

RECUPERACIÓN DE PIRITA DESDE RELAVES DE COBRE

L. Valderrama⁽¹⁾; C. Castillo⁽²⁾; D. Olguín⁽³⁾ y M. Carmona⁽⁴⁾

(1) Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad de Atacama. Av. Copayapu 485 – Copiapó, Chile.

Email: lvalderr@demet.uda.cl

(2) Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama. Av. Copayapu 485 – Copiapó, Chile

(3) Administrador Planta El Salado de la Empresa Nacional de Minería. El Salado, Chile

Email: dolguin@enami.cl

(4) Administrador Planta Manuel Antonio Matta de la Empresa Nacional de Minería. Copiapó, Chile

Email: mcarmona@enami.cl

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo estudiar la factibilidad técnica de obtener concentrado de pirita a partir de relave de cobre de la planta Manuel Antonio Matta Ruiz. Fueron realizadas 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 entre pH 5 a 8. Una segunda etapa consistió en realizar pruebas de flotación a escala de laboratorio en una celda Denver D-12, de acuerdo a un diseño experimental del tipo 2^o, las variables estudiadas 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. Con los resultados obtenidos se realizaron flotaciones en ciclo abierto, y mediante los Split Factors se simuló una operación semi-continua que incluyeran las etapas rougher, scavenger, cleaner y recleaner. Los favorables resultados obtenidos en las pruebas a nivel laboratorio, permitieron continuar con el estudio a escala industrial, en el cual se utilizaron seis biceldas Galigher de dos metros cúbicos cada una y se configuró un circuito continuo de flotación rougher, cleaner, recleaner y scavenger, y fueron usadas las mismas condiciones encontradas en el estudio de laboratorio. Se alimentaron 10 toneladas de relave por hora, provenientes del circuito N° 2 de cobre de dicha planta. Los resultados obtenidos en cuanto a recuperación metalúrgica variaron entre 43,6% a 91,1%, esta variación fue debida principalmente a la gran fluctuación de la ley de pirita en la alimentación, el concentrado final obtenido presentó una ley de pirita que varió entre 89,8% a 97,8%.

Palabras claves: Pirita, flotación de relave, recuperación

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, piritoédricos 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 cero valencia (S^{2-} , S^0). Se limoniza 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, ditiofosfatos, 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 Kocobag (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.

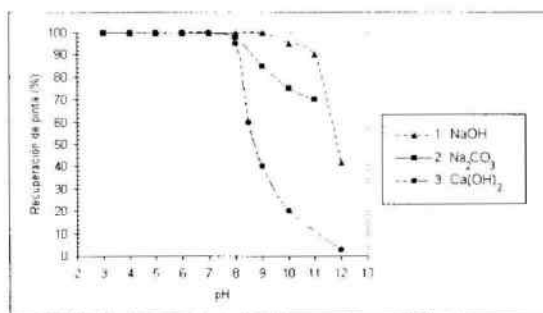


Figura 1. Efecto del tipo de regulador de pH en la flotación.

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.

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 $FeCO_3$ 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 2, que corresponde al diagrama Eh-pH del sistema Fe-S-H₂O. La formación de Fe(OH)_2 y Fe(OH)_3 se ve termodinámicamente favorecida a pH mayores de 9.5.

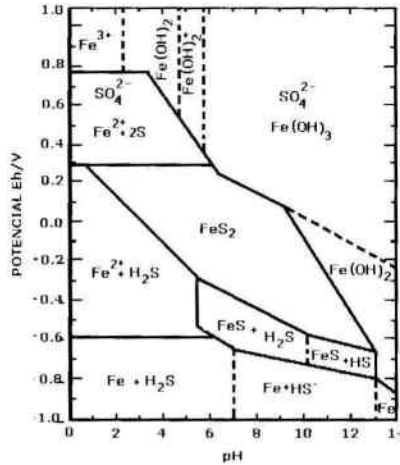


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H₂O.

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. Estas 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 la cual fue agregada a un vaso de precipitado con agua, y regulado el pH con cal para tener un valor de 11. Fue acondicionado durante 5 minutos con ácido para disminuir el pH de la pulpa hasta el valor requerido para la prueba, nuevamente fue acondicionado por otros 5 minutos y flotado durante un minuto, recolectando el concentrado y relave. Las condiciones utilizadas en las pruebas de flotación fueron: flujo de aire 100 cm³/min; concentración de colector 1×10^{-4} M, y el pH fue modificado con H₂SO₄.

