

PROCESAMIENTO DE MENAS REFRACTARIAS APLICANDO EL MÉTODO NITROX NITROX METHOD APPLIED ON REFRACTARY ORES

Muñoz Nathalie, Ing¹; Jaramillo Rosalia, Ing¹; Peña Elizabeth, PhD¹; y Jiménez-Oyola Samantha, McS^{1,2}

¹Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador, npmunoz@espol.edu.ec, romajara@espol.edu.ec,
gepena@espol.edu.ec, sjimenez@espol.edu.ec

²Universidad Politécnica de Madrid (UPM), España

Resumen- El presente trabajo sintetiza el diseño de procesamiento para menas refractarias auríferas provenientes del Distrito Buenos Aires, Colombia. En una etapa inicial se aplicó métodos convencionales como la lixiviación con cianuro, donde se extrae aproximadamente 65% de oro. Con la finalidad de obtener extracciones de oro mayores al 80%, se propuso la aplicación del método Nitrox, que consiste en aplicar ácido nítrico con el objetivo de oxidar los minerales que contienen al oro. El ácido se recupera, para ser reutilizado en el proceso, empleando torres de absorción

El proceso comenzó con la caracterización de 2 muestras (A y B) de la mina Carmelo, mediante técnicas ópticas; petrografía y mineralogía, utilizando láminas delgadas y secciones pulidas. Se observaron minerales sulfurados como pirita y calcopirita, causantes de refractariedad. Para el proceso de oxidación Nitrox se realizó ultra molienda, llegando a tamaños menores a 40 µm, procediendo después a la oxidación, lavado, filtrado, cianuración y análisis de los relaves.

Los resultados obtenidos aplicando el método Nitrox fueron; incremento del 75.89% a 95.87% de extracción de oro para la muestra A y de 62.88% a 85.16% para la muestra B, dependiendo de la concentración del ácido, tiempo de exposición, tiempo de goteo y tiempo de la lixiviación con cianuro.

Palabras clave-- Oxidación con ácido nítrico, Cianuración, Refractariedad, Torres de absorción.

Abstract- This paper summarizes the design of a process for refractory gold ores, originated from the district of Buenos Aires, Colombia. Initially applying conventional methods such as cyanide leaching, it was possible to extract approximately 65% of gold. In order to obtain gold extractions over 80% it was proposed the Nitrox method, which consists on applying nitric acid, with the goal of oxidizing the minerals containing the gold, followed by the recovery of the acid to be reused in the process.

The process started with the mineral characterization of 2 samples (A and B) of the mine Carmelo, using optical techniques, petrography and mineralogy, employing polished thin sections, and polished sections observing sulfide minerals as pyrite, chalcopirite which cause the refractoriness. The sample preparation starts with fine grinding until reaching a size under 40 µm, then proceeding to the oxidation, washing, filtration, cyanide leaching and tail analysis.

The results obtained, applying the method, were increasing the percentage of gold extraction for sample A from 75.89% to 95.87% and for sample B from 62.68% to 85.16% depending on parameters such as acid concentration, time of acid exposure and time of the cyanide leaching.

Keywords-- Nitric acid oxidation, Cyanide leaching, Refractory gold ores, Absorption towers.

Digital Object Identifier: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.161>

ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

DO NOT REMOVE

PROCESAMIENTO DE MENAS REFRACTARIAS APLICANDO EL MÉTODO NITROX NITROX METHOD APPLIED ON REFRACTARY ORES

Muñoz Nathalie, Ing¹; Jaramillo Rosalia, Ing¹; Peña Elizabeth, PhD¹; y Jiménez-Oyola Samantha, McS^{1,2}

¹Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador, npmunoz@espol.edu.ec, romajara@espol.edu.ec,
gepena@espol.edu.ec, sjimenez@espol.edu.ec

²Universidad Politécnica de Madrid (UPM), España

Resumen- El presente trabajo sintetiza el diseño de procesamiento para menas refractarias auríferas provenientes del Distrito Buenos Aires, Colombia. En una etapa inicial se aplicó métodos convencionales como la lixiviación con cianuro, donde se extrae aproximadamente 65% de oro. Con la finalidad de obtener extracciones de oro mayores al 80%, se propuso la aplicación del método Nitrox, que consiste en aplicar ácido nítrico con el objetivo de oxidar los minerales que contienen al oro. El ácido se recupera, para ser reutilizado en el proceso, empleando torres de absorción

El proceso comenzó con la caracterización de 2 muestras (A y B) de la mina Carmelo, mediante técnicas ópticas; petrografía y mineralogía, utilizando láminas delgadas y secciones pulidas. Se observaron minerales sulfurosos como pirita y calcopirita, causantes de refractariedad. Para el proceso de oxidación Nitrox se realizó ultra molienda, llegando a tamaños menores a 40 µm, procediendo después a la oxidación, lavado, filtrado, cianuración y análisis de los relaves.

Los resultados obtenidos aplicando el método Nitrox fueron; incremento del 75.89% a 95.87% de extracción de oro para la muestra A y de 62.88% a 85.16% para la muestra B, dependiendo de la concentración del ácido, tiempo de exposición, tiempo de goteo y tiempo de la lixiviación con cianuro.

Palabras clave-- Oxidación con ácido nítrico, Cianuración, Refractariedad, Torres de absorción.

