

Mejora del grado y recuperación de sulfuros a través de la medición de la química de la pulpa

Rocio Santos^{1*}

¹Carretera a Pennwalt No. 146., San José del Castillo, El Salto, Jalisco, 45685, México

*rocio.santos@molycop.com.mx

RESUMEN

Esta investigación se basa en medir y analizar el efecto de la química de la pulpa en la flotación de sulfuros y la importancia de tener las condiciones de flotabilidad óptimas desde la etapa de molienda ya que es un punto clave a considerar debido a la interacción galvánica del mineral con los medios de molienda, este efecto electroquímico desencadena cambios en las propiedades de todos los minerales presentes en la pulpa.

Sí un mineral sulfuroso o metal se sumerge en un medio acuoso asumirá un potencial eléctrico con respecto a ese medio como resultado de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfase. Las reacciones y, por lo tanto, la diferencia de potencial depende de la naturaleza del mineral o metal y de la presencia y actividades de las especies en la fase acuosa. Se ha demostrado que un cambio en el potencial de la pulpa está estrechamente relacionado con la flotabilidad de minerales de sulfuro, estos minerales pueden flotar o deprimirse alternativamente cambiando las condiciones de oxidación y reducción de las condiciones de la pulpa.

La interpretación de los diagramas Eh-pH puede proporcionar información clave para aquellas especies complejas en las cuales la flotación se torna difícil, además entre sus beneficios se encuentra modificar los parámetros en la química de la pulpa para obtener optimización en la operación de planta. El uso de los diagramas de Pourbaix son actualmente una herramienta ya establecida para el análisis de zonas de flotabilidad de ciertas especies.

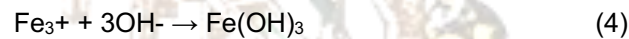
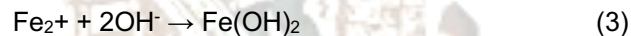
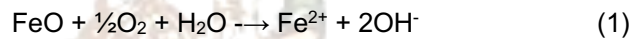
PALABRAS CLAVE: *electroquímica, potencial oxido-reducción, química de la pulpa, diagrama de Pourbaix*

ANTECEDENTES

La investigación se realiza sobre un mineral tipo pórfido de cobre proveniente de una mina a cielo abierto ubicada en el suroeste de USA.

En este estudio se pretende realizar cambios en la electroquímica de molienda y flotación con el apoyo de los diagramas Eh-pH de cobre y molibdeno, evaluando las condiciones de flotación de la química de la pulpa (pH y Eh) para optimizar la recuperación de cobre y molibdeno.

En la etapa de molienda ocurre una oxidación del hierro metálico presente en los medios de molienda de acero forjado, ocurriendo la reacción anódica que se muestra en la ecuación siguiente:



En la mayoría de los sistemas de sulfuros, la reacción electroquímica tiene como resultado la eliminación del oxígeno disuelto del sistema, desplazando el potencial mixto hacia valores reductores o catódicos más negativos, y disminuyendo el potencial de la pulpa

La presencia de oxígeno acelera la oxidación del hierro ya que sirve como reactante esencial para la reacción catódica. es decir, en caso de que se empleen medios de molienda menos corrosivos, la disolución del hierro se produce en menor medida. La literatura nos indica que una relación directa entre la cantidad de hierro disuelto y la flotabilidad de la calcopirita, con un aumento de la disolución de hierro resultará en una flotación más pobre. La presencia de especies de oxihidróxido de hierro en las superficies de la calcopirita son responsables de la menor flotabilidad de la calcopirita.

Se sabe que la flotabilidad de los minerales de sulfuro de cobre, como la calcopirita, depende en gran medida del potencial de la pulpa. Dado que el potencial de la pulpa se reduce durante la molienda en un entorno de hierro, debe aumentarse a un potencial adecuado para lograr una flotación significativa de los minerales de cobre (Bruckard et al., 2011).

Una preocupación que plantea la reducción del potencial de la pulpa es que podría descender a niveles inferiores a aquellos en los que los colectores de tipo tiol, como el xantato pueden adsorberse en las superficies de los minerales sulfurados, por lo que podría inhibirse la flotación.

