviación

1. Estudio preliminar de lixiviación

Se realizaron 5 experimentos de lixiviación de gossan con ozono, en los que se evaluaron distintos efectos: composición del medio acuoso, densidad de pulpa, presión parcial de ozono y tipo de inyección del gas. Las condiciones particulares se muestran en la tabla 64, las generales se indican a continuación:

Temperatura: $24 \pm 1^\circ\text{C}$

Caudal de gases: 21.5 L/h

Velocidad agitación: 700 min^{-1}

Tabla 64. Condiciones específicas para los experimentos preliminares de lixiviación de gossan con ozono.

Exp.	Masa (g)	Volumen solución (cm^3)	Medio	P_{O_3} (atm)	P_{O_2} (atm)	Tipo de inyección
1°	60	300	HCl 1M	0.049	0.95	continua
2°	30	300	HCl 0.1M	0.049	0.95	continua
3°	30	300	H_2SO_4 0.1M/ NaCl 0.1M	0.049	0.95	continua
4°	55	550	H_2SO_4 0.1M/ NaCl 0.1M	0.049	0.95	discontinua
5°	55	550	H_2SO_4 0.1M/ NaCl 0.1M	0.018	0.98	discontinua

En los experimentos 4° y 5°, con inyección discontinua de O_3/O_2 , se trabajó con un sistema de lectura de potencial acoplado el reactor, utilizándose el potencial de la solución como valor de referencia para la desconexión del caudal, tal como se describe en el apartado II.8 de la introducción.

Los resultados de las lixivaciones de gossan con ozono, correspondientes a estos cinco experimentos se muestran en las tablas 65, 66, 67, 68 y 69. En dichas tablas se recogen las concentraciones extraídas de los elementos de mayor interés, expresadas en unidades de masa. En las figuras 173, 174, 175, 176, 177 y 178 se muestra respectivamente la evolución de la concentración de Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As frente el tiempo de lixiviación, en las distintas condiciones experimentales.

Tabla 65. Concentraciones lixiviadas de Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As, en la lixiviación con $O_3/O_2/HCl$ 1M (60g gossan, 300 cm^3 , P_{O_3} : 0.049 atm).

tiempo(min)	concentración ($\mu\text{g/g}$ mineral)						
	Au	Ag	Hg	Fe (± 10)	Cu	Pb	As
5	0.3	14	11	1050	61	696	52
12	0.9	17	13	980	64	676	52
20	0.6	17	14	1270	68	730	56
40	0.7	17	14	1320	67	645	53
60	0.8	19	15	1400	74	743	54

Tabla 66. Concentraciones lixiviadas de Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As, en la lixiviación con $O_3/O_2/HCl$ 0.1M (30g gossan, 300 cm^3 , P_{O_3} : 0.049 atm).

tiempo(min)	concentración ($\mu\text{g/g}$ mineral)						
	Au	Ag	Hg	Fe	Cu	Pb	As
5	0.5	2.5	10	227	60	420	8
10	0.3	2.5	12	246	62	437	6
20	0.2	2.3	11	256	66	440	7
40	0.7	2.3	11	302	68	439	8
60	0.3	2.4	14	405	77	485	8

Tabla 67. Concentraciones lixiviadas de Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As, en la lixiviación con $O_3/O_2/H_2SO_4$ 0.1M/ $NaCl$ 0.1M (30g gossan, 300 cm^3 , P_{O_3} : 0.049 atm).

tiempo (min)	concentración ($\mu\text{g/g}$ mineral)						
	Au	Ag	Hg	Fe	Cu	Pb	As
5	0.4	2.2	11	316	51	66	38
11	0.3	2.1	13	518	64	62	50
20	0.5	2.1	11	368	56	63	43
40	0.3	2.2	14	567	69	62	49
60	0.4	2.3	14	590	68	67	52

