

Respuesta metalúrgica de fracciones finas de minerales sulfurados de cobre en un proceso combinado de flotación modificada y biolixiviación agitada*

J.P. Ibáñez*, J. Ipinza*, N. Collao** y G. Ahlborn**

Resumen

Se estudió la respuesta metalúrgica de la fracción fina, 100 % -100 # ASTM, de un mineral sulfurado de cobre de la Compañía Minera Quebrada Blanca S.A., sometido a una etapa de concentración mediante flotación en medio acuoso modificado (FEMAM®) con metanol y la posterior biolixiviación agitada de este concentrado. Al emplear un 1 % v/v de metanol se logran los mejores resultados: una recuperación metalúrgica de cobre y hierro de 88 y 43 %, respectivamente, y una recuperación en peso del 18 %. Lo cual indica una alta selectividad de este tipo de flotación para especies sulfuradas de cobre. El concentrado FEMAM® fue posteriormente sometido a una etapa de biolixiviación agitada en ausencia y presencia del medio nutriente 9 K, lográndose el 80 % de extracción de cobre a los 17 y 10 días, respectivamente. Esto permite concluir que una ruta de concentración-biolixiviación es una alternativa tecnológica apropiada para procesar la fracción fina de minerales sulfurados de cobre.

Palabras Clave

Respuesta metalúrgica. Fracciones finas de minerales de cobre. Flotación FEMAM®. Biolixiviación. Extracciones de cobre.

Metallurgical behavior of fine fractions of copper sulfide minerals in a combined process of modified flotation and agitated bioleaching

Abstract

The metallurgical behavior of fine fractions of copper sulfide minerals of Compañía Minera Quebrada Blanca S.A. was studied by concentration through flotation in aqueous media modified by alcohol followed by bioleaching of the concentrates. By using a 1 % v/v of methanol, the metallurgical recovery of copper reaches 88 %, while the iron recovery was 43 %, the weight recovery was 18%, which indicates a high selectivity. These concentrates were then bioleached with and without nutrient medium, reaching 80 % of copper recovery after 10 and 17 days, respectively. Then, it is possible to conclude that this concentration-bioleaching metallurgical process is a promising route for copper recovery from the fine fraction of sulfide minerals.

Keywords

Metallurgical behavior. Fine fractions of copper. Sulfide minerals. Alcoholic flotation. Bioleaching. Copper recovery.

* Trabajo recibido el día 18 de noviembre de 2005 y aceptado en su forma final el día 17 de agosto de 2006.

** Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Arturo Prat, Avda. Arturo Prat 2120, Iquique, Chile.

*** Superintendencia de Operaciones, Compañía Minera Quebrada Blanca S.A. Vívar 493, 2° Piso, Iquique, Chile.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia significativa de fracciones finas de mineral sulfurado de cobre de baja ley, -100 # ASTM, genera importantes problemas operacionales que afectan los procesos de aglomeración y biolixiviación y, consecuentemente, la economía del proceso global^[1]. En aglomeración se produce un incremento significativo del espesor de la costra al interior del tambor aglomerador, que incide en la capacidad, requerimiento energético y aumento de sollicitaciones mecánicas^[2]. En la biolixiviación, se observa una disminución de la extracción de cobre debido a la alteración de la percolabilidad líquida y gaseosa normal del lecho, que puede llegar a una situación crítica cuando la fracción fina de mineral contiene cantidades apreciables de material arcilloso^[3].

La práctica normal operativa, frente a esta situación, consiste en reducir el contenido de la fracción fina a un valor inferior al 12 %. La fracción retirada se puede llevar a botadero cuando su contenido de cobre es poco significativo^[2]. En caso contrario, se deben buscar alternativas para su tratamiento y la recuperación del cobre a través de la línea hidrometalúrgica normal de lixiviación, extracción por solventes y electroobtención.

(En este trabajo se empleará el término geometalúrgica para referirse a la relación existente entre el comportamiento metalúrgico del mineral que es beneficiado y las características geológicas que afectan dicho comportamiento). Se estudió la fracción fina (-100 # ASTM) de una unidad geometalúrgica rica en calcosina de Compañía Minera Quebrada Blanca S. A. (CMQBSA) que representa, aproximadamente, un 20 % de la distribución granulométrica del mineral. El contenido de cobre total en esta fracción fina era del orden de un 2,0 %. Para lo cual se debe buscar una alternativa metalúrgica que permita recuperar el cobre contenido en dicha fracción.