Las pruebas de laboratorio fueron realizadas 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 función de la recuperación metalúrgica y la razón de enriquecimiento.

Con los resultados obtenidos de tiempo óptimo y porcentaje de sólidos para cada etapa, fue realizado un circuito abierto de flotación y con la técnica de los Split Factors, se simuló el circuito propuesto en base a ley de pirita en el concentrado y recuperación.

Las pruebas de flotación a nivel industrial fueron realizadas en 6 biceldas Galigher de 2 m³ cada una, el circuito usado es mostrado en la figura 3. La cantidad de pulpa se reguló con una válvula que permitía el paso de 24 m³/h de pulpa que contenía a su vez 10 t/h de mineral, esta cantidad de pulpa se determinó de tal forma que el circuito en sus etapas rougher y sacavenger contaran con un tiempo de residencia de 10 minutos, tiempo óptimo determinado a nivel de laboratorio. El agregado de colector AERO 404 fue de 30 g/t, y no fue necesario adicionar espumante ya que la pulpa había sido acondicionada con MIBC y D-250 en la flotación de cobre.

El control del flujo de pulpa se realizó por medio de aforamiento, además de los controles de densidad de pulpa y porcentaje de sólidos cada dos horas. La toma de muestras para análisis químico fueron realizadas en intervalos de dos horas, obteniéndose incrementos de muestra que eran depositados en baldes de muestra diaria.

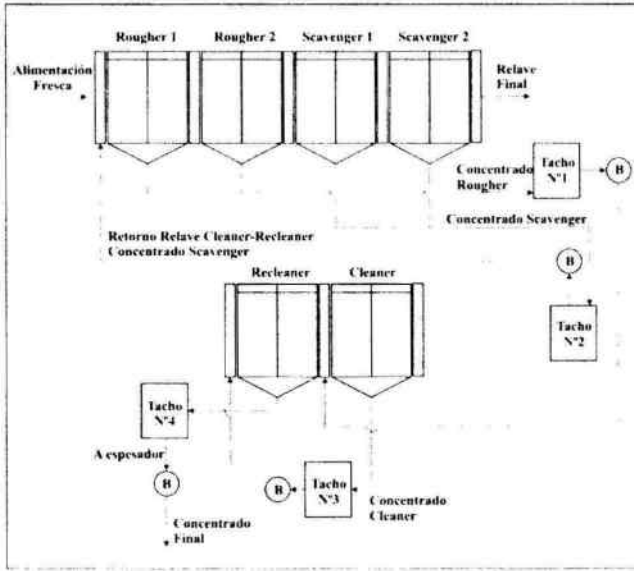


Figura 3. Circuito de flotación de pirita a nivel industrial

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 4 muestra el gráfico de pII versus flotabilidad de las pruebas de flotación realizadas en el tubo Hallimond.

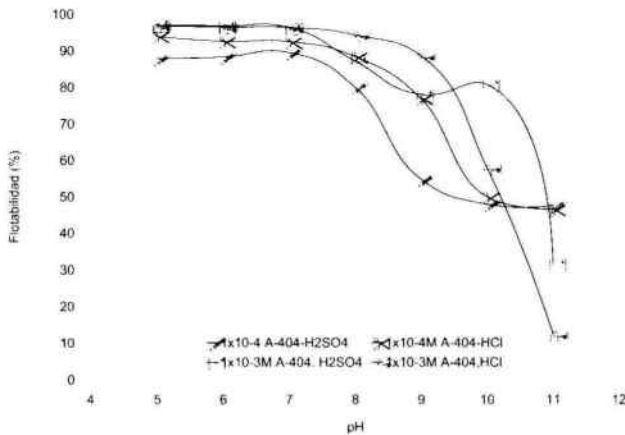


Figura 4. Flotabilidad de la pirita utilizando A-404.

De la figura 4 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 está ocluida en magnetita y silice. 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.

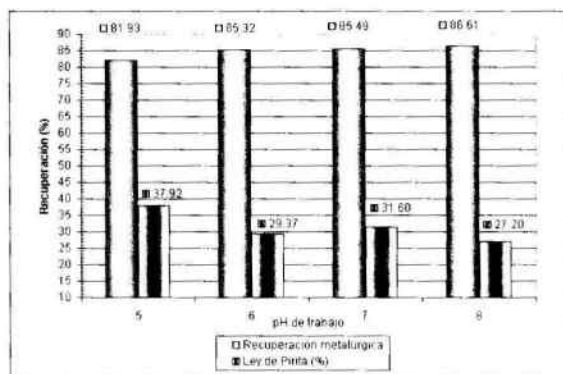


Figura 5. Recuperación y ley de pirita en el concentrado.