Tabla 68. Concentraciones lixiviadas de Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As, en la lixiviación con $O_3/O_2/H_2SO_4$ 0.1M/NaCl 0.1M (inyección discontinua de O_3/O_2) (55g gossan, 550 cm³, P_{O_3} : 0.049 atm)

tiempo (min)	concentración (µg/g mineral)						
	Au	Ag	Hg	Fe	Cu	Pb	As
5	0.8	2.2	11	404	57	69	49
11	0.4	2.2	12	540	63	61	64
21	0.7	2.3	12	414	58	68	52
40	0.6	2.4	13	669	66	59	59
60	0.7	2.3	13	579	64	60	58

Tabla 69. Concentraciones lixiviadas de Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As, en la lixiviación con $O_3/O_2/H_2SO_4$ 0.1M/NaCl 0.1M (inyección discontinua de O_3/O_2) (55g gossan, 550 cm³, P_{O_3} : 0.018 atm)

tiempo(min)	concentración (µg/g mineral)						
	Au	Ag	Hg	Fe	Cu	Pb	As
5	0.08	2.6	6	480	48	71	56
15	0.2	2.8	8	509	50	67	63
30	0.4	2.7	10	581	56	60	63
40	0.4	2.6	11	660	59	63	59
55	0.5	2.7	13	733	62	61	59

Como puede observarse en la figura 173, la extracción de la plata es mínima, siendo la máxima cantidad disuelta de 19 µg/g en 60 minutos, correspondiente a la lixiviación con HCl 1M, lo que representa una extracción del 37%. En los demás procesos, en los que se trabajó a concentraciones más bajas de cloruros, apenas se alcanzó el 5% de extracción.

Menos significativa fue la extracción de Fe, representada en la figura 174, siendo del 0.51% en el medio de mayor acidez (HCl 1M). En el caso del Cu las extracciones fueron similares en los distintos medios y en ningún caso superiores al 15%, tal como muestra la figura 175. Las extracciones de plomo y arsénico, figuras 176 y 177, tampoco superaron el 5% y 0.84% respectivamente.

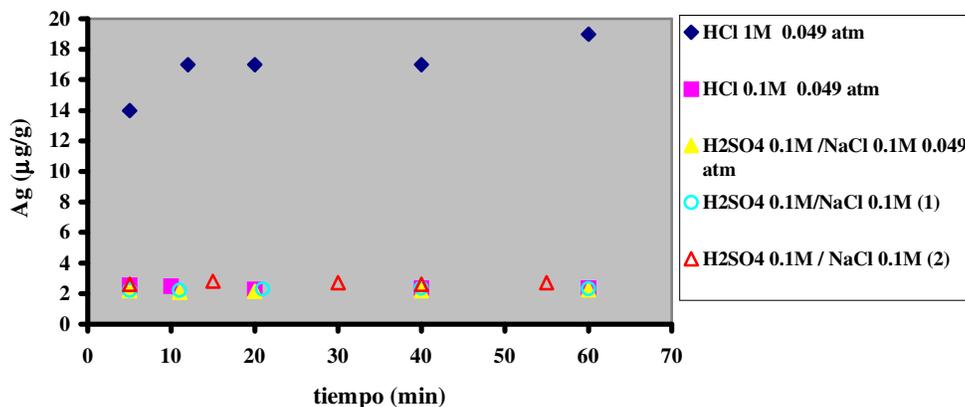


Figura 173. Evolución de la extracción de la plata, en la lixiviación de gossan con O_3/O_2 en los distintos medios y condiciones. (1) Inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} :0.049 atm; (2) inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.018 atm.