Abstract- This paper summarizes the design of a process for refractory gold ores, originated from the district of Buenos Aires, Colombia. Initially applying conventional methods such as cyanide leaching, it was possible to extract approximately 65% of gold. In order to obtain gold extractions over 80% it was proposed the Nitrox method, which consists on applying nitric acid, with the goal of oxidizing the minerals containing the gold, followed by the recovery of the acid to be reused in the process.

The process started with the mineral characterization of 2 samples (A and B) of the mine Carmelo, using optical techniques, petrography and mineralogy, employing polished thin sections, and polished sections observing sulfide minerals as pyrite, chalcopyrite which cause the refractoriness. The sample preparation starts with fine grinding until reaching a size under 40 µm, then proceeding to the oxidation, washing, filtration, cyanide leaching and tail analysis.

The results obtained, applying the method, were increasing the percentage of gold extraction for sample A from 75.89% to 95.87% and for sample B from 62.68% to 85.16% depending on parameters such as acid concentration, time of acid exposure and time of the cyanide leaching.

19th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Prospective and trends in technology and skills for sustainable social development", 21-23 July, 2021 Buenos Aires, Argentina

Keywords-- Nitric acid oxidation, Cyanide leaching, Refractory gold ores, Absorption towers.

I. INTRODUCCIÓN

Desde 1970 hasta la actualidad, se han realizado investigaciones dirigidas al tratamiento de menas refractarias que por definición, son aquellas que no pueden procesarse efectivamente mediante la cianuración directa [1].

La compleja naturaleza mineralógica de los minerales sulfurosos, donde el oro se encuentra asociado, disminuye la capacidad de extraer satisfactoriamente el metal mediante métodos convencionales [2][3], dando lugar al desarrollo de investigaciones en el método de pretratamiento con ácido nítrico, conocido como el método NITROX [4].

Debido al alza de precio del oro, la industria minera busca desarrollar alternativas para tratar yacimientos de menas refractarias[5]. El proceso probado comercialmente a nivel mundial es la tostación. Sin embargo, éste genera gases como: S, As, Sb y Hg que contaminan el medio ambiente [6]. Estos gases podrían procesarse, sin embargo, dichos procesos y su control implican altos costos, lo que conlleva al desarrollo de tecnología y técnicas hidrometalúrgicas [7] más eficientes como: la oxidación a presión, que requiere equipos de alta presión y temperatura; la biooxidación [8], que necesita extensos periodos de tratamiento previo y restricción en el contenido de As[9]; y la oxidación química, que trabaja bajo condiciones de oxidación severa [10]. Dentro del grupo de oxidación química, se desarrolla la oxidación con ácido nítrico para minerales de sulfuro refractarios[11], cuyo proceso puede trabajar a temperatura y presión atmosférica, dando lugar a la reutilización del ácido nítrico mediante el uso de torres de absorción [12].

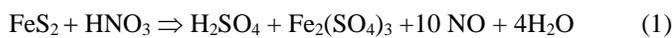
El método NITROX es un proceso de pretratamiento oxidante para concentrados de oro y plata, que utiliza ácido nítrico, convirtiendo los sulfuros en óxidos, logrando que el oro y la plata presentes sean tratables mediante procesos de extracción como la cianuración [13].

La mena proveniente del municipio Buenos Aires, Colombia, tiene altos contenidos de sulfuros donde se encuentra el oro ocluido en una matriz de pirita. Mediante pruebas de cianuración se ha comprobado que el proceso sin

un tratamiento previo es ineficiente, obteniendo bajos porcentajes de liberación de oro. Debido a esto, se realiza la investigación de menas refractarias provenientes de Colombia aplicando el método NITROX.

Para el proceso Nitrox es de principal importancia las reacciones de arsenopirita y pirita en un medio ácido, en este caso ácido nítrico [14]. El objetivo de este proceso es la solubilización del hierro, el azufre y el arsénico, ya que se requiere retirar estos elementos en una forma fácil y segura [15], precisamente porque representan un obstáculo para técnicas posteriores como la cianuración, debido a que son sustancias cianicidas [16].

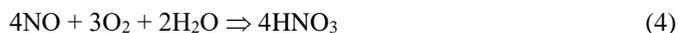
Este método se realiza a temperatura ambiente, a presión atmosférica, con altas concentraciones de ácido nítrico. Durante el proceso ocurre la siguiente reacción principal (1) [17]:



Donde se libera el ácido sulfúrico y el óxido de nitrógeno (en forma de gas) que deberá ser regenerado posteriormente para reutilizarlo en el proceso.

Adicionalmente, en el proceso se utilizan torres de absorción para dar tratamiento al óxido nítrico que se genera al reaccionar el ácido nítrico con el material sulfuroso. Este producto entra en contacto con una atmosfera de oxígeno formando NO_2 (2). El NO_2 es un compuesto altamente soluble en agua, produciendo HNO_3 (3) [18].

Para tratar el óxido nítrico que no se logra recuperar inicialmente, se aumentan las etapas de oxidación y lavado, garantizando que todo el NO sea regenerado (4) [13].



Finalmente, el óxido nítrico formado a partir de la descomposición de los sulfuros debe recuperarse por razones ambientales y económicas [19],

Teniendo en consideración la demanda de la industria minera, es necesario diseñar un proceso para pretratamiento de menas refractarias, enfocado en aumentar el porcentaje de extracción de oro, mejorando los réditos económicos de la compañía minera y abriendo horizontes de investigación en el país [20].