Los hidrociclones, que a menudo se colocan entre las operaciones de molienda y las de la unidad de flotación, también pueden funcionar como aireadores y, en muchos casos, dependiendo de la reactividad electroquímica del mineral, puede no ser necesaria la aireación previa (Bruckard et al., 2011).

Un contaminante que no debe ser excluido en el estudio de la química de la pulpa es la presencia de pirita, la pirita se encuentra entre los minerales de sulfuro más comunes en la corteza terrestre (Biegler et al., 1977; Kocabağ y Güler, 2008; Peters, 1976). La pirita se oxida en soluciones acuosas por mecanismo electroquímico. La velocidad de oxidación depende de varios factores como el pH, la concentración de reactivos, la temperatura, el potencial de oxidación, composición de la solución, si el sistema se encuentra expuesto al medio (Caldeira et al., 2003; Güler, 2005; Hicyilmaz et al., 2004a, b; Janetski y col., 1977; Kelsall et al., 1999; Kocabağ et al., 1990; Monte et al., 2002; Tolley y col., 1996; etc.). Diferentes pruebas electroquímicas, han revelado que la oxidación superficial de la pirita conduce a la exposición de la superficie rica en azufre, y se produce la liberación preferencial de iones Fe^{+2} . La oxidación adicional del azufre da como resultado la formación de sulfato. (Ekmekci, 1995; Hamilton y Woods, 1981; Kocabağ y Güler, 2008). Mientras tanto, los iones Fe^{+2} se oxidan produciendo precipitación de hidróxido férrico en la pirita. La precipitación de hidróxido férrico es relativamente lenta en solución ácida y aumenta con el potencial de pulpa (Eh) y el pH.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Plan de pruebas y esquema químico

Se realizó una batería de pruebas por triplicado para aseguramiento en la confiabilidad de los resultados, modificando el pH y ORP de la pulpa en la etapa de molienda, posteriormente se trabajó con el promedio de los resultados de las pruebas previo análisis estadístico de desviación estándar. El esquema químico y el plan de pruebas se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1 Esquema químico y plan de pruebas

Test	Mill reagents			
	pH	Collector gpt	PAX gpt	Diesel gpt
1	9.0	10	3.5	4
2	9.5	10	3.5	4
3	10.0	10	3.5	4
4	10.5	10	3.5	4
5	11.0	10	3.5	4

Test	Flotation Stages Reagents								
	Pre-conditioning time		Conditioning time						
	MBC gpt	Conc 1	PAX Kicker gpt	MBC gpt	MBC gpt Kicker	Conc 2	PAX Kicker gpt	F171 Kicker gpt	Conc 3
1	3.10		0.9	1.5	1.5		0.9	1.5	
2	3.10		0.9	1.5	1.5		0.9	1.5	
3	3.10		0.9	1.5	1.5		0.9	1.5	
4	3.10		0.9	1.5	1.5		0.9	1.5	
5	3.10	0.9	1.5	1.5	0.9	1.5			

Las condiciones de operación se muestran en la tabla 2:

Tabla 2 Condiciones de operación Laboratorio

Moly-Cop Tools™													
Mineral: Tipo pórfido Cu													
Flotation Conditions	Tipo	Volumen	Velocidad	Aire	T Flot	pH	%Sol	Densidad, ton/m ³			Peso, Kg		Water
	DENVER D12	2.436	900.0	5.0	35.0	9.74	35.0	Mineral	Pulpa	Ore (dry)	Slurry	cc	
Mill Conditions	%Sol	Density, ton/m ³		Weight, g		Water	P80	Grinding Time					
	by w	Ore	Slurry	Ore	Slurry	cc	um	minutes	seconds				
	60	2.8	1.63	1.100	1.833	0.733	360	10	38				

Caracterización mineralógica

Este mineral contiene las siguientes especies mostradas en la Tabla 3 y su caracterización se muestra en la Figura 1.