Debido al alto grado de liberación de la especie útil que presentan estas fracciones finas y un elevado contenido de material de ganga consumidora de reactivos, se hace necesaria una etapa de concentración orientada a reducir significativamente el volumen de ganga. La tecnología de mayor uso para estos efectos es la flotación, donde se han desarrollado importantes avances en equipamiento orientado al tratamiento de partículas finas entre otros^[4-16].

No obstante lo anterior, hay que tener presente que el concentrado obtenido por flotación podría continuar a una etapa de lixiviación^[17] o biolixiviación. En este último caso, la flotación debe cumplir los siguientes requisitos: operar a un pH lo menos básico posible, al objeto de reducir el consumo de ácido durante la biolixiviación; no hundir completamente los

sulfuros de hierro; y no emplear cantidades significativas de reactivos orgánicos (colectores y espumantes) ya que son considerados tóxicos para las poblaciones bacterianas^[18-21].

En tal sentido, se desarrolló la tecnología FEMAM®^[22] que se basa en flotar los finos en un medio acuoso modificado con metanol al pH natural de pulpa, sólo con una pequeña dosis de colector y sin espumante. Este concentrado FEMAM® se biolixivia después, utilizando las cepas de bacterias naturales del mineral de CMQBSA.

El objetivo de esta publicación es mostrar una nueva alternativa tecnológica que permite recuperar el cobre presente en las fracciones finas de minerales sulfurados de baja ley.

2. METODOLOGÍA

La fracción fina de la unidad geometalúrgica de CMQBSA fue caracterizada mediante ensayos de distribución granulométrica (serie de tamices ASTM) y análisis químicos de cobre total y soluble en ácido, mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA, GBC-908AA) a las distintas fracciones. La determinación del cobre soluble en ácido se realiza en la solución obtenida después del ataque del mineral con una solución de H₂SO₄ al 95 %. Además, se realizó una caracterización mineralógica por contenidos metálicos y no metálicos. La determinación del consumo de ácido sulfúrico se realizó mediante una prueba estándar de consumo de ácido a pH 1,8, para lo cual se empleó un sistema de pH estático (pHM-290 Radiometer). La densidad del sólido se determinó mediante el método del picnómetro. La humedad natural del sólido se determinó gravimétricamente mediante secado a 105 °C.

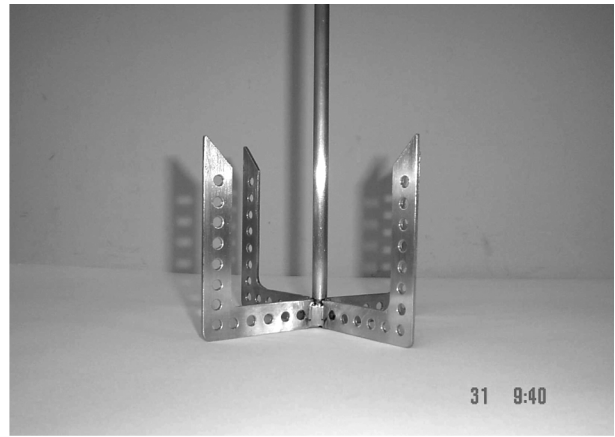
Tanto la fracción fina del mineral como del concentrado FEMAM®, fueron biolixiviados en reactores cilíndricos de acrílico de 3,5 l de capacidad, debidamente recubiertos para evitar la radiación ultravioleta, tapados para reducir la evaporación y con inyección de aire húmedo a razón de 1,5 l/min, como se muestra en la figura 1a. El porcentaje de sólidos empleado fue de 12 %. La tapa de los reactores posee perforaciones para la toma de muestra y el registro continuo de los parámetros más relevantes: potencial redox, temperatura y pH.

Para minimizar los esfuerzos cortantes se diseñó una hélice con aspas simétricas en forma de U con perforaciones circulares, como se muestra en la figura 1b. Está hélice gira a baja velocidad, 100 rpm, evitando con ello el estancamiento de los sólidos.