En este contexto, el objetivo de este trabajo fue diseñar un proceso metalúrgico de menas auríferas refractarias aplicando el Método NITROX para una eficiente extracción de oro. Para este propósito fue necesario:

- Establecer la caracterización mineralógica de las muestras a través de técnicas de mineralogía óptica.

- Evaluar el porcentaje de extracción de oro mediante el empleo del método NITROX como pretratamiento para oxidar la mena refractaria.
- Determinar de recuperación de ácido nítrico de la torre de absorción mediante ensayos de volumetría con el fin de emplearlo en la reutilización del proceso.

II. METODOLOGÍA

La metodología empleada constó de tres fases; a) se realizó la caracterización del material, determinando los minerales presentes; b) se preparó el material para las pruebas de oxidación con ácido nítrico; y c) se realizó el pretratamiento de la muestra utilizando el ácido para oxidarla. Posteriormente, se lixivió con cianuro y se determinó el porcentaje de extracción de oro.

A. Caracterización del material

Es imprescindible tener en cuenta las condiciones del material antes de preparar el equipo y los instrumentos a utilizar. En este caso, ya que el material proviene de relaves, se realizó la caracterización mineralógica mediante ensayos petrográficos. Además, se realizó ensayos de fluorescencia de rayos X (FRX) para los cuales fue necesario un tratamiento previo (pulverizar las muestras).

1. Láminas delgadas

Se seleccionaron las muestras mediante riflado para realizar láminas delgadas, con aproximadamente 5g de material. Para esto se empleó resina epóxica para pegar el material disgregado con un tamaño aproximado de 300 μm . Después de que se agregó la resina sobre la muestra, se colocó bajo una prensa y se dejó secar por 24 horas. Finalmente, se realizó un desbastado hasta obtener el grosor aproximado de 30 μm . Se realizó el análisis petrográfico con un microscopio de polarización Leica DM2500P.

2. Secciones pulidas

Se realizó con muestras seleccionadas mediante riflado con aproximadamente 5g. Se preparó la resina, se colocó a temperatura ambiente en la briqueta sobre el material y se dejó secar por 24 horas. Para finalizar, se pulió la superficie de la sección pulida con el objetivo de nivelar la superficie.

3. FRX

Para el análisis de fluorescencia de rayos X, la muestra fue previamente pulverizada y separada mediante cuarteo, y luego se colocó en un recipiente para ser compactada con la prensa. En el equipo de FRX se utilizó una base que sirve de blanco, y luego se colocó la muestra dentro de la cápsula. El tiempo de análisis fue de aproximadamente 20 minutos para cada muestra.

B. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras consistió en pulverizarlas usando un molino de bolas planetario, reduciendo el tamaño a 34 μm aproximadamente. Para las muestras A y B se realizó el análisis granulométrico usando tamices ASTM. Después de

realizar la ultra molienda, se determinó la granulometría mediante un analizador de distribución de tamaño de partículas.

C. Pretratamiento y Ensayos

1. Pruebas de oxidación

Con las muestras previamente ultra molidas y con los parámetros definidos, se llenó la bomba que está conectada a las torres de absorción y se procedió a mezclar el sólido con el agua, preparando una pulpa con 33,33% y 40% de sólidos; que se ingresa al tanque agitando la solución mediante la inyección de aire comprimido. Una vez concluido el periodo de la oxidación, se retiró la pulpa y se realizaron dos lavados seguidos de un filtrado. Finalmente, se alcalinizó la muestra hasta llegar a un pH de 10 y se procedió a la lixiviación.

2. Lixiviación con Cianuro

Para la lixiviación de las muestras, posterior a la oxidación, se utilizó cianuro de sodio, siguiendo los parámetros que se seleccionaron previamente; porcentaje de sólidos, concentración CN-, y tiempo de lixiviación.

El proceso inició con el material procedente de las pruebas de oxidación, el cual se colocó en el tanque de agitación con agua manteniendo una relación del 25% de sólidos. Se midió el pH inicial de la pulpa y se agregó cal hasta alcanzar un pH de 10,6. Finalmente, se añadió el cianuro de sodio. Durante el proceso de lixiviación se realizaron controles a 1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h, 36 h y 48h, dependiendo de las condiciones de cada ensayo. En cada control se titularon 5 ml de solución con nitrato de plata y 2 gotas de rodamina como indicador para verificar la cantidad de cianuro en solución, y así establecer por diferencia el importe a agregar. Además, se tomaron 10 ml de muestra para lectura por absorción atómica. Al finalizar la lixiviación se pasó el material por el filtro prensa

3. Recuperación de ácido nítrico

El tratamiento de oxidación se realizó en un tanque conectado a una torre de absorción, por lo que al iniciar el proceso se encendió la bomba conectada a la torre para que se puedan lavar los gases nitrosos, que finalmente fueron colectados en un contenedor donde se les midió el pH.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del material

1. Láminas delgadas

Haciendo uso de un microscopio de polarización Leica DM2500P, se realizó el análisis petrográfico. Con un ábaco se determinó la distribución de minerales opacos en cada sección. Como resultado, en la muestra A se identificó un 9,38% de opacos, mientras que en la muestra B se observó un 25% de minerales opacos.

En la Tabla I se muestran los minerales presentes en la muestra A y B, donde predomina el cuarzo por su tamaño de grano. Los minerales identificados no equivalen al total de cada sección, debido a que el material estaba previamente triturado y no se llegó al tamaño requerido de 30 μm ,

provocando zonas oscuras donde no se pudo distinguir todos los granos.