Tabla 3 Especies mineralógicas presentes en cabeza general

Minerales de Cu		Minerales Fe		Otros	
Calcopirita	CuFeS ₂	Pirita	FeS ₂	Barita	BaSO ₄
				óxidos de Fe	
Tierras raras		Minerales de ganga			
Monacita	CePO ₄	cuarzo	SiO ₂		
		feldespatos K			

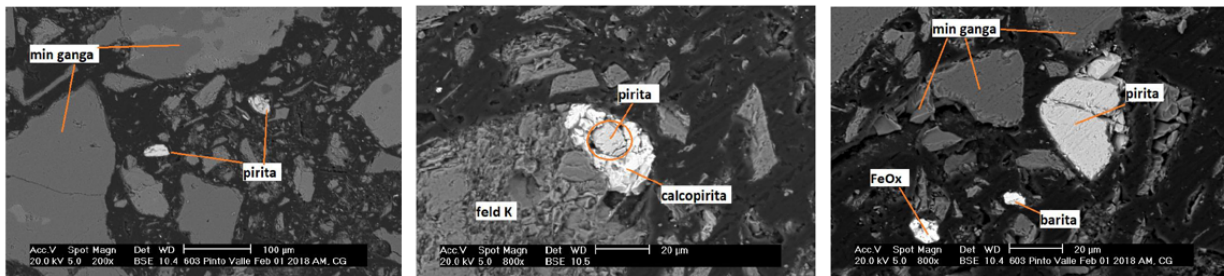


Figura 1 Caracterización mineralógica ley de cabeza

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de pruebas

En la tabla 4 se muestra el balance global donde se observan recuperaciones por encima del 87% a pH mayores de 9 y con potenciales que oscilan entre 151 y 179 mV en la descarga del molino, para el molibdeno la mejor recuperación se da con un pH de 9.50 y orp de 179mV; sin embargo relacionando grado y concentración con la definición de factor metalúrgico las mejores pruebas para Cu y Mo fue la 2.

Tabla 4 Balance metalúrgico global

Test	Mass Yield, %	pH - Time (min)				SHE - Time(min)			
		Discharge	Cond 1	Cond 2	Cond 3	Discharge	Cond 1	Cond 2	Cond 3
1	7.07	9.00	8.83	8.74	8.48	226.75	237.55	248.85	260.25
2	5.58	9.50	9.46	9.42	9.24	179.75	208.50	201.05	247.05
3	5.28	10.04	9.68	9.44	9.36	164.30	180.50	219.20	216.70
4	6.54	10.50	9.50	9.28	9.13	160.40	166.80	173.20	189.55
5	5.54	11.00	10.00	9.77	9.52	151.35	172.40	226.20	223.40

Test	Calculated Head			Final Tails			Cum Grade, %			Cum Recovery, %			Metallurgical Factor		
	%Cu	%Mo	%Fe	%Cu	%Mo	%Fe	%Cu	Mo	Fe	%Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe
1	0.317	0.007	1.523	0.044	0.0018	1.06	3.91	0.0801	7.82	87.06	76.74	35.38	10.72	8.61	1.82
2	0.350	0.008	1.559	0.038	0.0018	1.07	5.63	0.1057	9.92	89.74	77.62	35.49	14.45	10.81	2.26
3	0.312	0.007	1.511	0.035	0.0019	1.09	5.30	0.1003	9.15	89.54	74.64	32.00	15.18	10.54	1.94
4	0.347	0.008	1.627	0.032	0.0020	1.13	5.07	0.0962	9.02	91.48	76.96	35.26	13.35	9.35	1.96
5	0.336	0.008	1.600	0.040	0.0022	1.12	5.39	0.1023	9.74	88.90	73.61	33.72	14.27	9.78	2.05

Nota: Los valores de potencial en este trabajo fueron reportados contra el electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia que tiene una diferencia de +200 mV con respecto al SHE(Rice Resource Technology, s.f.).

Efecto del pH y orp en la flotación de cobre, molibdeno y hierro

En la Figura 2 se muestra la tendencia de recuperación vs el potencial de óxido reducción referenciado al SHE (potencial estándar de hidrógeno) la tendencia para obtener mejores recuperaciones de cobre y molibdeno es con orp por debajo de 200 mV en la descarga del molino de acuerdo a las mediciones tomadas. Conforme pasa el tiempo y con la aireación el orp tiene a incrementarse al ingresar más oxígeno a la pulpa. Para evitar lo anterior es importante la selección de modificadores de pH y orp, así como también considerar el efecto que tienen los colectores en el sistema mineral-agua.