Como solución lixivante se empleó 2,7 l de solución refino de la planta de CMQBSA con las siguientes características: E_h= 526 mV (ENH), pH= 1,8, [Cu²⁺]=



a



b

Figura 1. Bio-reactor con humidificador (a) y hélice de agitación del bio-reactor (b).

Figure 1. Photographs of the bio-reactor with humidifier (a) and bio-reactor's mixer (b).

0,75 g/l; $[Fe]_T = 1,57$ g/l, $[Fe^{2+}] = 0,6$ g/l y $1,5 \times 10^6$ bact/ml. Las bacterias en la solución refino fueron identificadas como *Acidithiobacillus Ferrooxidans* y *Thiooxidans*. Todas las pruebas se realizan a 25 ± 2 °C. Para la biolixiviación del concentrado FEMAM®, adicionalmente se utilizó el medio nutriente 9 K [23], que fue reformulado descontando el contenido de ion ferroso de la solución refino.

Se tomaron muestras de solución, de 5 ml, después de 5 min de sedimentación de los sólidos en el bio-reactor, a los tiempos preestablecidos. Después, fueron filtradas con filtro de membrana de diámetro de poro de $0,2 \mu m$, se diluyeron a 25 ml con agua destilada acidificada y, finalmente, fueron sometidas a análisis químicos mediante EAA. El recuento bacteriano se realizó al final de cada experimento con un micros-

copio de epi-fluorescencia (Carl Zeiss AXLB-FS) con tinción de naranja de acridina usando 1 ml de solución filtrada con papel filtro Whatman n° 42 acoplado a un sistema de vacío.

La flotación del mineral fino se realizó en una celda Agitair L-200 de 1,25 l de capacidad operando a 1.000 rpm, con 5 min de acondicionamiento de reactivos y 10 min de flotación. Para la flotación FEMAM® se utilizó metanol (95 % de pureza) y el colector SF-323 con una dosificación de 30 g/t; no se ajustó pH, sino que se usa el natural de la pulpa (pH=6,8). El contenido de sólidos de la pulpa fue de 25 %. El concentrado y la cola fueron lavados con agua destilada y sometidos a un ataque químico con HNO_3 en caliente. Posteriormente, las soluciones se analizaron por Cu y Fe mediante EAA.

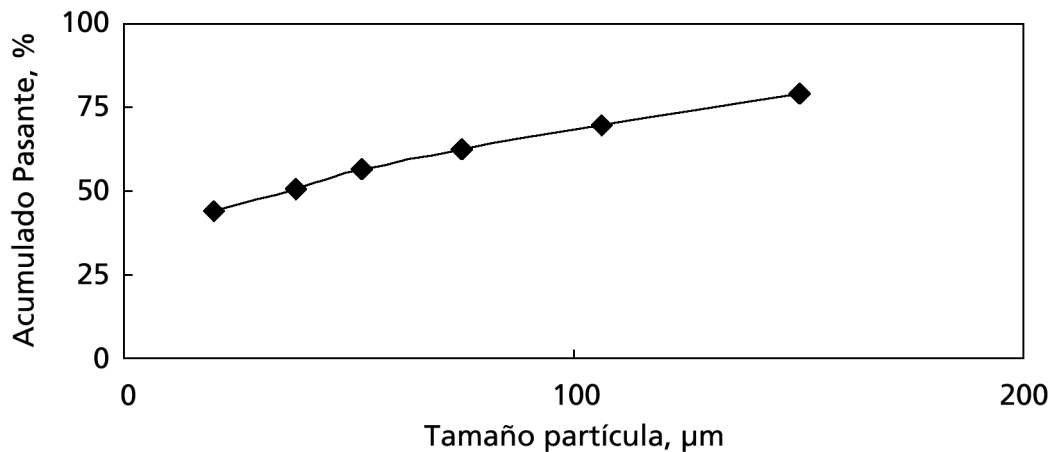


Figura 2. Distribución granulométrica de la fracción fina del mineral estudiado.

Figure 2. Granulometric distribution of the fine fraction of the studied mineral.