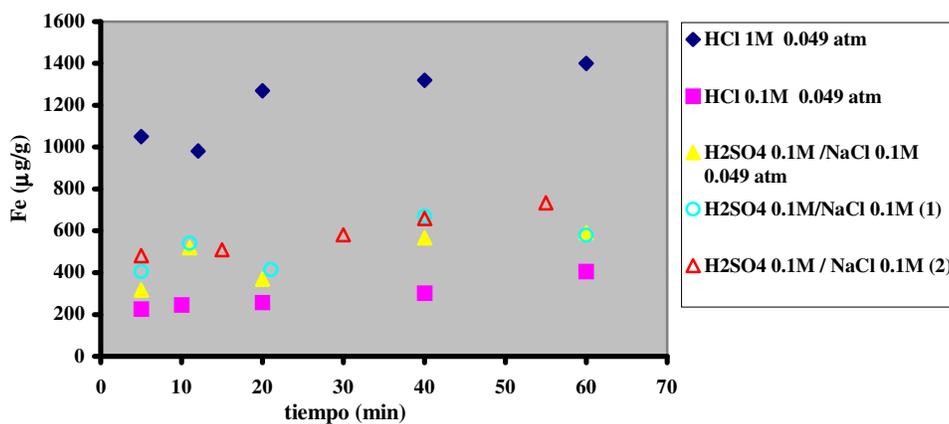


Figura 174. Evolución de la extracción del hierro, en la lixiviación de gossan con O_3/O_2 en los distintos medios y condiciones. (1) Inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} :0.049 atm ; (2) inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.018 atm.

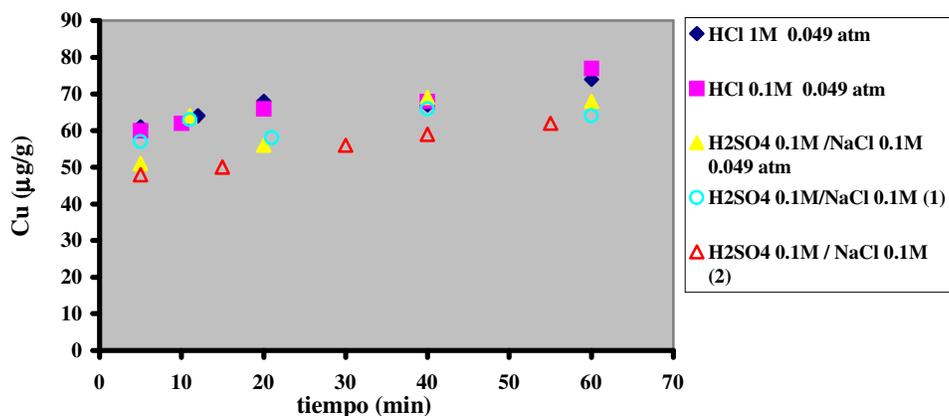


Figura 175. Evolución de la extracción del cobre, en la lixiviación de gossan con O_3/O_2 en los distintos medios y condiciones. (1) Inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} :0.049 atm ; (2) inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.018 atm.

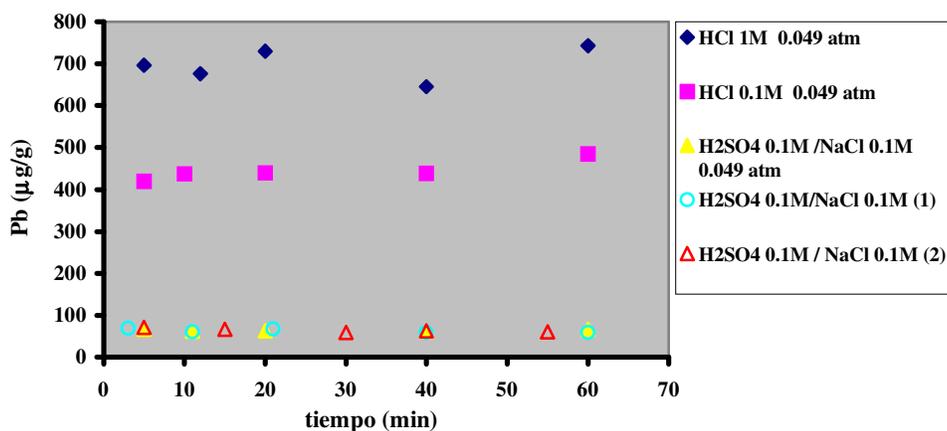


Figura 176. Evolución de la extracción del plomo, en la lixiviación de gossan con O_3/O_2 en los distintos medios y condiciones. (1) Inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} :0.049 atm; (2) inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.018 atm.

