

Estudio de la flotabilidad de pirita aurífera proveniente de desechos de procesos venezolanos de cianuración^(*)

C. di Yorio*, B. Calles*, Y. Peña*, F. García-Carcedo**, J.N. Ayala**, N. Cornejo**,
A. Hernández** y N. Munroe***

Resumen La recuperación de oro a partir de desechos de procesos metalúrgicos de cianuración ha sido objeto de estudio frecuentemente. En el presente trabajo, se estudia la flotabilidad de la pirita aurífera mediante el uso de la flotación en columna, tomando en consideración su granulometría, extremadamente fina, y la presencia de cianuro residual del propio proceso de cianuración. A la vista de los resultados preliminares, se decidió estudiar tres variables: pH, dosis de reactivo (Aero promoter 407) y tiempo de acondicionamiento. El pH se varió entre 4,5 y 6,0; la dosis de reactivo entre 33,3 y 133,3 g/t y el tiempo de acondicionamiento entre 1 y 5 min; todas las demás condiciones se mantuvieron fijas. Se analizó el contenido de azufre para todos los concentrados obtenidos en los ensayos de flotación. Se determinó que el pH de la pulpa y la interferencia iónica sobre la adsorción del colector en la superficie del mineral ejercen una notable influencia sobre la recuperación y la calidad de los concentrados. Los mejores resultados se obtuvieron a condiciones de pH 4,5 y 5,0, con 1 y 3 min de acondicionamiento, respectivamente. La cantidad de reactivo más satisfactoria fue 66,6 g por tonelada de desechos de procesos de cianuración

Palabras clave Flotación en columna. Pirita aurífera.

Study of the flotability of auriferous pyrites contained in venezuelan by-products from cyaniding processes

Abstract Gold recovery from by-products of metallurgical cyaniding processes has been frequently subject of study. This work studies the flotability of auriferous pyrite by means of column flotation, taking into consideration its extremely fine size and the presence of residual cyanide. From preliminary results it was decided to study three variables: pH; Aero promoter 407 concentration; and conditioning time. The pH was varied between 4.5 and 6.0; the reagent dose between 33.3 and 133.3 g/t; and the conditioning time between 1 and 5 min. All the other conditions were kept constant. Sulphur content was analysed for all the concentrates obtained in the flotation tests. It was determined that the pH of the pulp and the ion interference on the adsorption of the collector on the surface of the ore exert a notable influence on both the recovery and the quality of the concentrates. The best results were obtained in conditions of pH 4.5 and 5.0, with 1 and 3 min of conditioning time, respectively; the most effective amount of reagent was 66.6 g per ton of cyaniding solid waste.

Keywords Column flotation. Auriferous pyrite.

1. INTRODUCCIÓN

Con el paso de los años, se han acumulado importantes reservas de desechos provenientes de procesos metalúrgicos de cianuración con contenidos apreciables de oro. Las necesidades ambientales y

económicas del tratamiento de estos desechos han conducido al desarrollo o adaptación de distintos métodos de recuperación. Una de las técnicas, ampliamente usada en la extracción y concentración del oro a partir de la pirita, es la flotación, siendo sus resultados satisfactorios, aún tomando

(*) Trabajo recibido el día 20 de marzo de 2002 y aceptado en su forma final el día 13 de octubre de 2003.

(*) Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Centro de Investigación y Desarrollo de Metalurgia Extractiva de la UCV (CIDEMEX-UCV) Caracas, Venezuela.

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) Madrid, España.

(***) Universidad Internacional de Florida (FIU) Miami, EEUU.

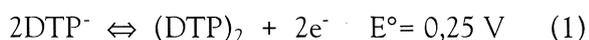
en consideración una granulometría muy fina (menor de 75 μ) y leyes bajas (menores de 1 g/t) [1-4].

La flotación puede ser un proceso selectivo, aplicable a minerales con molienda fina y baja ley, en el que se aprovecha la diferente capacidad de estos para ser mojados o no por el agua, mediante la acción de colectores [5 y 6].

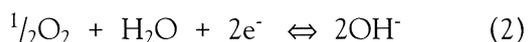
En el caso del oro, resulta interesante el empleo de técnicas de beneficio como, por ejemplo, la columna de flotación para el tratamiento de pirita aurífera extremadamente fina para, luego, procesar metalúrgicamente el concentrado obtenido con el fin de conseguir la extracción final del oro. Otro aspecto, relevante en los últimos años, ha sido el estudio de la química de la flotación y el desarrollo de nuevos reactivos químicos utilizados en este proceso, siendo de particular importancia, en el caso de los sulfuros simples y complejos, el uso de colectores como xantatos y ditiofosfatos. En la figura 1(a) se muestra la estructura química del ditiofosfato DTP⁻.