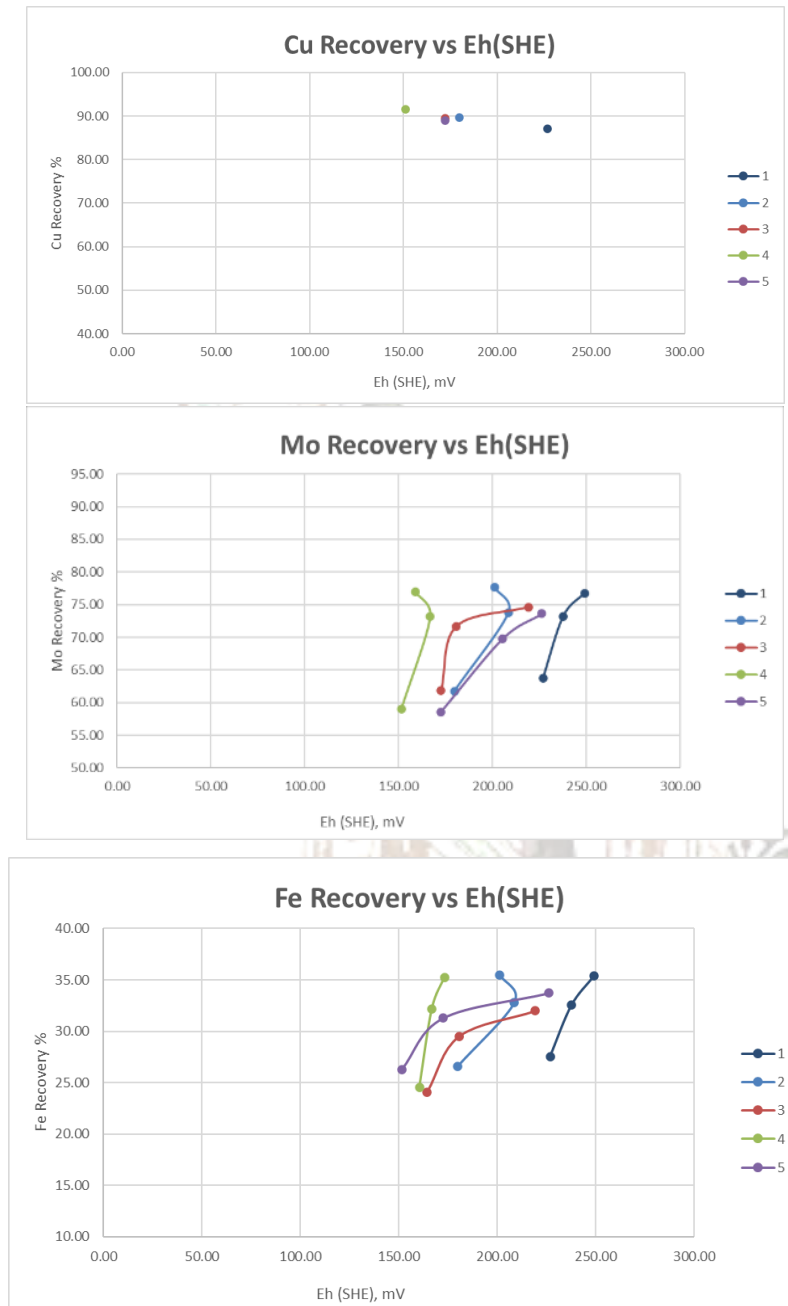


Figura 2 Efecto del ORP (SHE) en la recuperación de Cu, Mo y Fe

Se muestran los diagramas de Pourbaix en la Figura 3 donde se observa el rango de flotabilidad de calcopirita, pirita y molibdenita. Las líneas intermitentes indican una reacción reversible de solubilidad, es decir, puede oxidarse como reducirse la especie de interés dependiendo de factores tales como la temperatura y la concentración de los colectores.