En la Fig. 1 se presenta una lámina delgada de la muestra B en Nícoles cruzados aumento 40X, donde se observan opacos y granos minerales de rodocrosita y cuarzo, principalmente.

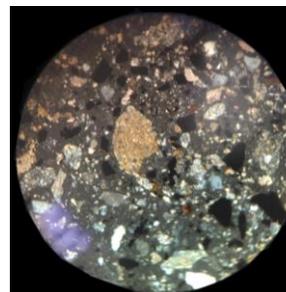


Fig. 1 Lamina delgada de Muestra B en Nícoles cruzados 40x

TABLA I
IDENTIFICACIÓN DE MINERALES EN MUESTRAS A Y B

Sección	Mineral identificado. Muestra A	Mineral identificado. Muestra B
1	Cuarzo	Cuarzo
	Arcilla illita	Sillimanita Arcilla illita
2	Cuarzo	Cuarzo
	Sillimanita	Rodocrosita Sillimanita
3	Cuarzo	Cuarzo
	Rodocrosita	Arcilla illita Jarosita
4	Cuarzo	Cuarzo
	Arcilla illita	Sillimanita Arcilla illita
5	Cuarzo	Cuarzo
	Arcilla illita	Jarosita Arcilla illita
6	Cuarzo	Cuarzo
	Jarosita	Rodocrosita Arcilla illita
7	Sillimanita	Cuarzo
	Jarosita	Jarosita Rodocrosita
8	Cuarzo	Cuarzo
	Sillimanita	Sillimanita Arcilla illita

2. Secciones pulidas

En la Tabla II se muestran los minerales presentes en la muestra A, donde predomina la pirita, con una asociación lateral con calcopirita, que también se presenta en granos incluidos en la pirita. La esfalerita presenta asociación lateral con la magnetita, mostrando una coloración de tonalidad celeste. Así mismo, se presentan los minerales contenidos en la muestra B, donde predomina la pirita, con una asociación lateral e inclusiones de calcopirita. La esfalerita gris con reflexiones internas rojizas de Zn presenta asociación lateral con la magnetita que presenta una coloración de tonalidad celeste. En la Fig. 2 se presenta una sección pulida de la

muestra B en Nícoles paralelos aumento 40X, donde se observan opacos como esfalerita y pirita.

TABLA II
IDENTIFICACIÓN DE MINERALES EN MUESTRAS A Y B

Muestra	Porcentaje	Mineral identificado
A	45%	Pirita
	22%	Calcopirita
	20%	Esfalerita
	5%	Magnetita
B	49%	Pirita
	24%	Calcopirita
	15%	Esfalerita
	7%	Magnetita

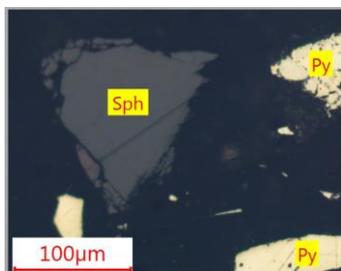


Fig. 2 Sección pulida Muestra B en Nícoles paralelos aumento 40x

2. FRX

En la Tabla III se presenta la composición química de la muestra A y B; donde predomina el óxido de sílice, óxido de aluminio, azufre elemental, óxido de calcio, y óxido de hierro, siendo en el caso de la muestra B mayor la presencia del azufre y del óxido de hierro, es importante recalcar que la cantidad de cobre y plata es mayor en la muestra A.

El contenido de los elementos presentes en los relaves de la muestra A se presentan en la Tablas IV.

TABLA III
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA A Y B, ANTES DE LA OXIDACIÓN

Muestra A		Muestra B	
Composición química	Porcentaje (%)	Composición química	Porcentaje (%)
MgO	1.695	Na ₂ O	0.636
Al ₂ O ₃	15.581	MgO	1.881
SiO ₂	44.850	Al ₂ O ₃	14.320
P ₂ O ₅	0.194	SiO ₂	42.513
S	5.378	P ₂ O ₅	0.154
Cl	0.068	S	6.979
K ₂ O	3.222	Cl	0.219
CaO	10.795	K ₂ O	3.655
TiO ₂	0.391	CaO	8.979
MnO	0.139	TiO ₂	0.446
Fe ₂ O ₃	15.507	MnO	0.135
Co	0.023	Fe ₂ O ₃	17.549
Cu	0.177	Cu	0.148
Zn	0.901	Zn	0.940
As	0.912	As	1.271
Sr	0.008	Sr	0.011
Zr	0.009	Zr	0.009
Ag	0.003	Ag	0.002
Cd	0.023	Cd	0.029
Sb	0.099	Sb	0.094
Pb	0.025	Pb	0.030

Se evidencia la presencia de Fe₂O₃, ya que durante la oxidación los sulfuros se transforman a óxidos. Los mejores resultados se tienen cuando mayor es la presencia del Fe₂O₃ como es el caso del ensayo 4, 5 y 7. La presencia de elementos como el Cu, As, S en el relave puede deberse a que durante la cianuración no fueron extraídos, mientras que otros como la Ag han sido totalmente extraídos durante la lixiviación con cianuro.