Hay diversos mecanismos que tratan de explicar la adsorción de colectores como los dixantógenos y ditiofosfatos sobre la superficie de la pirita. El más aceptado de ellos indica que, sobre la superficie de la pirita y en presencia de un ditiofosfato, ocurren dos reacciones electroquímicas independientes:

a) la semirreacción de oxidación:



b) la semirreacción de reducción del oxígeno:



El ditiofosfatógeno (DTP₂), cuya estructura se muestra en la figura 1(b), se forma en la superficie de la pirita y provoca la hidrofobicidad del mineral.

La reacción (2) se favorece a un potencial de 0,25 voltios y a un pH menor de 6, en disoluciones acuosas. Esta reacción ocurre en la superficie de la pirita, donde existen los electrones necesarios para la oxidación-reducción. Por tanto, el primer paso para que se forme el ditiofosfatógeno es que exista atracción electrostática entre el ditiofosfato y la superficie.

Como el colector usado es aniónico, se debe garantizar un rango de pH en el que el potencial, ϕ , de la superficie, sea positivo. Esta condición se alcanza en rangos de pH entre 4 y 6 [5].

Otra de las variables que influyen en la flotación de sulfuros metálicos es la interferencia iónica

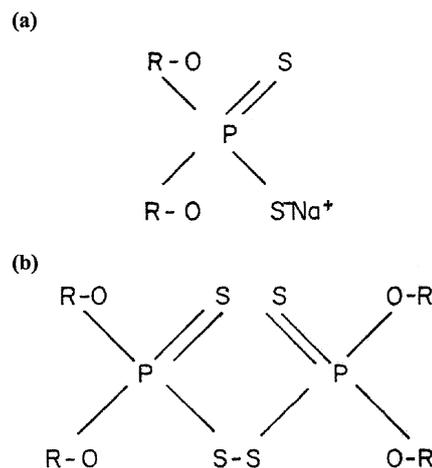


Figura 1. Estructura química del: (a) ditiofosfato sódico (DTP); (b) ditiofosfatógeno.

Figure 1. Chemical structure of: (a) sodium dithiophosphate (DTP); (b) dithiophatogen.

ocasionada por la cantidad y diversidad de iones presentes. Bajo las mismas condiciones químicas y de pH iniciales, la dosis de colector juega un papel importante en la concentración crítica de micelas (CCM), que representa la cantidad de reactivo a la cual se cubre, totalmente, la superficie del mineral. Al superar este valor, agregando más colector, ocurre la micelización. Este fenómeno se visualiza en la figura 2, tomada de Gaudin y Fuerstenau [5].

Esta interferencia, ocurre cuando el medio ofrece resistencia a la migración del colector hacia la superficie de la pirita y es proporcional a la cantidad y tipo de iones presentes en el medio. Para contrarrestar la interferencia iónica del medio es necesario variar la cantidad de reactivo, el tiempo de acondicionamiento y el pH de la pulpa, entre otros factores.

Por otro lado, uno de los efectos que interfieren en la adsorción de los colectores es la presencia de otros iones en la disolución, tales como los aniones cianuro provenientes del procesamiento de las menas de oro, los cuales pueden provocar reacciones secundarias que afectan la adsorción del ditiofosfato.

Prestidge, Ralson y Smart [10] estudiaron la competencia existente entre la adsorción del cianuro y del xantato en la interfase de la superficie pirita/disolución, de acuerdo con la siguiente reacción:



Leja [8] propuso que, en presencia del cianuro, el ion dixantógeno preadsorbido sobre la pirita es desadsorbido de acuerdo con la reacción siguiente:

