

Obtención de Concentrados de Pirita desde Relaves de Flotación de Cobre

L. Valderrama¹; C. Castillo ²; D. Olgúin ³ y M. Carmona⁴

1 Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad de Atacama

2 Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama

3 Administrador de Planta El Salado de la Empresa Nacional de Minería

4 Administrador de Planta Manuel Antonio Matta de la Empresa Nacional de Minería

Resumen

El presente trabajo tiene por objetivo estudiar la factibilidad técnica de obtener un concentrado de pirita a partir de los relave de cobre de la planta Manuel Antonio Matta Ruiz. Fueron realizada pruebas en tubo Hallimond para determinar la flotabilidad de la pirita en el intervalo de pH de 5 a 11, previo acondicionamiento del material a pH 11 con el colector AERO 404, determinándose que la pirita posee una excelente flotabilidad en pH 5 a 8. Una segunda etapa consistió en realizar pruebas de flotación en la celda Denver D-12, de acuerdo a un diseño experimental del tipo 2n, las variables a estudiar fueron dosificación de colector A-404 entre 10 a 50 g/t, espumantes MIBC y D-250 en el rango de 5 a 10 g/t y el tiempo de acondicionamiento. El análisis de las variables indicó que la de mayor importancia en los índices de recuperación metalúrgica y ley de pirita en el concentrado fue la dosificación de colector, las otras variables en estudio presentaron una incidencia de poca importancia. Además mediante cinéticas fueron determinados los tiempos de flotación rougher en 10 minutos; scavenger y cleaner en 10 minutos y recleaner en 3,6 minutos.

Palabras Claves: Flotación, Pirita, Relave, Recuperación.

Abstract

The objective of this work is to study the technical feasibility for obtaining a pyrite concentrate from the copper tail of the Manuel Antonio Matta Ruiz Plant. For determining the pyrite flotability, the material was conditioned to pH 11, and then some tests were done in the Hallimond tube within the range of pH 5-11 with the Aero 404 collector, determining then, that the pyrite has an excellent flotability within the range 5-8. A second stage consisted of doing flotation tests in the Denver D-12 cell according to a 2n-type experimental design, the variables for studying were the dosification of A-404 collector within the 10-50 g/t, frothers MIBC and D-250 within the range 5-10g/t, and conditioning time. The analysis of the variables indicated that the major importance in the metallurgical recovery ratio, and the pyrite grade in the concentrate was the dosification of the collector. The other variables under study presented a not very important effect. Besides, the rougher flotation times were determined to be in 10 minutes; scavenger and cleaner also in 10 minutes and recleaner in 3.6 minutes.

KeyWords: Flotation, Pyrite, Recovery, Tail.

1. Introducción.

La pirita es el sulfuro de hierro más frecuente, pudiéndose formar en ambientes muy variados; es uno de los minerales que cristalizan con mayor facilidad, pertenece al sistema cúbico, forma cristales cúbicos, piroédricos u octaédricos. Es considerada un polisulfuro ferroso que para mantener las cargas el hierro actúa con valencia +2, los átomos de azufre pueden ser considerados que poseen una carga formal -1 cada uno. Alternativamente se puede considerar a uno de los átomos divalentes y el otro cerovalente (S-2, S0). Se limonitiza fácilmente, es el sulfuro más duro y además paramagnético. Se utiliza para la extracción de azufre, producción de ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico y sulfato ferroso, Numata et al, (1998).

La pirita se puede flotar utilizando un gran número de reactivos que incluyen los xantatos, ditiocarbamatos, ditiolfosfatos, ácidos grasos y aminas. De todos los mencionados los xantatos son los más importantes y los más estudiados. Desde 1950 se realizan estudios para determinar la especie responsable de la flotación de la pirita; Fuerstenau; (1976); Mendiratta, (2000), por medio de técnicas infrarrojas y ultravioletas identificaron el dixantógeno en la superficie de la pirita al utilizar xantatos. Investigaciones dirigidas a estudiar el potencial de oxidación como función del pH y calcular la concentración de xantato y dixantógeno, indican que bajo pH 9, casi todo el xantato agregado existe como dixantógeno y sobre el pH 11 la cantidad de dixantógeno sería extremadamente pequeño y de esta forma la depresión de la pirita a pH 11 puede atribuirse a la falta de dixantógeno. El mecanismo de formación del dixantógeno ha sido materia de varios estudios y el mecanismo más aceptado es el propuesto por Kocabag, (1990).