Tabla I. Resumen de la mineralización metálica y no metálica de la fracción fina de la unidad geometalúrgica bajo estudio

Table I. Summary of the metallic and no-metallic mineralization of the fine fraction of the studied geometalurgical unit

Minerales metálicos	Composición % peso	Minerales no metálicos	Composición % peso
Menas de Cu:		Tectosilicatos:	
Calcopirita	0,16	Cuarzo	51,35
Calcosina	1,48	Ortoclasa	3,09
Digenita	0,19	Plagioclasa	2,71
Covelina	0,10	Filosilicatos:	
Ganga:		Arcillas	6,21
Pirita	83,03	Sericita	36,64

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La densidad absoluta del mineral bajo estudio fue de 2,7 g/cm³; el consumo de ácido se determinó en, aproximadamente, 18 kg H₂SO₄/t mineral, con una humedad natural de 1,0 %.

La figura 2 muestra la distribución granulométrica de la fracción fina de mineral, donde el 50 % de éste tiene un tamaño de partícula del orden de 36 µm. Esto indicaría la viabilidad de la flotación de este mineral sin necesidad de molienda previa. Además, existiría una alta probabilidad de una total liberación de la calcosina, especie predominante según el análisis mineralógico que se indica en la tabla I.

La tabla I resume en forma comparativa la mineralización metálica y no metálica del mineral estudiado. El análisis mineralógico indicó que la calcosina es el mineral de cobre más abundante (1,48 %).

Debido al alto contenido de cobre encontrado en esta fracción, no es posible su eliminación, es decir, se

hace necesario encontrar un procedimiento metalúrgico que permita recuperar los sulfuros de cobre asociados a ella.

La mineralización cuprífera está compuesta, mayoritariamente, por sulfuros de cobre, entre los que predomina ampliamente la calcosina (Cu₂S) sobre otros sulfuros más escasos pero de frecuente presencia, como la calcopirita (CuFeS₂), digenita (Cu₉S₅), y covelina (CuS), todas ellas, con una elevada hidrofobicidad natural.

Las asociaciones no metálicas, se han agrupado en tectosilicatos y filosilicatos, para evaluar su influencia sobre la flotación FEMAM® y biolixiviación. La tabla I muestra que el mineral contiene más tectosilicatos que filosilicatos, El principal componente del grupo de los tectosilicatos es el cuarzo, contabilizándose un 51,35 %. En el grupo de los filosilicatos predomina la sericita con un 36,64 %. No obstante el carácter de intercambiador catiónico asociado a esta última especie, no se observa una influencia importante en la retención de

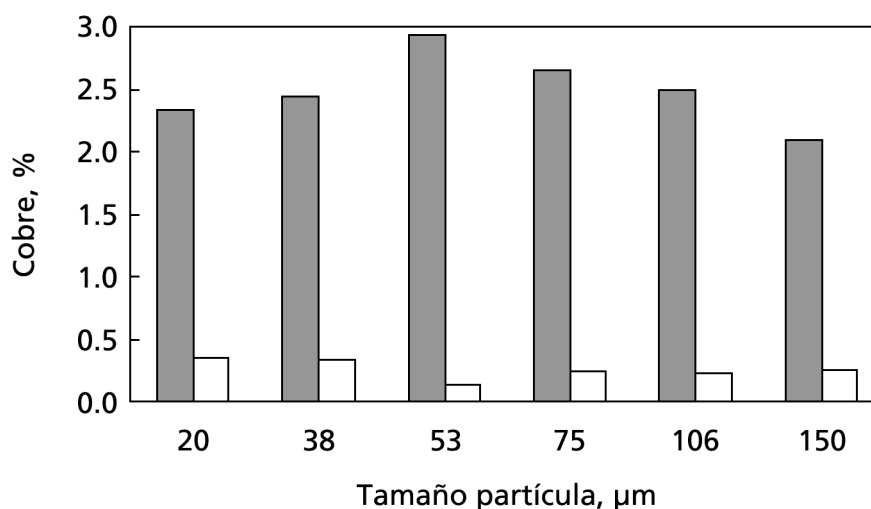


Figura 3. Análisis químico por tamaño de partículas. (Barra llena) representa cobre total; (Barra abierta) corresponde a cobre soluble en ácido.

Figure 3. Chemical analysis by particle size solid bar stands for total copper, open bar corresponds to copper soluble in acid.