TABLA IV
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE RELAVES, MUESTRA A, MATERIAL ULTRA MOLIDO

Comp. Química	Ens. 1 (%)	Ens. 2 (%)	Ens. 3 (%)	Ens. 4 (%)	Ens. 5 (%)	Ens. 6 (%)	Ens. 7 (%)	Ens. 8 (%)	Ens. 9 (%)
Na ₂ O	0,000	0,333	0,713	0,466	0,458	0,404	0,469	0,834	0,636
MgO	1,695	1,468	1,678	0,000	0,000	0,000	0,000	1,611	1,881
Al ₂ O ₃	15,581	14,507	15,713	13,625	13,881	16,385	13,223	15,095	14,320
SiO ₂	44,850	48,297	52,556	47,178	46,527	53,736	45,399	51,905	42,513
P ₂ O ₅	0,194	0,000	0,151	0,140	0,122	0,140	0,143	0,000	0,154
S	5,378	8,997	4,984	6,894	6,879	3,739	7,042	5,302	6,980
Cl	0,068	0,015	0,052	0,016	0,016	0,008	0,017	0,033	0,220
K ₂ O	3,223	2,829	3,417	3,253	3,266	4,039	3,143	3,595	3,655
CaO	10,795	1,811	3,090	2,843	3,131	2,988	4,657	3,204	8,980
TiO ₂	0,391	0,381	0,421	0,457	0,529	0,513	0,470	0,520	0,446
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,026	0,026	0,033	0,000
MnO	0,140	0,036	0,029	0,054	0,042	0,046	0,054	0,046	0,135
Fe ₂ O ₃	15,508	18,536	15,523	22,244	22,452	16,353	22,598	16,418	17,549
Co	0,022	0,017	0,000	0,549	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu	0,177	0,135	0,127	0,154	0,136	0,118	0,131	0,074	0,148
Zn	0,901	0,829	0,501	0,000	0,508	0,295	0,483	0,320	0,940
As	0,912	1,505	0,908	1,635	1,784	1,008	1,837	0,764	1,271
Sr	0,008	0,000	0,000	0,012	0,016	0,012	0,017	0,013	0,011
Zr	0,009	0,009	0,008	0,011	0,010	0,011	0,006	0,011	0,009
Ag	0,003	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,002
Cd	0,023	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,027	0,028	0,029
Sb	0,099	0,111	0,068	0,142	0,123	0,000	0,142	0,120	0,093
Pb	0,025	0,020	0,032	0,063	0,048	0,121	0,117	0,061	0,030
Rb	0,000	0,010	0,011	0,000	0,011	0,013	0,000	0,010	0,000
Hg	0,000	0,050	0,000	0,036	0,033	0,008	0,000	0,000	0,000

Los datos mostrados en la Tabla V representan el contenido de elementos presentes en los relaves de la muestra B. Se recalca la presencia de Fe_2O_3 , ya que durante la oxidación los sulfuros se transforman a óxidos. Los mejores resultados se tienen cuando mayor es la presencia del Fe_2O_3 como es el caso del ensayo 2 donde se logró una extracción del 85.16% de oro. Es posible acotar de estos resultados el bajo contenido de elementos como el Cu, As, S en los relaves, que indican que durante la lixiviación fueron extraídos en su mayoría.

Tabla V
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE RELAVES MUESTRA B, MATERIAL ULTRA MOLIDO

Muestra	Comp. Quím.	Ens. 1 (%)	Ens. 2 (%)	Ens. 3 (%)
B	Na ₂ O	0,564	0,003	0,255
	MgO	1,558	1,771	0,000
	Al ₂ O ₃	15,854	2,307	15,066
	SiO ₂	52,653	0,000	49,862
	P ₂ O ₅	0,109	0,045	0,188
	S	5,226	27,316	5,124
	Cl	0,017	0,017	0,019
	K ₂ O	3,597	10,540	3,424
	CaO	4,189	9,308	3,592
	TiO ₂	0,596	0,317	0,393
	Cr	0,041	0,034	0,025
	MnO	0,056	0,089	0,044
	Fe ₂ O ₃	14,122	44,818	19,604
	Cd	0,000	0,000	0,028
	Cu	0,107	0,270	0,111
	Zn	0,279	0,616	0,683
	As	0,797	2,298	1,405
	Rb	0,009	0,047	0,011
	Sr	0,016	0,037	0,000
	Zr	0,010	0,043	0,000
Ag	0,000	0,002	0,001	
Hg	0,008	0,000	0,000	
Sb	0,138	0,064	0,092	
Pb	0,056	0,060	0,073	
Rh	0,000	0,000	0,000	

B. Preparación de las muestras

En la Tabla VI se muestran los datos obtenidos en el ensayo granulométrico para la muestra A, usando 502,6 g con el procedimiento detallado previamente, siendo el D80 aproximado 75µm.

Por otro lado, en la Tabla VII se presentan los datos obtenidos en el ensayo granulométrico para la muestra B, 520,1 g, siendo el D80 aproximado 75µm.

C. Pretratamiento y Ensayos

1. Pruebas de oxidación y Lixiviación con Cianuro

Los resultados de las pruebas de cianuración directa se encuentran en la Tabla XIII. De acuerdo a los resultados obtenidos, se seleccionaron las muestras de alta ley con menor porcentaje de extracción de la mina el Carmelo M1, cuyo material es concentrado de mesa, y tres cuyo material es concentrado de descarga del molino. En la Tabla IX se

presentan los resultados de cianuración con material ultra molido, en los cuales en 24 h se logra la extracción del 57,11% de oro en la muestra A y del 61,07% en la muestra B, siendo ambos menores al 65%, que es el porcentaje de recuperación mediante lixiviación cianuro.