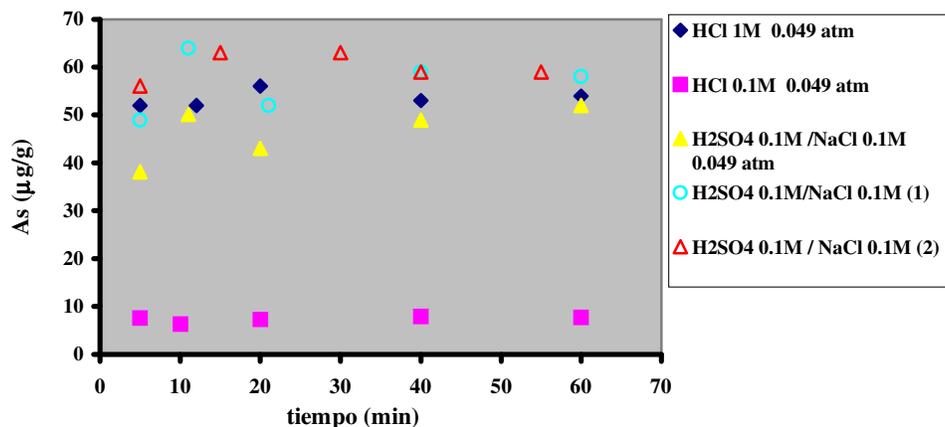


Figura 177. Evolución de la extracción del arsénico, en la lixiviación de gossan con O_3/O_2 en los distintos medios y condiciones. (1) Inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} :0.049 atm; (2) inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.018 atm.

Significativos fueron, los resultados obtenidos para el mercurio en los distintos medios y condiciones, obteniéndose en todos ellos extracciones superiores al 88%, como puede verse en la representación de las concentraciones que recoge la figura 178.

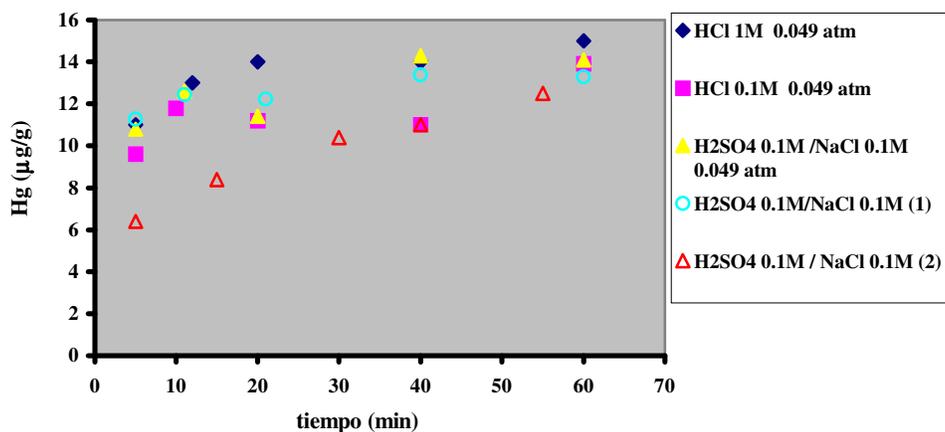
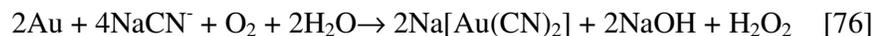


Figura 178. Evolución de la extracción del mercurio, en la lixiviación de gossan con O_3/O_2 en los distintos medios y condiciones. (1) Inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} :0.049 atm; (2) inyección discontinua de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.018 atm.

Las extracciones del oro obtenidas en las lixiviaciones de gossan con O_3/O_2 , se compararon con las obtenidas cuando el gossan se lixivia mediante el método convencional de cianuración:



La cianuración de gossan se realizó en las siguientes condiciones experimentales

Masa de gossan: 55g

Volumen de solución: 550 cm³ H₂O

Temperatura: 24±1°C

[NaCN]: 1g/L

Caudal de aire: 21.5 L/h

P_{O₂}: 0.20 atm

Velocidad agitación: 700 min⁻¹

Los resultados de la cianuración se muestran en la tabla 70. Estos valores de extracción se han representado en la figura 179 con los obtenidos durante la lixiviación de gossan con O_3/O_2 .