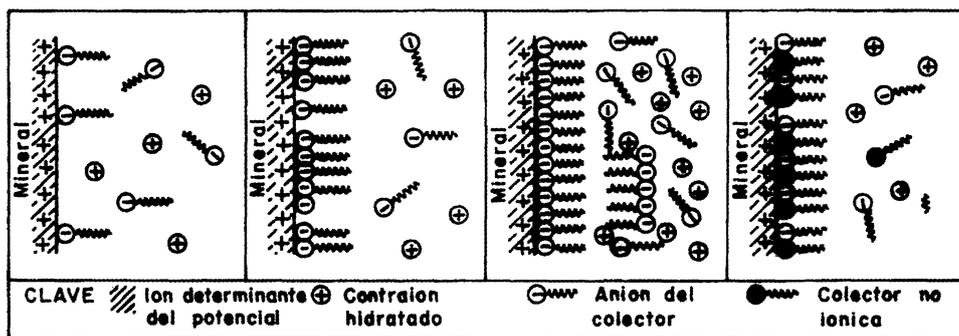
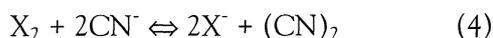


Figura 2. Interfase mineral-disolución en presencia de un colector aniónico.

Figure 2. Ore-solution interphase in the presence of an anionic collector.



Igualmente, Elgillani y Fuerstenau^[7], Óseo-Asare^[9] y Wang^[11] sugirieron que complejos insolubles de cianuros, como el $Fe_3CN_6(S)$ y $Fe_4[Fe(CN)_6]_3(S)$, tenían una mayor estabilidad termodinámica que el $[Fe(CN)_6]^{+3}$.

Por tanto, al estar en presencia de un medio con mucha interferencia iónica, la reacción del colector puede verse afectada por el tiempo necesario para que éste alcance, primero, la superficie de la pirita y, luego, se forme completamente el ditiofosfatógeno.

La agitación de la pulpa afecta igualmente el proceso de adsorción del colector. A bajas revoluciones por minuto (normalmente menores a 900) se requiere de tiempos mayores de difusión del colector hacia la superficie de la pirita, en tanto que, a mayor agitación puede ocurrir la desorción del reactivo, ocasionando, por consiguiente, una disminución de la hidrofobicidad.

Con el presente estudio se ha tratado de mejorar la flotación en columna de residuos conteniendo pirita. Los parámetros que se estudiaron fueron: la dosis de colector, el tiempo de acondicionamiento y el pH de la pulpa.

Los objetivos pueden ser modestos pero tienen una gran importancia tecnológica ya que la pirita flotada puede ser reciclada al proceso de cianuración, previa remolienda. Se trata de establecer un posible mecanismo de interacción de un colector base ditiofosfato sobre las partículas sulfuradas.

Los resultados que se pretenden obtener son de importancia aunque las mejoras en la separación de los minerales sulfurados sean mínimas. El contenido de sulfuros (pirita) en los concentrados de flotación fue, aproximadamente, tres veces superior al contenido de pirita en el residuo antes del tratamiento.

El oro presente en los minerales sulfurados, frecuentemente, es inaccesible a los procesos de cianuración. El tratamiento metalúrgico de los concentrados de flotación podría hacer accesible el oro al ataque de cianuro con oxígeno.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 3 se muestra el procedimiento general utilizado para el presente trabajo. Al material, una vez seco y caracterizado, se le añaden los reactivos, se forma la pulpa (con un contenido de sólidos, de un 10 %) y se mide el pH inicial. Una vez que se realiza el acondicionamiento de los reactivos, se procede a realizar la flotación en una columna de 2 m de altura y 20 cm de diámetro con un volumen, aproximado, de 6 l. La columna de flotación es apropiada para recuperar minerales de granulometría fina con burbujas, también, de pequeño tamaño.

De la misma, se obtiene un concentrado y una cola de flotación; ambos productos se filtran, secan, pesan y analizan en cuanto al contenido de azufre, utilizando un equipo LECO.

Los ensayos de flotación se llevaron a cabo, a tres valores distintos del tiempo de acondicionamiento, pH de la pulpa y dosis de colector. En la tabla I se muestran las condiciones de trabajo escogidas.