Tabla VI
RESULTADOS DE ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO MUESTRA A

Nº Tamiz	Tamaño (µm)	Peso Ret.	% Ret.	% Ret. Acum.	% Pasante Acum.
40	425	45,5	9,09	9,09	91
50	300	57,2	11,43	20,52	79
100	150	141,2	28,21	48,73	51
140	106	68,1	13,61	62,34	38
200	75	69,5	13,89	76,22	24
325	45	62,7	12,53	88,75	11
400	38	23,1	4,62	93,37	7
Muestra	502,6	33,2	6,63	100	0

Tabla VII
RESULTADOS DE ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO MUESTRA B

Nº Tamiz	Tamaño (µm)	Peso Ret.	% Ret.	% Ret. Acum.	% Pasante Acum.
40	425	56,5	10,86	10,86	89
50	300	60,9	11,71	22,57	77
100	150	132,1	25,39	47,96	52
140	106	59	11,34	59,30	41
200	75	69,2	13,30	72,61	27
325	45	61	11,73	84,33	16
400	38	41,9	8,05	92,39	8
Muestra	520,1	39,6	7,61	100,00	0

Tabla XIII
RESULTADOS DE PRIMERA PRUEBA DE CIANURACIÓN

Código	Tipo de material	Ley Au g/t	Peso g	% Extracción Au	
				10 h	24 h
M1	Concentrado ley alta	55,31	481	72,73	75,89
M2	Concentrado ley baja	47,5	480	73,8	72,51
M3	Concentrado descargue molino ley alta	32,72	455	61,61	62,68
M4	Concentrado descargue molino ley baja	24,8	460	65,00	71,88

Tabla IX
RESULTADOS DE CIANURACIÓN CON MATERIAL ULTRA MOLIDO, MUESTRAS A Y B

Tipo de material	Ley cabeza Au g/t	% Malla pasante 75µm	% Extracción Au		Relave Ley Au g/t	
			12 h	24 h		
A	Concentrado ley alta	55,31	82,63	46,05	57,11	62,11
B	Concentrado descargue molino alta ley	38,55	95,19	58,39	61,07	60,00

En los ensayos de lixiviación realizados se mantuvieron algunos parámetros como: porcentaje de sólido, concentración CN-, tiempo de lixiviación, sin embargo otros alternaron como: el tiempo de oxidación y la concentración del ácido

nítrico, esto en relación a la cantidad de sulfuros presentes que se determinaron mediante la caracterización mineralógica.

En la Fig. 3 se presentan las curvas de cinética de cada ensayo realizado bajo diferentes parámetros, obteniendo resultados más satisfactorios para el ensayo 9, con una extracción de oro de 94,87% (a las 24 horas), una ley de relave de 1,87 g/t, realizando la oxidación durante 70 min, con una concentración de 30% (p/p) del ácido nítrico, porcentaje de sólidos para la pulpa de 40% y una dilución de 3 para el proceso de lixiviación con NaCN. El siguiente ensayo satisfactorio es el 6, logrando a las 24 horas de lixiviación una extracción de Au de 91,94%, una ley de relave de 2,55 g/t, realizando la oxidación durante 165 min, con una concentración de 25% (p/p) del ácido nítrico, porcentaje de sólidos para la pulpa de 40% y una dilución de 3 para el proceso de lixiviación con NaCN, con 1000ppm de CN. El ensayo 6 se lo compara con el ensayo 5, donde se obtiene a las 24 h una extracción de oro de 89,74% disminuyendo el tiempo de oxidación a 60 min y la concentración de CN a 500 ppm, la concentración del ácido nítrico se mantiene en 25% (p/p), debido a estos resultados se comprueba que el rango de tiempo recomendado para lograr una adecuada oxidación se encuentre entre 60 a 90 min.

Se observa que el ensayo con menor extracción de oro es el 2, obteniendo a las 24h 61,53%, esto se puede atribuir a que la concentración del ácido nítrico utilizado 7,5% (p/p) no fue suficiente para oxidar todo el material y lograr liberar el oro, puesto que en los siguientes ensayos se aumentó este parámetro y se mejoraron los resultados.

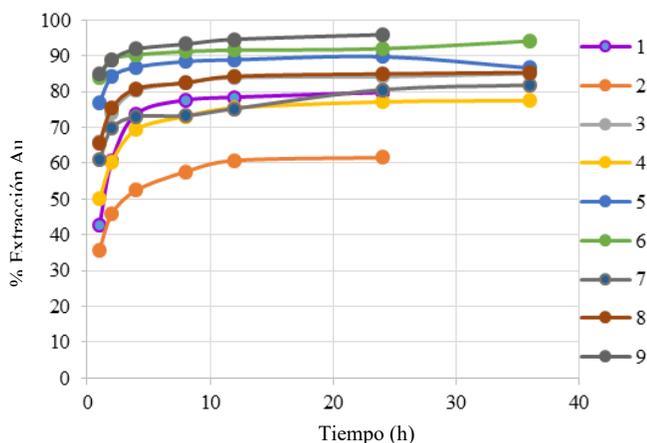


Fig. 3 Cinética de cianuración de ensayos (1-9) para la muestra A.