Tabla 70. Concentraciones de Au obtenidas mediante cianuración.

Tiempo (min)	Au (µg/g mineral)
5	1.5
20	1.5
40	1.6
60	1.7
90	1.8
150	2.0
220	2.3
240	2.3

La concentración máxima de oro disuelta se dio en la lixiviación con HCl 1M- de tipo lineal- alcanzando un valor de 0.84 ppm en un tiempo de 60 minutos. Es decir, una extracción del 33.6%, muy por debajo de la obtenida a ese mismo tiempo por el método de cianuración que fue del 68%.

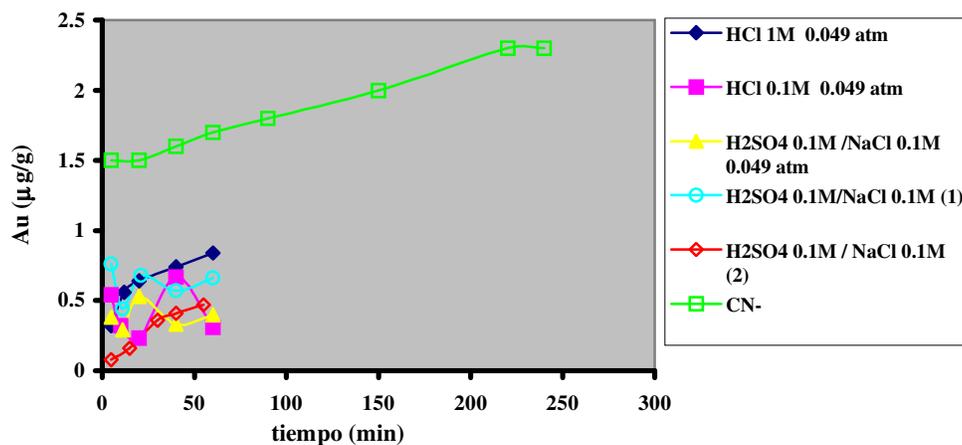


Figura 179. Comparación de la extracción del oro por cianuración con la correspondiente a la lixiviación de gossan con O_3/O_2 en los distintos medios y condiciones. (1) Inyección discontinua de O_3/O_2 a $P_{O_3}:0.049$ atm; (2) inyección discontinua de O_3/O_2 a $P_{O_3}: 0.018$ atm.

La baja cantidad de oro disuelto en las lixiviaciones con O_3/O_2 se atribuyó a pérdidas del mismo en la etapa de filtración o bien a la presencia de especies susceptibles de ser oxidadas -tales como sulfuros- que contribuyen al consumo de ozono, limitando de este modo el ataque de las partículas de oro.

La presencia de especies reductoras explicaría el comportamiento del potencial de las dos lixiviaciones de gossan realizadas mediante inyección discontinua de O_3/O_2 , figuras 180 y 181. En estas dos lixiviaciones, el potencial del sistema H_2SO_4 0.1M/NaCl 0.1M vs Ag/AgCl (KCl sat) -constante en presencia de O_3/O_2 - disminuye drásticamente al cerrar la corriente. Sin embargo, la disminución del potencial se suaviza cuando la desconexión de la corriente ocurre a tiempos mayores, hecho que indicaría la oxidación gradual de las distintas especies reductoras presentes en el mineral.

Esta brusca disminución del potencial se pone claramente de manifiesto al compararla con la obtenida para el mismo sistema $\text{-H}_2\text{SO}_4$ 0.1M/ NaCl 0.1M vs Ag/AgCl (KCl sat)– en ausencia de gossan. En este caso el potencial disminuye lentamente al desconectar la fuente de O_3/O_2 ya desde los primeros minutos, como muestra la figura 182.