En total se realizaron 54 experimentos incluyendo los duplicados para cada variable de trabajo seleccionada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la muestra

En la tabla II se muestran los resultados obtenidos para el análisis del mineral, utilizando fluorescencia de rayos X. Se observan, como elementos

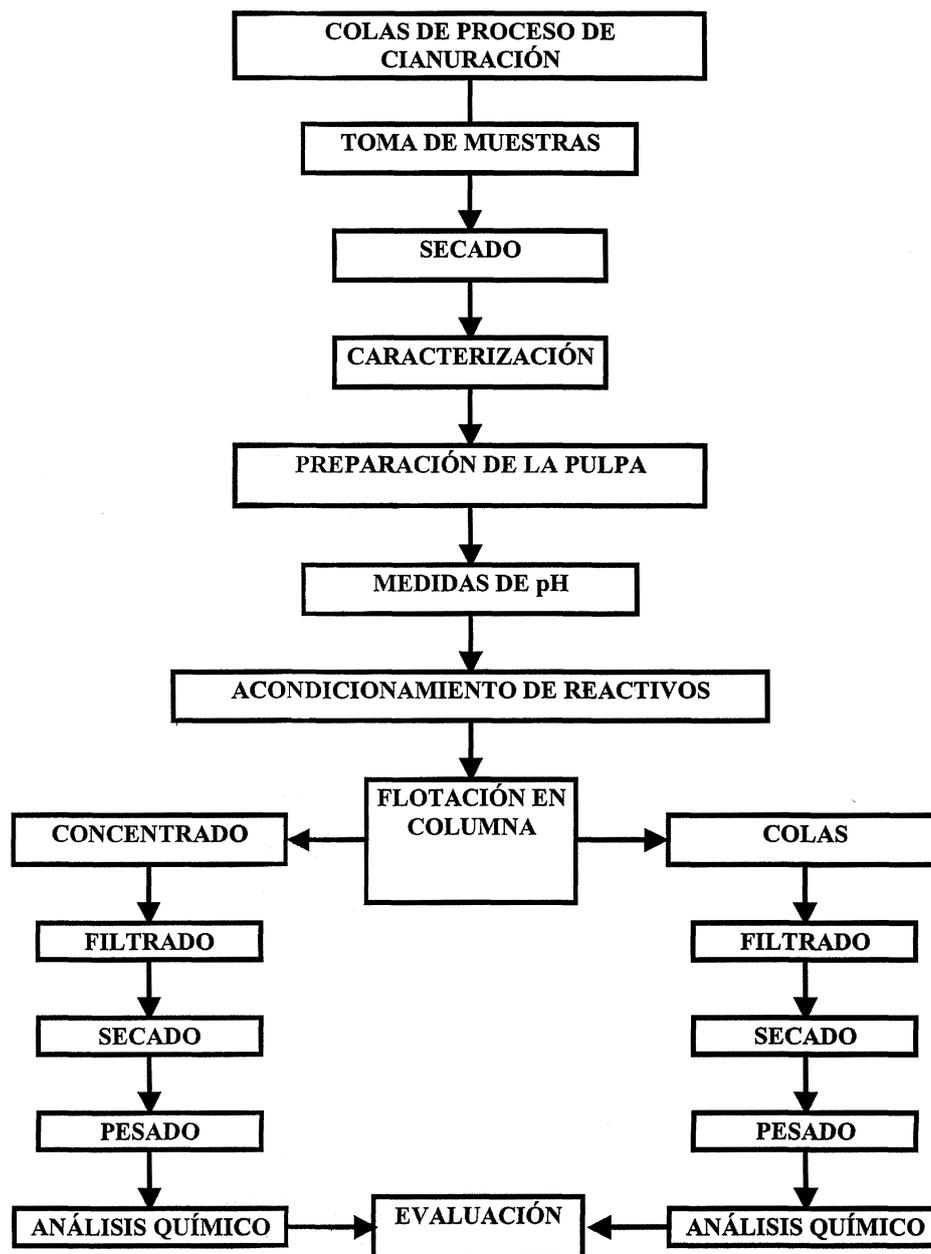


Figura 3. Procedimiento experimental.

Figure 3. Experimental procedure.

mayoritarios, silicio, aluminio, calcio y magnesio. En el rango de ppm se encuentran cinc y vanadio, como mayoritarios, entre otros. Estos resultados analíticos se contrastaron por absorción atómica. El porcentaje inicial, total, de pirita en la muestra cabeza fue 3,49.

En la figura 4 se representa la distribución granulométrica de la muestra en estudio, mostrando que, más del 80 % de sólido tenía un tamaño menor de 38 μm .

La superficie específica se midió con un equipo BET, resultando un valor de área superficial espe-

cífica de 2,57 m^2/g . La densidad se determinó empleando un picnómetro, y fue de 4,61 g/cm^3 .

El análisis de difracción de rayos X de la muestra reveló que las fases más abundantes eran: SiO_2 ; $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})\text{Cl}_8$; $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ y $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3(\text{O}_8)$, y pirita, como una de las menos abundante.