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 y una dosificación bajo 20 g/t se considera insuficiente.

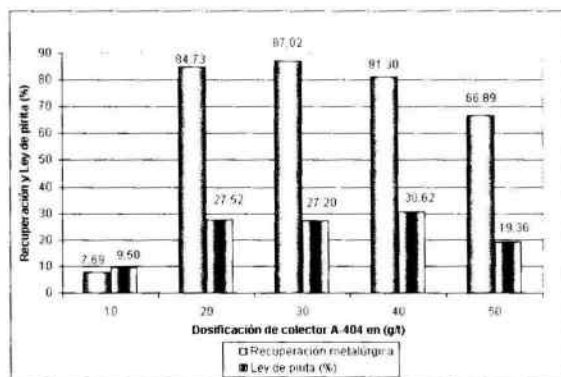


Figura 6. Recuperación y ley de pirita del concentrado.

Los resultado de las 18 pruebas de flotación rougher del diseño experimental, fueron ingresadas 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 I 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 I. Cinética de flotación rougher

| Tiempo (min) | Peso (g) | Ley de pirita (%) | 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 determinó en 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 II se presenta los resultados obtenidos en la cinética de flotación scavenger.

Tabla II. Cinética de flotación scavenger.

| Tiempo (min) | Peso (g) | Ley de pirita (%) | Recuperación (%) |
|--------------|----------|-------------------|------------------|
| 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 determinó 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 III se muestran los resultados obtenidos en esta prueba.

Tabla III. Cinética de flotación cleaner.

| Tiempo (min) | Peso (g) | Ley de pirita (%) | Recuperación (%) |
|--------------|----------|-------------------|------------------|
| 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 en 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 IV se presentan los resultados obtenidos en la cinética de flotación recleaner realizados con 10% de sólido y a pH 8,3.

Tabla IV. Cinética de flotación recleaner.

| Tiempo (min) | Peso (g) | Ley de pirita (%) | Recuperación (%) |
|--------------|----------|-------------------|------------------|
| 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%.

Los resultados del circuito abierto entregó una ley de 79,8% de pirita, con recuperación global de 79,0%, y el circuito simulado que presentó mejores resultados por las recirculaciones de los concentrados, reportó una ley final de concentrado de 91,6% de pirita con una recuperación metalúrgica global de 94,2%.

Los resultados obtenidos con el circuito a escala industrial se caracterizan en algunos casos por bajas recuperaciones, obteniendo valores de recuperación 43,6%, que coinciden con la mayor ley de pirita en la alimentación (8,96%), contrastando con prueba en que la recuperación metalúrgica fue de 91,1% cuando la ley de pirita fue de 5,31%. El pH de la pulpa alimentada no presentó variaciones importantes y se mantuvo en valores cercanos a 10. El circuito entrega en promedio 400 kg/h de concentrado de pirita con leyes de 92%, salvo en alguna prueba en la cual se recuperó 670 kg/h de pirita con ley de pirita de 89,8%, demostrando claramente el aumento de la masa de pirita en el concentrado en detrimento de la ley del concentrado.

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 a nivel de laboratorio los tiempos de flotación rougher (10 minutos); scavenger (10 minutos); cleaner (10 minutos) y recleaner (3,6 minutos), para realizar las pruebas de ciclos.
- El circuito diseñado a nivel de laboratorio e instalado a escala industrial muestra que se puede recuperar la pirita contenida en los relaves producidos de la flotación de cobre con recuperaciones promedio de 91% y leyes en el concentrado de 90%, cuando las leyes de pirita en la alimentación fluctúan entre 3 a 5%.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Castro, S., Concha, F. Avances en flotación, efecto depresor del ión calcio sobre la flotación de pirita, Universidad de Concepción, p. 97-106, 1975.
- Fuerstenau, M.C. Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, Chemistry of pyrite flotation and depression, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Nueva York, v. 1, p. 458-484, 1976.
- Kocabag, D., Shergold, H.L., Kelsall, G.H. Natural oleophilicity/hydrophobicity of sulfide mineral, II Pyrite, International Journal of Mineral Processing, N° 29, p. 211-219, 1990.
- 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, p. 95-110, 1989.

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

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

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