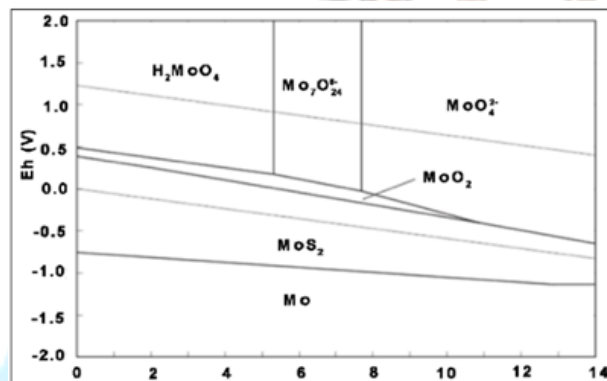
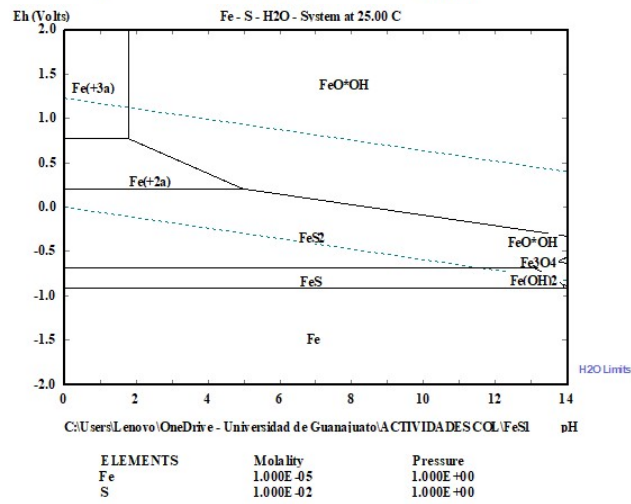
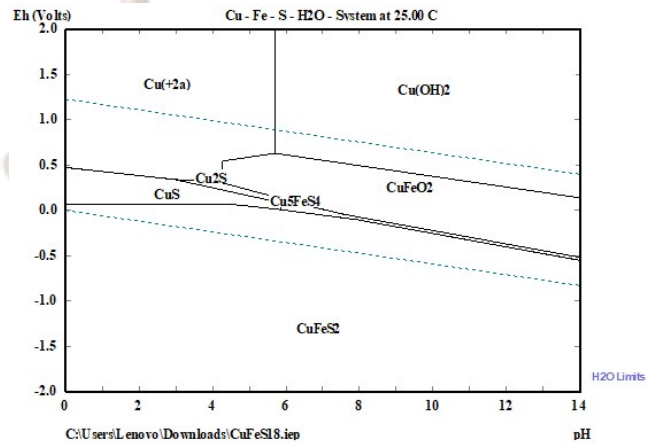


Figura 3 Diagramas Eh-pH para Cu, Mo y Fe

CONCLUSIONES

- Se pueden realizar interacciones de diversas especies en diagramas de pH/Eh para predecir las especies formadas bajo ciertas condiciones, esto es de bastante ayuda para deprimir las especies que nos afecten en la flotabilidad del mineral de interés.
- La medición de potencial de la pulpa es un parámetro electroquímico importante, debido a que se puede correlacionar con los resultados de flotación y determinar las condiciones de las regiones en que las superficies de los sulfuros tienen una flotabilidad óptima.
- Este estudio demuestra que elegir la electroquímica de pulpa de manera correcta puede mejorar la respuesta de flotación de un mineral.
- Se ha demostrado en trabajos experimentales la relevancia de las mediciones Eh-pH para describir los cambios en las propiedades electroquímicas de la pulpa durante el proceso de flotación.
- La manipulación del pH/Eh así como del conocimiento de las especies nos permite activarlas o deprimirlas de manera mas económica.

AGRADECMIENTOS

Agradezco a la empresa Moly-Cop y a Syensco por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto y por el espacio brindado para la difusión.

REFERENCIAS

Altun, N., & Güler, T. (October de 2010). Pyrite Flotation. Mugla, Turkey .

Elgillani y Fuerstenau como fue presentado en Kelly y Spottiswood, 1989, Introduction to Mineral Processing, Lamb Printers, p312.)

Kocabag, D., and Iwasaki, I. (1985) The effect of grinding media in the flotation of sulphide minerals, In A.D. Zunkel, R.S. Boorman, A.E. and R.J. Wesley (eds.)Complex Sulphides, The Metallurgical Society, pp.55-82