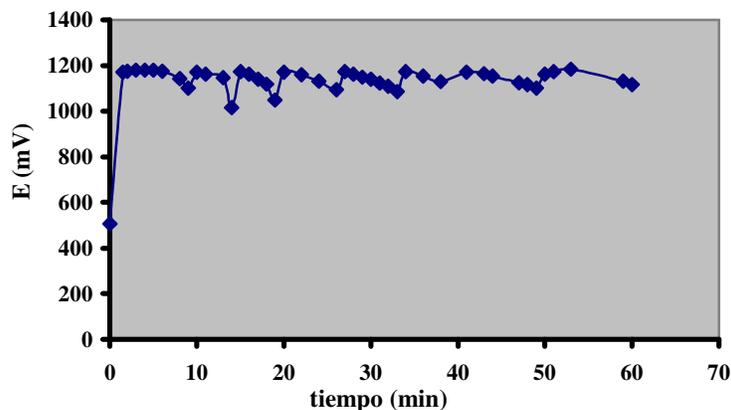


Figura 180. Evolución del potencial durante la lixiviación de gossan con $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M/ NaCl 0.1M mediante inyección discontinua de caudal de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.049 atm.

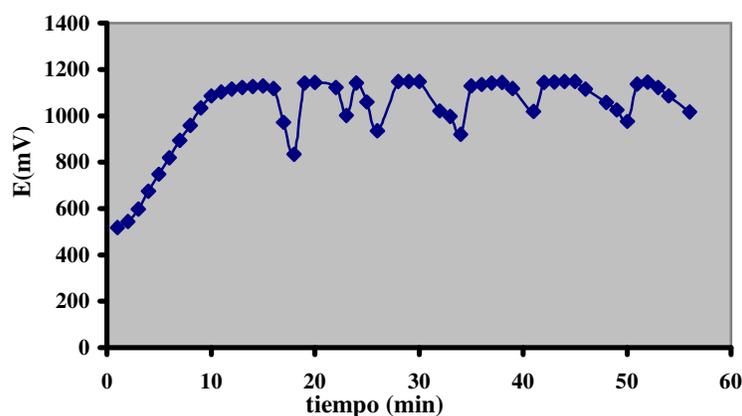


Figura 181. Evolución del potencial durante la lixiviación de gossan con $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M/ NaCl 0.1M mediante inyección discontinua de caudal de O_3/O_2 a P_{O_3} : 0.018 atm.

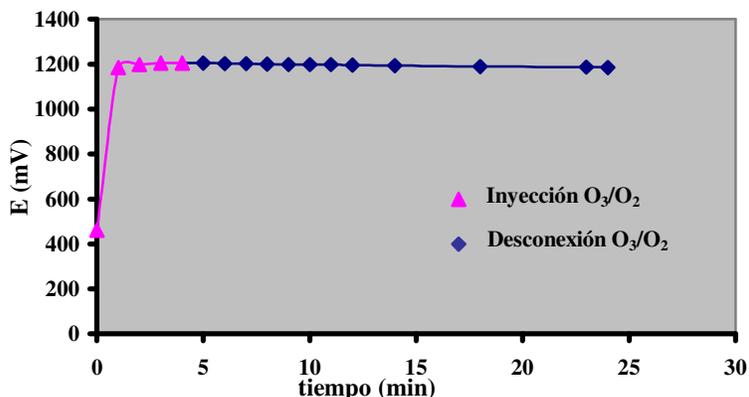


Figura 182. Evolución del potencial del sistema H_2SO_4 0.1M/ NaCl 0.1M en presencia y en ausencia de la corriente de O_3/O_2 de P_{O_3} : 0.049 atm

2. Extracción del oro del mineral de gossan

Vistos los resultados, se ensayó de nuevo el ataque del gossan con $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$ 0.1M. Sin embargo, en esta ocasión se introdujo una etapa previa de preoxidación con oxígeno, con el objetivo de oxidar las especies reductoras presentes en el mineral y evitar el consumo innecesario de O_3 en la etapa posterior. Para reducir al máximo las posibles pérdidas de oro en la etapa de filtración, las muestras extraídas se filtraron al vacío.