3.2. Análisis de los ensayos de flotación

En la figura 5 se muestran los resultados de las flotaciones obtenidas utilizando 33,3 g/t de colector

Tabla I. Variables para los tres niveles de flotación

Table I. Variables for the three levels of flotation

Variable	Nivel		
	I	II	III
pH	4,5	5,0	6,0
Tiempo de acondicionamiento, min	1	3	5
Dosis de colector, g/t*	33,3	66,6	133,3

* g/t: gramos por tonelada de desechos del proceso de cianuración.

Tabla II. Análisis de una muestra de desechos de procesos de cianuración por fluorescencia de rayos X

Table II. X-ray fluorescence of the cyaniding solid waste

Elemento	Peso, %	Elemento	Peso, ppm
Na	1,9	V	378
Mg	2,8	Co	155
Al	7,3	Cu	157
Si	20,7	Zn	414
Ca	7,0	As	94
Fe	1,9	Sr	102
S	1,3	Ba	142
K	1,0	Hf	368
Ti	0,7	La	88
Mn	0,2		
P	0,1		
Carbono*	3,5		

* El análisis de la materia carbonosa se realizó con un equipo LECO

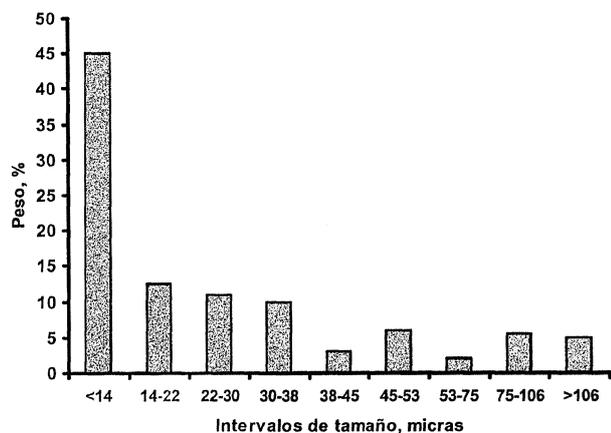


Figura 4. Análisis granulométrico de la muestra de estudio.

Figure 4. Granulometric analysis of the sample.

para diferentes valores de pH y tiempos de acondicionamiento.

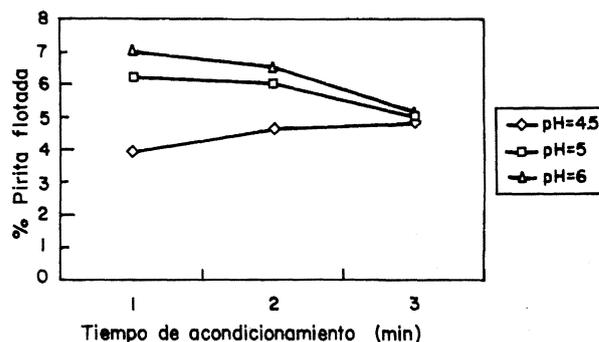


Figura 5. Flotación de pirita para diferentes tiempos de acondicionamiento y pH, con una dosis fija de DTP, igual a 33,3 g/t.

Figure 5. Pyrite flotation for different conditioning times and pH in the presence of a DTP concentration of 33.3 g/t.

En la misma, se observa que, para un pH de 4,5, el tiempo de acondicionamiento no fue suficiente para que tuviera lugar la difusión y la reacción del ditiofosfato con la superficie de la pirita, como consecuencia de la alta interferencia de protones H^+ en el sistema mineral/disolución. Al aumentar el pH a valores de 5 y 6, disminuyó la interferencia iónica y el colector logró difundirse hacia la doble capa eléctrica, teniendo lugar la reacción con la pirita. Sin embargo, mayores tiempos de acondicionamiento provocaron el mecanismo inverso de desorción del ditiofosfatógeno, una vez formado sobre la superficie de la pirita.