En la Fig. 4 se presentan las curvas de cinética de cada ensayo realizado bajo diferentes parámetros, obteniendo resultados más satisfactorios para el ensayo 9, con una extracción de oro de 94,87% a las 24 horas, una ley de relave de 1,87 g/t, realizando la oxidación durante 70 min, con una concentración de 30% (p/p) del ácido nítrico, porcentaje de sólidos para la pulpa de 40% y una dilución de 3 para el proceso de lixiviación con NaCN. El siguiente ensayo

satisfactorio es el 6, logrando a las 24 horas de lixiviación una extracción de Au de 91,94%, una ley de relave de 2,55 g/t, realizando la oxidación durante 165 min, con una concentración de 25% (p/p) del ácido nítrico, porcentaje de sólidos para la pulpa de 40% y una dilución de 3 para el proceso de lixiviación con NaCN, con 1000ppm de CN. El ensayo 6 se lo compara con el ensayo 5, donde se obtiene a las 24 h una extracción de oro de 89,74%, disminuyendo el tiempo de oxidación a 60 min y la concentración de CN a 500 ppm, la concentración del ácido nítrico se mantiene en 25% (p/p), debido a estos resultados se comprueba que el rango de tiempo recomendado para lograr una adecuada oxidación se encuentre entre 60 a 90 min.

Se observa que el ensayo con menor extracción de oro es el 2, obteniendo a las 24h 61,53% de recuperación, esto se puede atribuir a que la concentración del ácido nítrico utilizado 7,5% (p/p) no fue suficiente para oxidar todo el material y lograr liberar el oro, puesto que en los siguientes ensayos se aumentó este parámetro y se mejoraron los resultados.

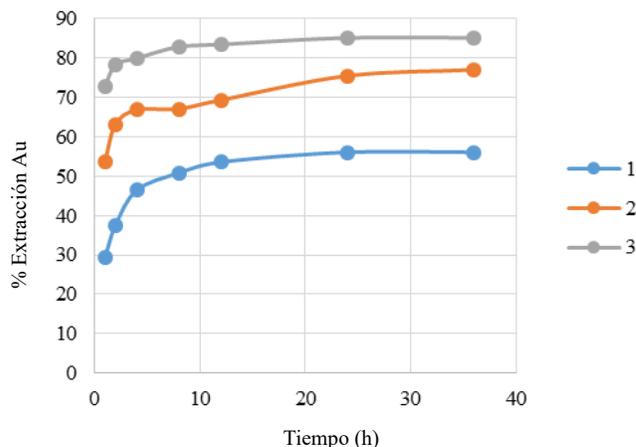


Fig. 4 Cinética de cianuración de ensayos (1-3) para la muestra B.

2. Recuperación de ácido nítrico

En el proceso de oxidación, debido a las fugas en el sistema, se realizaron pruebas al licor de la oxidación y el agua resultante en las torres.

En la Tabla X se presentan el pH medido en el licor de la oxidación, así como en el agua que circula por las torres lavando los gases. En el caso del licor debido al bajo valor es una solución muy ácida que contiene ácido nítrico y ácido sulfúrico debido a la reacción. El agua del lavado de las torres también es ácida pero en menor medida que la del licor.

TABLA X
RESULTADOS DE PRUEBAS EN LICOR Y AGUA DE TORRES

Muestra	pH licor	Volumen agua torres (L)	pH agua de lavado
A	0,33	2,1	3,45
B	0,45	3,2	2,29

IV. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización mineralógica determinando que las muestras contienen cuarzo, pirita, calcopirita, rodrosita, jarosita, magnetita, esfalerita. Se realizó el análisis volumétrico para calcular el porcentaje de recuperación de HNO₃, utilizando como titulante el compuesto NaOH con concentración de 20 g/L y como indicador fenolftaleína al 0,1 %. Se evidenció que mientras mayor es el tiempo de oxidación mayor es la generación de elementos tales como As, Cu que pueden interferir en la posterior lixiviación con NaCN, disminuyendo el porcentaje de extracción de Au. Se comprobó que mientras mayor es la velocidad de goteo de ácido nítrico menor es el porcentaje de extracción de oro.

Para todos los ensayos realizados se trabajó con una torre de absorción, obteniendo en las primeras pruebas recuperaciones de HNO₃ de 30%, siendo necesario adaptar más torres al sistema para lograr absorber todos los gases generados y regenerar un mayor porcentaje de HNO₃. Se utilizó un tanque de agua alcalinizada con cal pH=10 para capturar los gases NO que no lograron regenerarse. La reducción de pH en la solución con cal fue de 10 a 5,5, lo que indica que sí se capturan los gases NO producto de la reacción entre el ácido nítrico y el material.

Se aumentó el porcentaje de extracción de oro para la muestra A, de 75,89% a 95,87%, lixiviando durante 24 horas con una concentración de 500 ppm de NaCN. Además, se incrementó el porcentaje de extracción de oro para la muestra B, de 62,68% a 85,16%, lixiviando durante 24 horas con una concentración de 500 ppm de NaCN.

Se comprobó en la muestra A, que al incrementar la fuerza iónica del CN de 500 ppm a 1000ppm en 24 horas, se obtuvieron mejoras en el porcentaje de extracción de Au.

Debido a los ensayos realizados a los relaves resultantes del proceso de lixiviación, las leyes ensayadas indican que el proceso es mejorable y que por lo tanto, se puede incrementar el porcentaje de extracción de oro.

V. RECOMENDACIONES

Se recomienda iniciar los ensayos con concentraciones de HNO₃ del 10% (p/p), para garantizar un mejor control de los efectos generados durante la reacción del ácido con el material. Además, realizar oxidación en un tiempo de 70 a 90 minutos, con base en las pruebas realizadas en estos periodos donde se obtienen buenos porcentajes de extracción de oro.