2.1. Preoxidación con O_2/HCl

La preoxidación de gossan con O_2/HCl se realizó en las siguientes condiciones experimentales:

Masa de gossan: 50g

Potencial (Ag/AgCl): 505 ± 2 mV

Volumen de solución: 500 cm^3

Temperatura: $24 \pm 1^\circ \text{C}$

[HCl]: 0.1M

Caudal de gases: 21.5 L/h

P_{O_2} : 1 atm

Velocidad agitación: 900 min^{-1}

En la siguiente tabla 71 se muestra la composición final en mg/L de la solución después del tratamiento con oxígeno de 8 horas.

Tabla 71. Concentraciones en solución de Au, Ag, Hg, As, Cu, Pb y Fe después del tratamiento de preoxidación del gossan.

Concentración (mg/L)						
Au	Ag	Hg	As	Cu	Pb	Fe
< 0.002	0.22	0.001	0.2	8.5	71	217

Durante esta preoxidación, se disuelve alrededor del 20% de Cu, un 5% de Pb y menos del 1% de Fe contenido en el mineral. Ello se debe al ataque de las pequeñas cantidades de sulfuros residuales presentes en el mineral. La goethita, la hematites y las soluciones sólidas jarosita-beudantita son prácticamente inertes en este medio.

2.2. Lixiviación con O₃/O₂/HCl

La pulpa resultante de la etapa anterior se lixivió con ozono en las siguientes condiciones:

Pulpa del tratamiento anterior	Potencial (Ag/AgCl): 1150±5mV
Volumen de solución: 500 cm ³	
Temperatura: 24±1°C	
[HCl]: 0.1M	
Caudal de gases: 21.5 L/h	
P _{O3} : 0.049 atm; P _{O2} : 0.95 atm	
Velocidad agitación: 900 min ⁻¹	

La tabla 72, muestra las concentraciones extraídas de Au, Ag, Hg, As, Cu, Pb y Fe durante las 2 horas de lixiviación del gossan con O₃/O₂/HCl 0.1M.

En la figura 183 se muestra la evolución con el tiempo de la extracción del oro. La extracción del oro es del 70% en 2 horas, valor similar al que se obtiene por cianuración convencional en el mismo tiempo de residencia. Sin embargo, la extracción en los primeros tiempos es muy baja comparada con la correspondiente a la cianuración, ello podría deberse a la presencia de especies reductoras no sensibles al O₂ pero si al O₃.

Tabla 72. Concentraciones de Au, Ag, Hg, As, Cu, Pb y Fe durante la lixiviación del gossan con $O_3/O_2/HCl$ 0.1M.

tiempo (min)	Concentración ($\mu g/g$ mineral)						
	Au	Ag	Hg	As	Cu	Pb	Fe (± 10)
0	0.02	2.23	0.09	2.0	85	712	2170
5		3.30	5.21	2.0	82	683	2060
10	0.31	2.95	6.29	3.0	80	665	2020
20	0.73	2.76	8.47	3.0	86	672	2040
40	0.99	1.81	9.13	4.0	98	655	2120
60	1.30	2.76	12.2	3.0	100	672	2130
120	1.71	2.62	15.2	3.0	110	665	2290