En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos al preparar las disoluciones con una dosis de 66,6 g/t de colector, para diferentes valores de pH y tiempo de acondicionamiento. Para dosis superiores a 66,6 g/t de colector y un pH de 4,5, la interferencia iónica es dominante sobre la difusión

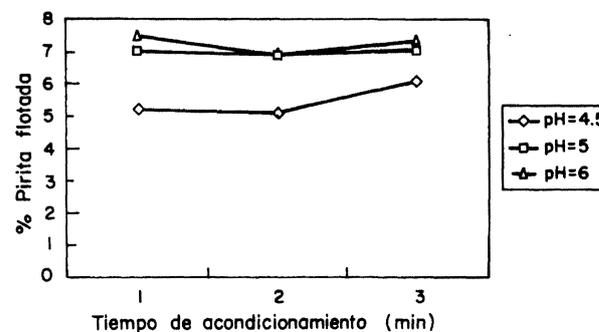


Figura 6. Variación de la concentración de FeS_2 en el concentrado en función del pH y del tiempo de acondicionamiento, para una dosis fija de 66,6 g/t de ditiofosfato.

Figure 6. FeS_2 concentration as a function of pH and conditioning time for a 66.6 g/t of dithiophosphate.

del DTP hacia la superficie de la pirita. A pH mayores, 5 y 6, la interferencia disminuye y, por tanto, la adsorción del reactivo aumenta para todos los tiempos de trabajo. Para un aumento en el tiempo de acondicionamiento ocurre la desorción del difosfatogeno desde la superficie de la pirita, produciendo la depresión de la misma. A mayores tiempos de acondicionamiento aumenta la concentración de DTP en solución, y otra vez la adsorción del ditiofosfato.

En la figura 7, se muestra el comportamiento del sistema utilizando una mayor dosis de colector: 133,3 g/t.

Se observa, también, que a valores menores de pH la interferencia iónica fue mayor impidiendo la migración del colector hacia la superficie. Al aumentar los tiempos de acondicionamiento no se observaron mejoras notables en la adsorción del colector. Por otro lado, los valores de concentración de pirita obtenidos fueron menores que los anteriores valores de % de pirita para 33,3 y 66,6 g/t debido probablemente a que se alcanzó el nivel de concentración crítica de micelas para 133,3 g/t. La formación de estas micelas del colector provoca el efecto contrario, de unión de las moléculas del colector y la no difusión hacia la superficie de la pirita.

Tal efecto inverso de adsorción por la influencia de la concentración crítica de micelas se muestra en la figura 8, donde se reflejan los valores promedio de pirita flotada para un pH 5.

Por otro lado, se observa que, a pH de pulpa igual a 6 y, para las diferentes dosis de colector utilizadas en el presente trabajo, la recuperación de la pirita flotada en la espuma se mantuvo constante, motivado básicamente a la condición neutra de electronegatividad (pH cercano al punto cero de carga, pzc) y, por tanto, a una menor fuerza motriz

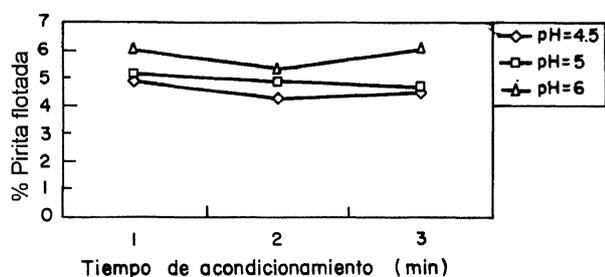


Figura 7. Variación de la concentración de pirita en función del tiempo de acondicionamiento y del pH, para una dosis de 133,3 g/t de DTP en solución.

Figure 7. Pyrite concentration as a function of conditioning time and pH for a 133.3 g/t of DTP.

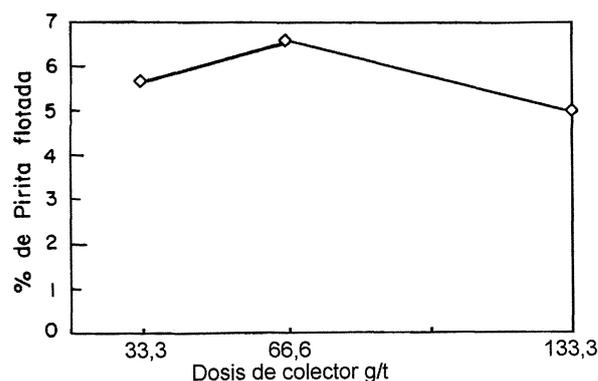


Figura 8. Variación de la concentración promedio (%) de pirita en función de la dosis de DTP en disolución, para un pH de 6.

Figure 8. Variation in average pyrite concentration (%) as a function of concentration of DTP at pH 6.

que impulsa una débil migración de los aniones de ditiofosfato hacia la superficie de la pirita, ocasionando una menor adsorción.