La formación de hidróxido de hierro en la superficie de la pirita la transforma en hidrofílica, esta, respuesta de la pirita es acentuada con reactivos depresantes tales como los hidróxidos, muy utilizados cuando la pirita no es el mineral de interés pero forma parte de la pulpa en tratamiento, como ocurre en muchas plantas de beneficio de cobre en nuestro país. La forma más común de depresar la pirita es elevando el pH hasta

valores básicos sobre 10, con la adición de cal, que aporta a la pulpa hidróxido de calcio que a su vez aporta los iones hidroxilos (OH⁻), Martín et al., (1989). La presencia de iones hidroxilos genera una competición con los iones xantato por los sitios de adsorción y además interfieren en la reacción catódica más aceptada en la oxidación de xantato a dixantógeno, no permitiendo la reducción del oxígeno y al no existir reacción catódica tampoco existiría la reacción anódica correspondiente. En la figura 1 se presenta el gráfico donde se aprecia el efecto del tipo de regulador de pH en la flotación.

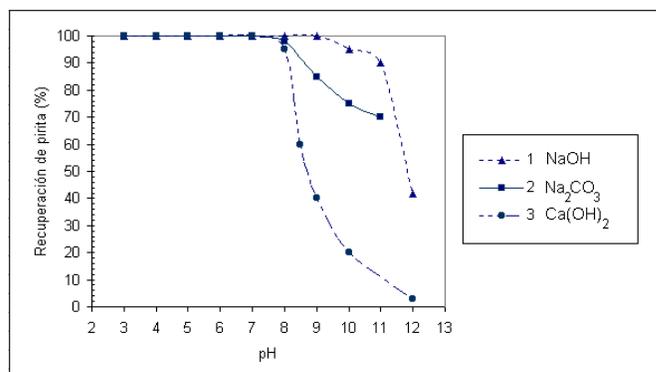


Figura 1: Efecto del tipo de regulador de pH en la flotación.

Se observa claramente que la cal tiene el efecto depresor más marcado de los tres tipos de reguladores, esto llevó a los investigadores Cea y Castro (1975), a investigar el efecto del calcio en el efecto depresor de la pirita y concluyeron que el efecto depresor debido a la adsorción del ión calcio es directamente proporcional a la oxidación superficial de la partícula de pirita, es decir la oxidación superficial estaría enmascarando la superficie del mineral y el ión calcio se depositaría en el interior de la capa porosa formando una capa mixta de hidróxidos de hierro y calcio.

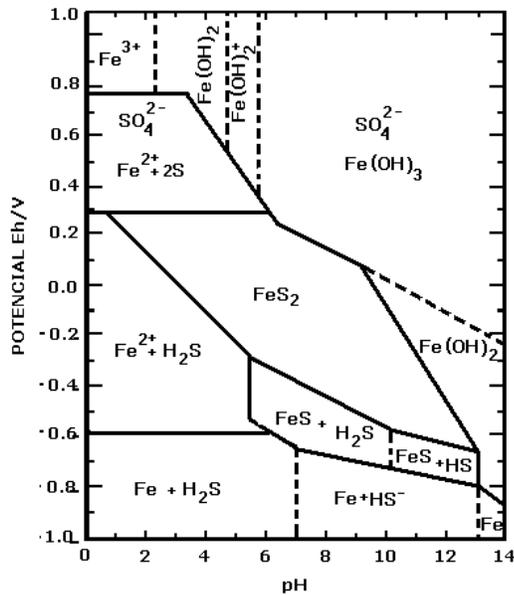


Figura 2: Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H₂O.

Miller et al., (2002), reportó que en medios acuosos la superficie de la pirita expuesta a la solución sufriría una rápida oxidación y que la velocidad del proceso es dependiente del pH y de la presión parcial de oxígeno. La capa de óxidos estaría compuesta internamente de Fe(OH)₂ y FeCO₃ y externamente de una capa de Fe(OH)₃.