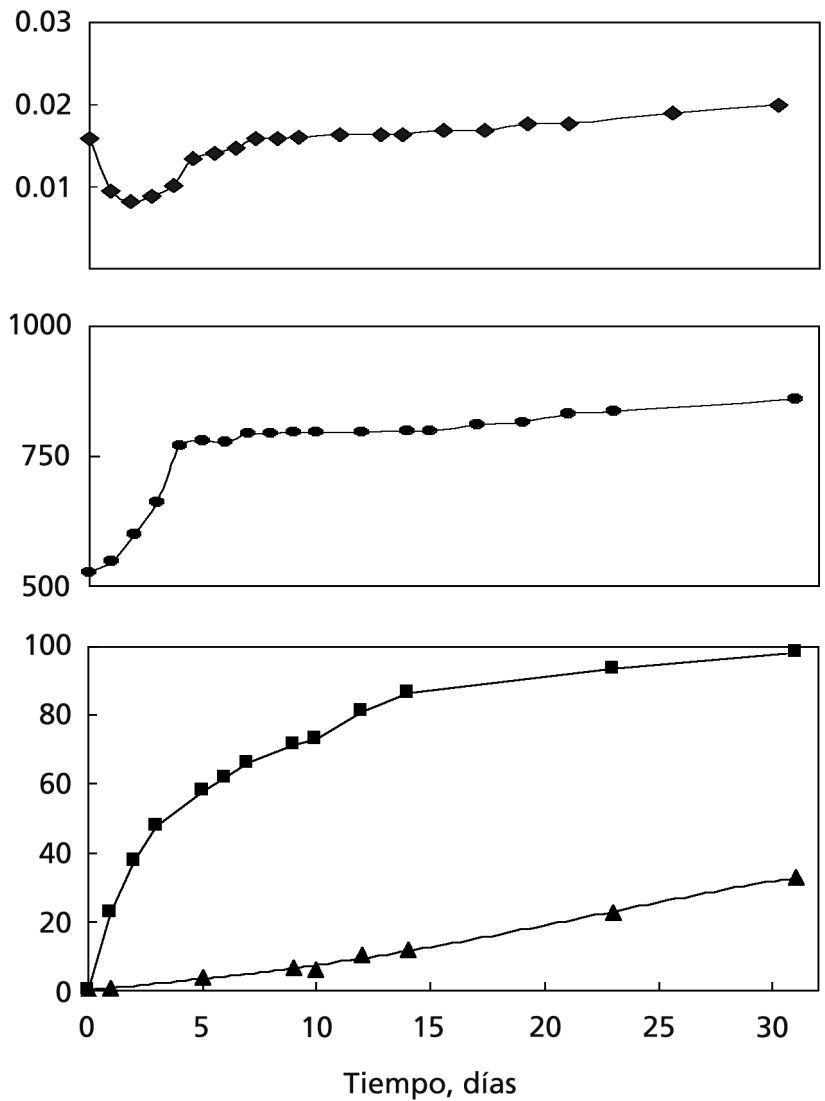


Figura 4. Variación de la concentración de protones (a). Evolución del potencial redox de la solución, gráfico (b). Extracción de cobre (■) y hierro (▲) en la fracción fina del mineral en función del tiempo de biolixiviación, gráfico (c).

Figure 4. Protons concentration in solution (a). Solution's redox potential evolution, (b). Copper (■) and iron (▲) extraction from the fine mineral fraction as a function of bioleaching time (c).

cobre durante la lixiviación. La menor abundancia de los tectosilicatos en este mineral, minimizan las pérdidas de metanol por adsorción, debido al carácter higroscópico de las especies que la componen.

La figura 3 muestra el contenido de cobre total y cobre soluble en ácido en función del tamaño de partícula del mineral. Esta figura muestra una distribución del tipo normal para el cobre total, en tanto que el cobre soluble, con una distribución más homogénea, es de menor predominancia (inferior a un 0,5 %). Dado que la especie mineralógica predominante es la calcosina (Tabla I) y el bajo contenido de cobre soluble, es posible realizar la concentración de estos sul-

furos y su posterior biolixiviación o bien biolixiviar, directamente, este mineral.