3.3. Efecto del anión cianuro sobre la flotabilidad de la pirita

Las medidas efectuadas, antes y después de la flotación, de la concentración de cianuro en las disoluciones de alimentación y en los concentrados indicaron diferencias insignificantes. Es decir, se demostró la ausencia de reacción química entre el cianuro y el ditiofosfatogeno formado sobre la superficie de la pirita.

Por tanto, es muy poca la probabilidad de que hayan ocurrido las reacciones (3) y (4) de desorción del ditiofosfatogeno desde la superficie de la pirita. Tal hecho fue debido, probablemente, a la pequeña cantidad de cianuro inicialmente presente en la disolución acondicionada.

4. CONCLUSIONES

- Los mejores resultados para la flotación en columna de pirita proveniente de desechos de cianuración, se obtuvieron para dosis de colector igual a 66,6 g/t a pH 6 y con tiempo de acondicionamiento de 1 min.
- Se determinó que, flotando a valores de pH menores de 6, aumentó la interferencia iónica de la disolución, desfavoreciendo la migración del ditiofosfato hacia la superficie de la pirita y ocasionando una significativa disminución de la hidrofobicidad del material.

- El exceso del ditiofosfato produce el efecto de micelización, generando, como consecuencia, la desorción del ditiofosfatógeno desde la superficie de la pirita y disminuyendo, así, la hidrofobicidad. Esta hipótesis se corresponde a los resultados, relativamente más desfavorables, obtenidos con la mayor cantidad de colector y concuerda con el ligero empeoramiento de los resultados con un tiempo de acondicionamiento mayor.
- Tiempos de acondicionamiento mayores a 1 min produjeron la desorción del ditiofosfatógeno desde la superficie de la pirita, disminuyendo la flotabilidad.
- No se encontró ninguna influencia de los iones de cianuro en disolución, probablemente, debido a su baja concentración después de los procesos de ataque y tratamiento final de vertido. Los contenidos de cianuro de la pulpa antes y después del tratamiento no variarán significativamente. Los contenidos de cianuro bajos asegurarán un impacto ambiental mínimo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela, por el apoyo financiero brindado a través de la ayuda institucional tipo B, 0817-4210-98. Asimismo se agradece la colaboración recibida de D. Enrique Ruiz-Ayúcar.

REFERENCIAS

- [1] COLUMN FLOTATION 88, *Int. Conference on Column Flotation*, SME Annual Meeting, Phoenix, K.V.S. Sastry (Ed.), Arizona, EE.UU., 1988, pp. 995-1.012.
- [2] B.R. BROEKMAN, L.A.E. CARTER y R.C. DUNNE, *The Extractive Metallurgical of Gold*, vol 1, G.G. Satnley (Ed.), The South African Institute of Mining and Metallurgical Monograph Series M7, Johannesburg, Sudáfrica, 1987, pp. 235-276.
- [3] A. NEWELL, D. GRAY y R. ALFORD, *The application of flotation column to gold recovery at Paddington Mine*, 13th Int. Precious Metals Institute Conference, Montreal, Canadá, 1989, pp. 420-430
- [4] C.T. O'CONNOR y R.C. DUNNE, *Min. Eng.* 7-11 (1991) 1.057-1.069.
- [5] E. KELLY, *Introducción al procesamiento de minerales*, Ed. Noriega, 1^a edición, Méjico, 1990, pp. 121-140, 330-351.
- [6] A. TAGGART, *Elementos de preparación mecánica*, Ed. Interciencia, Madrid, España, 1966, pp. 277-325.
- [7] D.A. ELGILLANI y M. FUERSTENAU, *Trans Am. Inst. Min. Eng.* 241 (1968) 437-445.
- [8] J. LEJA, *Surface chemistry of froth flotation*, Ed. Plenum Press, New York, EE.UU. 1981, pp. 840-855.
- [9] K. OSSEO-ASSARE, T. Xue y V.S.T. Ciminelle, *Solution chemistry of cyanide leaching systems*, TMS-AIME, 1984, pp. 173-197.
- [9] C.A. PRESTIDGE, J. RALSTON y R. SMART, *Int. J. Miner. Process.* 38 (1993) 205-233.
- [10] X.H. WANG, K. FORSSBERG y N. BOLIN, *Int. J. Miner. Process.* 27 (1989) 1-19.