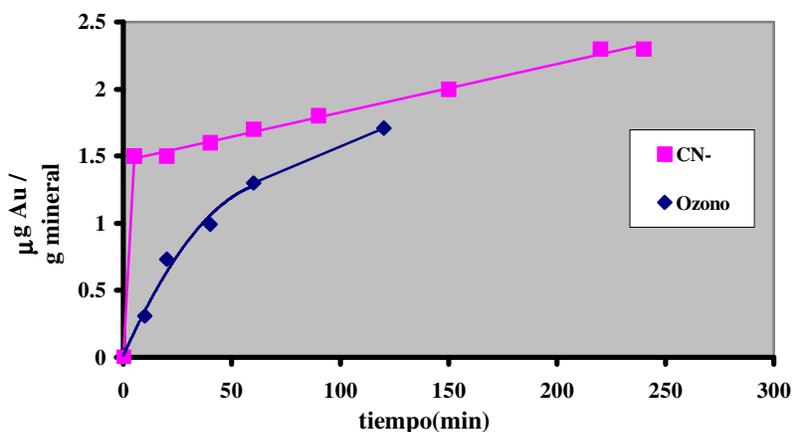


Figura 183. Comparación de la extracción de Au obtenida en lixiviación del gossan con $O_3/O_2/HCl$ 0.1M frente la obtenida por el método convencional de cianuración

En las figuras 184 y 185 se han representado las extracciones de Ag, Hg, As y las extracciones de Fe, Cu y Pb respectivamente. La solubilización de Pb, Fe, Ag, Cu y As no se incrementan de forma sustancial respecto a la del tratamiento precedente, lo cual confirma que la matriz del mineral (goethita, hematites y soluciones sólidas jarosita-beudantita) son inertes frente al ozono en este medio. La extracción de Hg se incrementa con el tiempo lo cual demuestra que los sulfohaluros de Hg presentes en el mineral son atacados por el ozono en este medio. Este efecto ya se había observado en los experimentos previos realizados.

Ello tiene su interés puesto que indica que el tratamiento con $O_3/O_2/HCl$ 0.1M es útil para eliminar Hg de residuos minerales ó suelos contaminados por este metal pesado.

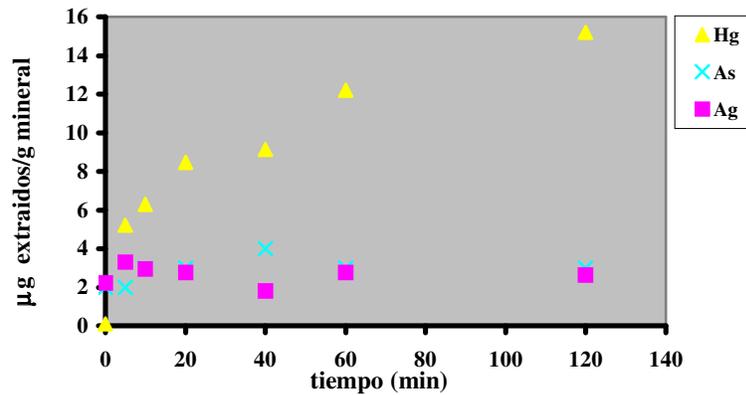


Figura 184. Resultados de la extracción de la Ag, Hg y As durante la lixiviación del gossan con $O_3/O_2/HCl$ 0.1M

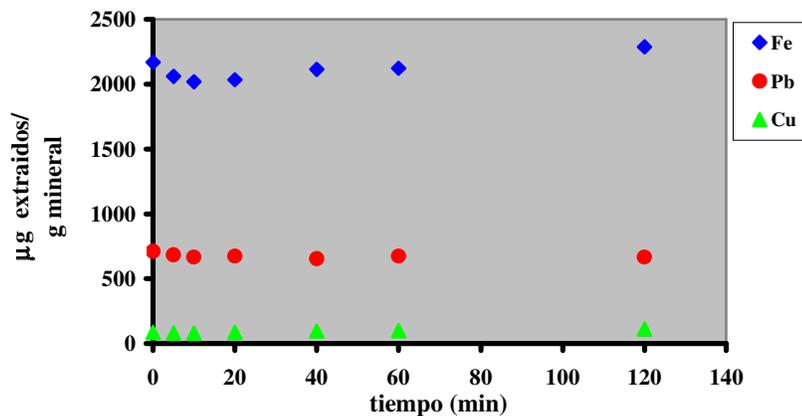


Figura 185. Resultados de la extracción del Fe, Cu y Pb durante la lixiviación del gossan con $O_3/O_2/HCl$ 0.1M