La fracción fina se sometió a una biolixiviación con agitación a pH 1,8, cuyos resultados se muestran en la figura 4. La gráfica (a) de esta figura muestra la evolución dinámica de la concentración de protones de la solución, la gráfica (b) indica la evolución dinámica del potencial redox de la solución, en tanto que la gráfica (c) muestra la extracción de cobre y hierro. La curva de extracción de cobre muestra un incremento con el tiempo. Adicionalmente, la forma de esta curva no permite discernir cuando termina la lixiviación de la calcosina y se inicia la lixiviación de la covelina. Sin embargo, la gráfica (a) evidencia un consumo ini-

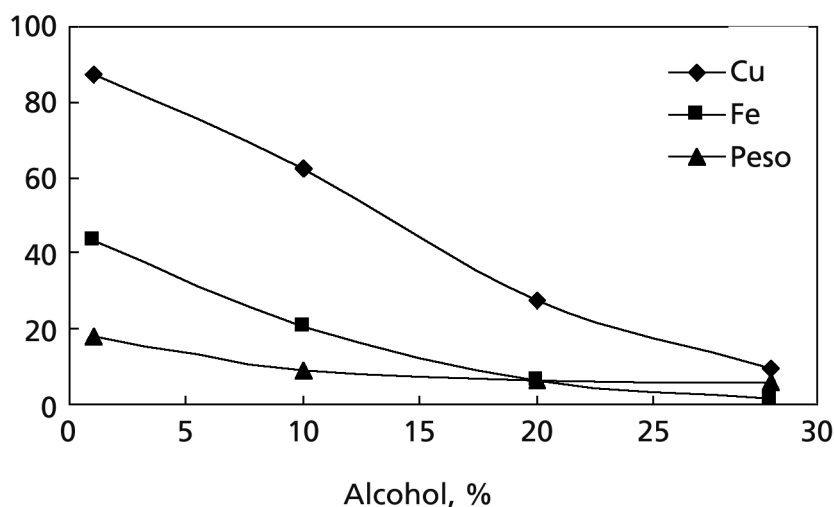


Figura 5. Recuperación por flotación FEMAM® en función de la dosificación de alcohol.

Figure 5. FEMAM® behavior as a function of the alcohol content.

cial de protones asociado a la disolución de la fracción de cobre soluble en ácido (primeros 2 días del experimento), seguido de un incremento de la concentración de protones en la solución, la cual ocurre junto con un aumento significativo del potencial redox de la misma (gráfica (b)) hasta el cuarto día de la lixiviación. Este comportamiento del potencial redox se ha asociado a la oxidación del ión Fe^{2+} , lo cual se relaciona con la acción bacteriana. Por tanto, es posible presumir que, en este periodo, prevalece la disolución de la calcosina y según muestra la gráfica (c) de la pirita. A partir del quinto día se observa una significativa disminución de los incrementos asociados a la concentración de protones, potencial redox y extracción de cobre, lo que está asociado a la acción bacteriana sobre la covelina. Para alcanzar un 80 % de extracción de cobre se requieren, aproximadamente, 11 días, con una disolución de la pirita inferior al 5 %.

A pesar de los buenos resultados cinéticos de la biolixiviación del mineral fino, se debe considerar que la ganga asociada (metálica y no metálica) incide significativamente en la economía del proceso, tanto por el consumo de reactivos como también por el volumen del reactor requerido. En tal sentido, considerando que las especies de cobre sulfurado están altamente liberadas (Fig. 2 y Tabla I), se evaluó la concentración por flotación como una técnica para separar el cobre de la ganga arcillosa junto con una biolixiviación del concentrado de cobre producido.

La técnica de flotación a emplear debe reunir ciertas condiciones: baja alcalinidad para reducir el consumo de ácido en la biolixiviación y no hundir completamente la pirita, minimización de la presencia de reactivos orgánicos (tóxicos para el sistema bacteria-

no) y minimización del consumo de reactivos para la economía global del proceso. Con base en estos requerimientos se definió una técnica de flotación alternativa: Flotación En Medio Acuoso Modificado (FEMAM®). Esta nueva técnica está orientada al hundimiento de componentes arcillosos higroscópicos y liofílicos mediante la modificación de la tensión superficial del medio acuoso. Debido a la alta liberación del mineral sulfurado y con la finalidad de favorecer el enriquecimiento del concentrado, se emplean condiciones asociadas a una etapa de flotación limpieza.

Los resultados de la concentración FEMAM® se resumen en la figura 5, recuperación en función del contenido de metanol empleado. Dado que se ha estudiado^[24] una disminución de las recuperaciones de sulfuros de cobre para concentraciones de metanol inferior a 1 %, se decidió éste valor como límite inferior del estudio.