La oxidación de la pirita a los hidróxidos de Fe, tales como Fe(OH)₃ y Fe(OH)₂ están determinados por el pH y el potencial electroquímico de la pulpa, situación que se aprecia en la figura 3, que corresponde al diagrama Eh-pH del sistema Fe-S-H₂O. La formación de Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃ se ve termodinámicamente favorecido a pH mayores de 9,5.

2. Procedimiento Experimental.

Las muestras de pirita fueron seleccionadas a mano desde un mineral que presentaba gran cantidad de partículas de pirita visualmente pura. La pirita recolectada fue molida y enviada a análisis químicos por FeT y S. Posteriormente toda la muestra fue molida mediante un mortero de porcelana a la granulometría de -100 y +140 mallas para las

pruebas de microflotación. Las pruebas fueron realizadas en un tubo Hallimond modificado de 200 cm³, para analizar la flotabilidad de la pirita con el colector A-404 (Metilpropil benzotiofosfato de sodio), en el rango de pH de 5 a 11. Fue utilizado 1 g de muestra y fue agregado a un vaso precipitado con agua y con la suficiente cantidad de regulador de pH para mantener un valor de pH de 11, se acondicionó durante 5 minutos y por medio del ácido correspondiente a la prueba se disminuyó el pH de la pulpa hasta el valor de la prueba, acondicionando así por otros 5 minutos, fue flotado durante un minuto, y recolectado concentrado y relave. Las condiciones utilizadas en las pruebas fueron: flujo de aire 100 cm³/min; concentración de colector 1 x 10⁻⁴ M, y el pH fue modificado con H₂SO₄ o HCl.

Las muestras de relave fueron recolectadas desde la estación de bombeo de relave de la planta, con un cortador de muestras.

Fueron realizadas pruebas variando solamente el pH desde 5 hasta 8, bajo las siguientes condiciones: agitación 1.400 rpm; flujo de aire 4,5 L/min; porcentaje de sólidos 35 %; tiempo de acondicionamiento 10 minutos; dosificación de A-404 30 g/t, MIBC 10 g/t y dosificación de D-250 10 g/t; tiempo de flotación 10 minutos; agua de reposición 100 cm³ a los 4 y 8 minutos:

También fueron realizadas pruebas de flotación variando solamente la dosificación de colector desde 10 hasta 50 g/t, las otras condiciones fueron mantenidas idéntica a las pruebas anteriores.

Fueron realizadas pruebas de flotación de acuerdo a un diseño experimental 2n más dos puntos medios, utilizando cuatro variables: dosificación de colector A-404 (10 y 30 g/t), dosificación de espumantes MIBC y D-250 (5 y 10 g/t), pH (6 y 8) y el tiempo de acondicionamiento (10 y 15 minutos). El diseño experimental analizó la incidencia de las cuatro variables en la recuperación metalúrgica y la razón de enriquecimiento. En total fueron realizadas 18 pruebas de flotación que fueron realizadas de acuerdo a las condiciones anteriores.

Fueron desarrollados cinéticas de flotación para la etapa rougher, scavenger, cleaner y recleaner.

3. Resultados.

El análisis químico de la muestra de pirita seleccionada a mano entregó una ley de 98,7% de pirita, pureza suficiente para las pruebas de microflotación.

La figura 3 muestra el grafico de pH versus flotabilidad de las pruebas de flotación realizadas en el tubo Hallimond.

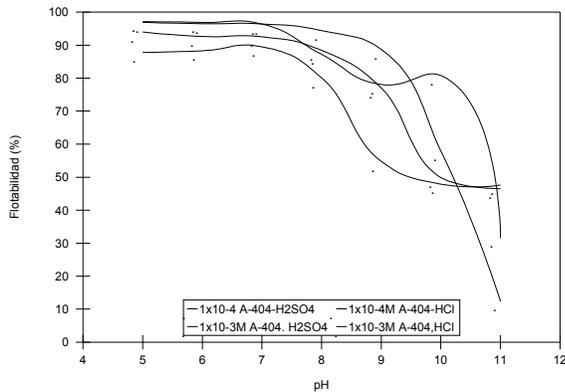


Figura 3: Flotabilidad de la pirita utilizando A-404.