Se recomienda utilizar oxígeno de alta pureza en la etapa de regeneración en las Torres de Absorción, para favorecer la oxidación de NO a NO₂, siendo este compuesto muy soluble en agua permitiendo la formación de HNO₃. Además, implementar en el diseño de las torres, la menor cantidad de uniones y empates, para evitar fuga de gases y la emisión de los mismos al ambiente, también incrementar la capa de relleno de la torre de absorción a 50% de la altura de la torre, para garantizar que todo el gas pueda tener contacto con el solvente. La formación de NO posterior a la absorción de NO₂

implica realizar varias etapas para oxidar el NO a NO₂ y lograr recuperar HNO₃. Se recomienda realizar hasta 7 etapas para regenerar el 90% del ácido nítrico utilizado inicialmente. Se recomienda que finalizado el proceso de oxidación, se debe proceder de manera continua a la lixiviación, porque debido a factores externos se puede alterar la composición del material, con cianuración durante 48 horas para conocer el desarrollo y cinética que permita determinar el tiempo óptimo para el proceso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio LEGEMESA por su colaboración y apoyo con los materiales, equipos y ensayos realizados en todas las etapas de esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] M. Luisa, P. Herrera, and J. S. Marquín, "Bloque 1. Definición y Subdivisión de las Metalurgias Metalurgia y Siderurgia," 2013.
- [2] Zeiss, "ZEISS Microscopy Solutions for Gold Ores," pp. 1–4, 2007.
- [3] M. Z. Mubarak, R. Winarko, S. K. Chaerun, I. N. Rizki, and Z. T. Ichlas, "Improving gold recovery from refractory gold ores through biooxidation using iron-sulfur-oxidizing/sulfur-oxidizing mixotrophic bacteria," *Hydrometallurgy*, vol. 168, pp. 69–75, 2017.
- [4] J. R. Flatt and R. Woods, "A voltammetric investigation of the oxidation of pyrite in nitric acid solutions: relation to treatment of refractory gold ores," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, no. 9, pp. 852–856, 1995.
- [5] R. K. Asamoah, M. Zanin, J. Gascooke, W. Skinner, and J. Addai-Mensah, "Refractory gold ores and concentrates part 1: mineralogical and physico-chemical characteristics," *Miner. Process. Extr. Metall. Trans. Inst. Min. Metall.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–13, 2019.
- [6] A. G. Kholmogorov, O. N. Kononova, Y. S. Kononov, G. L. Pashkov, and L. L. Zhidkov, "Gold recovery from arsenopyrite refractory concentrates using hydrometallurgical technology," *Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 114, no. 1, pp. 2–6, 2005.
- [7] A. Monhemius, "Recent advances in the treat of refractory gold ores," *XII Int. Meet. Miner. Treat. Hidrometallurgy-Rio Janeiro*, vol. 2, p. 281, 1987.
- [8] J. L. Whitlock, "Biooxidation of Refractory Gold Ores (The Geobiotics Process)," *Biomining*, pp. 117–127, 1997.
- [9] B. Wu, H. Shang, J. kang Wen, M. lin Liu, Q. dong Zhang, and X. lan Cui, "Well-controlled stirring tank leaching to improve bio-oxidation efficiency of a high sulfur refractory gold concentrate," *J. Cent. South Univ.*, vol. 27, no. 5, pp. 1416–1423, 2020.
- [10] J. Y. Baron, Y. Choi, and M. Jeffrey, *Double-Refractory Carbonaceous Sulfidic Gold Ores*. Newmont USA Limited, 2016.
- [11] O. Celep, P. Altinkaya, E. Y. Yazici, and H. Deveci, "Nitric acid leaching for pre-treatment of a copper bearing auroferrous pyritic concentrate," *IMPC 2018 - 29th Int. Miner. Process. Congr.*, no. September, pp. 2549–2559, 2019.
- [12] G. Van Weert and E. M. L. Peek, "Reagent recovery in chloride hydrometallurgy," *Hydrometallurgy*, vol. 29, no. 1–3, pp. 513–526, 1992.
- [13] J. Marsden, *Chemistry of gold extraction*. 2006.
- [14] S. R. La Brooy, H. G. Linge, and G. S. Walker, "Review of gold extraction from ores," *Miner. Eng.*, vol. 7, no. 10, pp. 1213–1241, 1994.
- [15] K. J. Fair, J. C. Schneider, and G. Van Weert, *Options in the Nitrox Process®*. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 2013.
- [16] O. Birol and M. Uçurum, "Investigation of the cyanide leaching optimization for ultrafine grinding gold–silver ore," *Part. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 5, pp. 633–638, 2016.

- [17] K. T. Konadu, R. J. Huddy, S. T. L. Harrison, K. Osseo-Asare, and K. Sasaki, "Sequential pretreatment of double refractory gold ore (DRGO) with a thermophilic iron oxidizing archaeon and fungal crude enzymes," *Miner. Eng.*, vol. 138, no. April, pp. 86–94, 2019.
- [18] D. X. Li, "Developments in the pretreatment of refractory gold minerals by nitric acid," *World Gold Conference. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 2, pp. 145–150, 2009.
- [19] L. F. Kozin and V. T. Melekhin, "Extraction of Gold from ores and concentrates by leaching with the use of cyanides and alternative reagents," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 77, no. 10, pp. 1573–1592, 2004.
- [20] M. Climo, H. R. Watling, and W. Van Bronswijk, "Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate," *Miner. Eng.*, vol. 13, no. 12, pp. 1219–1229, 2000.