Esta figura deja en evidencia que con 1 % v/v de alcohol se logra una significativa recuperación metalúrgica de cobre, del orden de un 88 %, con una alta selectividad, reflejada en una recuperación en peso del orden de un 18 %. Es necesario indicar que la flotación convencional (razón colectores SF-113/SF-114 de 1/1, 50 g/t, y espumante DF-250, 5 g/t) permitió una recuperación metalúrgica del 82 % y una recuperación en peso del 41 %. Esto, muestra la importante selectividad que se logra con la concentración FEMAM® en comparación con la flotación convencional, lo que resulta altamente relevante al considerar una etapa posterior de biolixiviación. Esta selectividad también ha sido estudiada por Alvarez y Castro^[24] para calcopirita y otros sulfuros de cobre.

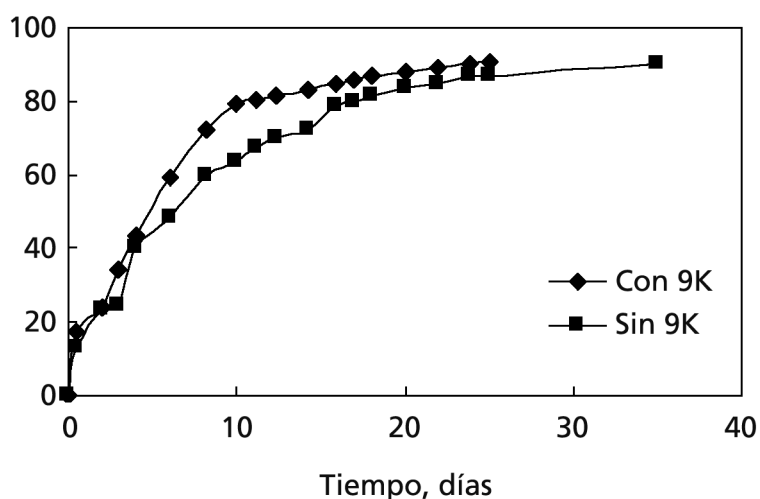


Figura 6. Cinética de la extracción de cobre en el concentrado FEMAM® para sistema con y sin medio nutriente 9 K.

Figure 6. Kinetics of copper extraction from FEMAM® concentrates with and without 9 K nutrient medium.

A pesar de que el concentrado FEMAM® resulta atractivo para su tratamiento en una fundición, considerando que el concepto básico es proponer una alternativa al proceso hidrometalúrgico de CMQBSA, se evaluó la biolixiviación con agitación del concentrado FEMAM®.

La figura 6 muestra los resultados cinéticos de la biolixiviación agitada del concentrado FEMAM® en presencia y ausencia del medio nutriente 9 K reformulado. Se observa que un 80 % de extracción de cobre se alcanza a los 10 y 17 d, con y sin nutrientes, respectivamente. La biolixiviación con agitación del concentrado FEMAM® se traduce en un menor consumo de ácido por la menor cantidad de ganga reactiva asociada, la cual no debe superar el 15 % en peso del mineral tratado.

Resulta evidente, además, la positiva influencia de los nutrientes en el metabolismo bacteriano, reflejado en una disminución aproximada de 41 %, en el tiempo requerido para alcanzar un 80 % de extracción de cobre. Esta conducta refleja una pérdida significativa de los nutrientes contenidos en la ganga metálica y no metálica, que pasan a formar parte de la cola de la concentración FEMAM®.

A la luz de los resultados obtenidos, se puede indicar la factibilidad técnica de un proceso combinado de concentración y biolixiviación para las fracciones finas de minerales sulfurados de cobre. El proceso de concentración, sin embargo, debe considerar una serie de factores que inciden posteriormente en la biolixiviación. La técnica FEMAM®, desarrollada por los autores, permite responder a estos requerimientos.

En consecuencia, la combinación FEMAM®-biolixiviación representa una alternativa tecnológica para el procesamiento de fracciones finas de minerales sulfurados de cobre.

4. CONCLUSIONES

Más del 80 % del cobre presente en la fracción fina del mineral estudiado se puede recuperar en 11 d, mediante un proceso de biolixiviación en reactores agitados.