De la figura 3. se desprende que la pirita posee una excelente flotabilidad por sobre 80% en el rango de pH 5 a 8, para valores de pH mayores la flotabilidad de la pirita comienza a disminuir completamente. Se observa además que la dosis de colector tiene poco efecto sobre la flotabilidad, por lo tanto el rango de pH a usar en las pruebas de flotación a escala laboratorio será entre 5 y 8. No se aprecia además una influencia significativa en el ácido utilizado para modificar el pH, por lo cual se elige el ácido sulfúrico por ser más asequible su adquisición. El análisis químico de la muestra de relave entregó una ley de 5,7% de pirita, el análisis mineralógico indica que la pirita se encuentra liberada en un 80% y esta ocluida en magnetita y sílice. El análisis granulométrico reporta un 52,2% bajo la malla 200 y un peso específico de 2,98g/cm³.

La figura 5 muestra los resultados de la recuperación y ley de pirita en el concentrado en función del pH.

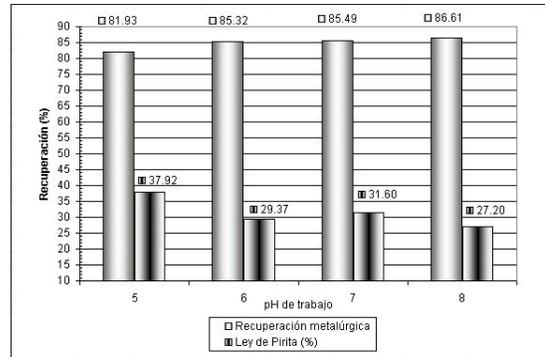


Figura 4: Recuperación y ley de pirita en el concentrado.

De acuerdo a la figura, la mejor recuperación se alcanza a pH 7,9 (87,02%) y la menor ley de concentrado (27,11%). El rango de diferencia entre la mayor y la menor recuperación alcanza aproximadamente 5 puntos porcentuales.

La figura 6 muestra el gráfico de pH v/s recuperación y pH v/s ley de pirita en función de la concentración del colector A-404, en el rango de 10, 20, 30, 40 y 50 g/t; obteniéndose recuperaciones de pirita de 7,7, 84,7%, 87,0% y 81,3% y 66,9% respectivamente, con el máximo de recuperación en 30 g/t de 87,0%.

Se observa también que una dosificación sobre 40 g/t perjudica la recuperación y la ley del concentrado, una dosificación bajo 20 g/t se considera insuficiente.

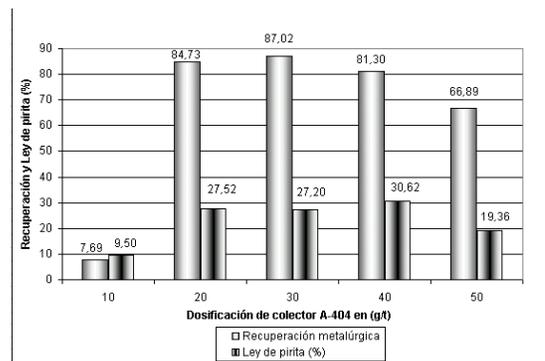


Figura 5: Recuperación y ley de pirita del concentrado.

Los resultado de las 18 pruebas de flotación rougher del diseño experimental, fueron ingresado en el software Statgraphics plus 5.0, producto del análisis multivariable, indican que un aumento de la dosis de colector causa un incremento importante en la recuperación, en forma menos significativa el pH y el tiempo de acondicionamiento.

La mejor prueba de flotación rougher fue obtenida a los 15 minutos de flotación, con una recuperación de 93,8%, ley de concentrado de 49,4% de pirita, a pH 8 con una dosificación de colector A-404 de 30g/t.

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos en la cinética de flotación rougher, realizado con un porcentaje de sólido de 36% y un pH de 8,2.

Tabla 1: Cinética de flotación rougher N° 9.

Tiempo (min)	Peso (g)	Ley (%)	Recuperación (%)
1	52,0	67,2	66,2
2	16,3	50,2	81,7
3	7,5	36,1	86,8
5	8,0	22,9	90,2
7	4,8	16,7	91,6
10	5,0	11,2	92,8
15	6,7	7,8	93,8

Según el criterio de Agar, el tiempo óptimo de flotación es de 22,20 minutos, pero se aprecia que sobre los 5 minutos de flotación la recuperación no se incrementa en forma sustancial, por esto se determino 10 minutos el tiempo óptimo de flotación rougher donde la ley del concentrado es de 52,4% con una recuperación de 92,8%. El consumo de ácido sulfúrico fue de 3,23 Kg H+/t para alcanzar el pH 8,2.