La fracción fina puede ser concentrada, selectivamente, mediante la flotación FEMAM®, con un 1 % v/v de metanol se logró una recuperación metalúrgica de cobre de 88 % y una recuperación en peso de 18 %.

El 80 % del cobre presente en el concentrado FEMAM® se recupera en 10 d de biolixiviación con agitación en presencia de medio nutriente 9 K reformulado.

La positiva respuesta del mineral fino estudiado permite establecer la potencialidad de un procesamiento metalúrgico alternativo basado en la biolixiviación, en reactores agitados, de los concentrados de la flotación FEMAM®.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Compañía Minera Quebrada Blanca S.A. por el financiamiento de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] M. MORALES AND G. JERGENSEN, *IIMCH Short Course*, Antofagasta, Chile, 1999, pp.106-118.
- [2] M. MORALES, *Curso del IIMCH*, Antofagasta, Chile, 1999, pp. 96-104.
- [3] J. IPINZA, J.P. IBÁÑEZ Y COL., *Proc. Congreso Internacional de Minería, Metalurgia y Materiales*, Iquique, Chile, 2004, J.P. Ibáñez et al.

- (Eds.), Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile, pp. 246-260.
- [4] J. ALVAREZ Y B. YARAR, *Proc. of the 116th AI-ME Annual Meeting*, Denver CO, EE.UU., 1987. pp. 241-253.
- [5] D. FINCH, Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Canada, 1981.
- [6] J. KAOMA Y B. YARAR, *Proc. 4th Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum*. Ed. By Barry M. and Mitchell P, Golden, Denver, CO, EE.UU., 1982, pp. 416-427.
- [7] O. OZCAN, *Int. J. Miner. Process.* 34 (1992) 149-164.
- [8] B. YARAR Y J. KAOMA, *Proc. 112th SME/AIME Annual Meeting*, Atlanta, Georgia, Ee. UU., 1983, pp. 632-641.
- [9] T. HIRAJIMA, A. BISSOMBOLO, K. SASAKI ET AL., *Int. J. Miner. Process* 77 (2005) 187-198.
- [10] M.N CHANDRAPRABHA, K.A. NATARAJAN Y P. SOMASUNDARAN, *Int. J. Miner. Process.* 75 (2005) 113-122.
- [11] F. CAPPONI, M. SARTORI, M.L. SOUZA Y J. RUBIO, *Int. J. Miner. Process.* 79 (2006) 167-173.
- [12] N.W. JOHNSON, *Miner. Eng.* 19 (2006) 666-674.
- [13] A.V. NGUYEN, P. GEORGE Y G.J. JAMESON, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2.494-2.509.
- [14] T. CHERNET, M. WIIK, H. LEHTO, J. REINIKAINEN Y J. VOURI, *Miner. Eng.* 19 (2006) 372-375
- [15] L. CHACÓN, F. RUIZ Y R. ZAPICO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 390-394.
- [16] J.J. YÁÑEZ TRASLAVIÑA, M.A. VARGAS ÁVILA, I.H. GRACÍA PÁEZ Y J.E. PEDRAZA ROSAS, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 116-125.
- [17] O. HERREROS, N. BERNAL, R. QUIROZ, G. FUENTES Y J. VIÑALS, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 384-392.
- [18] E. LLORENTE, J. MARTÍNEZ Y COL. *Minería Química*, Instituto Tecnológico Geominero de España, ISBN 84-7840-082-6, 1991, pp. 516-524.
- [19] G. HANSFORD Y T. VARGAS, *Hydrometallurgy* 59 (2001) 135-145.
- [20] Y. RODRÍGUEZ, A. BALLESTER ET AL., *Hydrometallurgy* 71 (2003) 47-56.
- [21] M. BOON, Ph.D. Thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1996.
- [22] J. IPINZA Y J.P. IBÁÑEZ, *Informe Final Cía. Minera Blanca*, Iquique, Chile, 2004.
- [23] M.P. SILVERMAN Y D.G. LUNDGREN, *J Bacteriology* 77 (1959) 642-651.
- [24] J. ALVAREZ AND S.H. CASTRO, *Proc. XIX Int. Miner. Process. Cong.*, Vol. 3, San Francisco, EE.UU., 1995, pp. 267-273.