Las pruebas cinéticas de flotación scavenger fueron realizadas con 41% de sólido a un pH 8,1. En la tabla 7 se presenta los resultados obtenidos en la cinética de flotación scavenger.

Tabla 2: Cinética de flotación scavenger.

Tiempo (min)	Peso (g)	Ley (%)	Recup (%)
1	2,7	14,3	8,8
5	16,1	9,8	44,5
7	9,5	6,6	58,7
10	9,0	1,5	61,7

Graficando estos resultados se determina un tiempo de flotación para la etapa scavenger de 10 minutos, con una recuperación de 61,7% con una ley de pirita final de concentrado de 7,3%.

La cinética cleaner fue realizada con los concentrados obtenidos en la prueba rougher y ajustado a 20 % de sólido y un pH 8,2. En la tabla 3 se muestra los resultados obtenidos en esta prueba.

Tabla 3: Cinética de flotación cleaner.

Tiempo (min)	Peso (g)	Ley (%)	Recup (%)
1	43,7	89,3	21,9
3	44,3	88,3	22,0
5	53,5	80,6	24,2
10	67,8	74,9	28,5

Graficando esto resultados se determina 10 minutos un tiempo de flotación óptimo, considerando que la ley parcial del concentrado de 82,6% es un valor muy por encima de la ley de alimentación de 52,4% y cumple plenamente con la expectativa de aumentar la ley del concentrado para la siguiente etapa de limpieza.

En la tabla 4 se presenta los resultados obtenidos en la cinética de flotación recleaner realizado con 10% de sólido y a pH 8,3.

Tabla 4: Cinética de flotación recleaner.

Tiempo (min)	Peso (g)	Ley Py (%)	Recup (%)
1	52,2	90,0	55,2
3	35,4	80,9	88,8
5	12,6	61,0	97,8
7	2,4	46,4	99,1

El tiempo óptimo se determina en 3,6 minutos, con una ley de pirita en el concentrado de 86,1%, y una recuperación de 92,8%.

4 Conclusiones.

De los resultados de este estudio se puede concluir lo siguiente:

Las pruebas en el tubo Hallimond muestran que la mejor flotabilidad de la pirita con el colector A-404 se encuentra en el rango de pH desde 5 a 8, rango en el cual de acuerdo al diagrama Eh-pH del Fe-S-H₂O se encuentra la zona de estabilidad termodinámica de la pirita. Fueron determinados los tiempos de flotación rougher (10 minutos); scavenger (10 minutos); cleaner (10 minutos) y recleaner (3,6 minutos), para realizar las pruebas de ciclos.

5. Bibliografía.

Castro, S., Concha, F. Avances en flotación, efecto depresor del ión calcio sobre la flotación de pirita, Universidad de Concepción, 1975, p. 97-106.

Fuerstenau, M.C. Flotation A.M. Gaudin memorial volume, Chemistry of pyrite flotation and depretion, American Institute of mining, metallurgical and petroleum engineers, Nueva York 1976, v. 1, p. 458-484.

Kocabag, D., Shergold, H.L., Kelsall, G.H. Natural oleophilicity/hidrophobicity of sulfide mineral, II Pyrite, International Journal of Mineral Processing, N° 29, 1990, p. 211-219.

Martin, C.J., Rao, S. R., Finch, J.A., Leroux, M. Complex sulphide ore processing with pyrite flotation by nitrogen. International journal of mineral processing, N° 26, 1989, p. 95-110.

Mendiratta, N. K., "Kinetics studies of sulfide mineral oxidation and xanthate adsorption", Blacksburg Virginia, Mayo 2000, p. 1-104.

Miller, J.D., Plessis, R.D. Kotilar, D.G., Zhu, X., Simmons, G. L. The low potential hidrophobic state of pyrite in amil xanthate flotation with nitrogen. International journal of mineral processing, N° 67, 2002, p. 1-15.

Numata, Y., Takahashi, K., Liang, R., y Wakamatsu, T. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole onto pyrite. International Journal of Mineral Processing N° 53, 1998, p. 75-86.