

2. Flotación selectiva de Mo a partir de concentrados colectivos de Cu-Fe-Mo *

El informe que sigue es un extracto de las memorias de trabajo que verifican la ejecución de la Meta 5 del Subproyecto No. 2 del Proyecto Especial de Desarrollo Tecnológico en el Sector del Cobre (Programa de Colombia), desarrollada en el CENTRO DE INVESTIGACION DEL COBRE de la Facultad Nacional de Minas de la Universidad Nacional de Colombia Seccional Medellín, bajo el auspicio del PROYECTO ESPECIAL DE TECNOLOGIAS METALURGICAS DE LA OEA (Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico) y COLCIENCIAS.

Por
Guillermo Carvajal y Luis Emilio Sánchez

RESUMEN

Se estudia la flotación diferencial de molibdenita a partir de un concentrado colectivo Cu-Fe-Mo parcialmente oxidado de 0,33% de Mo, 16,28% de Cu y 25,83% de Fe, empleando Anamol-D (mezcla $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{O}_3$) como depresante de Cu y Fe, y evaluando como respuestas la pureza en Mo del concentrado y la eficiencia de separación del sistema adoptado. Se obtienen purezas entre 3,1 y 6,3% con eficiencias entre 54 y 97% sin considerar etapas de limpieza. Se evalúan los efectos del Anamol-D, el porcentaje de sólidos, el pH, el ACPM (colector de molibdenita), el espumante (aceite de pino) y el tiempo de flotación sobre las dos respuestas de interés anotadas, proponiéndose para ello una expresión matemática de correlación. Puesto que se demostró la improbabilidad de la existencia de tal correlación, no fue posible cuantificar los efectos de tales factores. Sin embargo se concluye que: la pureza y la eficiencia de separación crecen con el incremento del Anamol-D y del ACPM (Fuel Oil No. 2) respectivamente, la aireación debe ser moderada para evitar la oxidación del Na_2S , el tiempo de flotación debe ser pequeño y respuestas más altas no fueron posibles debido al grado de oxidación del concentrado colectivo estudiado.

INTRODUCCION

Los estudios anteriores relativos al tratamiento de cobres (porfíricos) efectuados en la Facultad Nacional de Minas** plantearon siempre como objetivo posterior la posibilidad de la flotación selectiva de molibdeno a partir del concentrado de cobre. El presente trabajo se propone investigar en tal sentido.

Ante la carencia de estudios sobre este particular, las siguientes son razones de importancia que justifican la realización de este trabajo:

- La riqueza potencial que posee Colombia en cobre de tipo porfirítico, con Mo como elemento principal asociado.
- Necesidad de eliminar el molibdeno previo a la tostación de concentrados de cobre.
- La importancia del molibdeno en la industria.
- Si no se separa previamente, el molibdeno se pierde en los tratamientos pirometalúrgicos de cobre.

La separación diferencial de cobre-molibdeno, ha demostrado altos rendimientos, buena calidad de los productos finales y relativos bajos costos de operación.

SELECCION DEL PROCESO

En el beneficio de los minerales de cobre porfirítico, en primer lugar se trata de establecer un proceso óptimo para los minerales de cobre. La recuperación de la molibdenita tiene una importancia subordinada. Esto condiciona el tipo de circuito primario de flotación, que unas veces es ácido (para minerales de cobre oxidados) y otras básico (cuando la oxidación es leve).

Cuando se emplea el circuito básico se tiene la ventaja de eliminar parte de la pirita en la flotación primaria. Además la recuperación de la molibdenita es alta en el rango medianamente alcalino.

Respecto a la separación de la molibdenita de los minerales de cobre, ésta puede hacerse en la concentración primaria por medio de una flotación selectiva, o bien en dos etapas: por medio de una flotación colectiva de los componentes útiles de la mena y luego por separación diferencial en un circuito secundario.

* Extractó J. V. Rincón.

** Ing. de Minas y Metalurgia.

** Vargas, E. Jaramillo, A. Tesis U. Nat. Medellín-Facultad de Minas, 1975.

La primera alternativa es conveniente cuando el contenido de molibdeno en la mena es suficientemente alto. La segunda se aplica cuando el contenido de molibdeno es tan bajo que no justifica una flotación selectiva en la flotación primaria. Esto ocurre en la mayoría de los casos.

El problema de la separación de los concentrados colectivos de cobre porfirítico en sus diferentes componentes ofrece dos alternativas: depresión de sulfuros de cobre y hierro y flotación selectiva de molibdenita, depresión de molibdenita y flotación selectiva de los sulfuros de cobre.

En la mayoría de los procesos se busca la flotación de la molibdenita y la depresión de los minerales sulfurados de cobre y hierro. Solamente hay un proceso con la segunda alternativa pero su complejidad metalúrgica y requerimientos de capital lo excluyen de ser considerado. Así, pues, en este trabajo se estudia la separación de Mo mediante el primer sistema relacionado.

La flotación selectiva de la molibdenita a partir del concentrado colectivo de Cu-Fe-Mo, es decir deprimiendo cobre y hierro, puede llevarse a cabo empleando depresantes como el sulfuro de sodio, hidrosulfuro de sodio, Anamol-D (mezcla de Na₂S y As₂O₃), reactivo de Nokes* (mezcla de P₂S₅ y NaOH), cianuros y sulfato y sulfito de sodio, entre otros.

Se seleccionó finalmente el sistema de depresión con Anamol-D, por las siguientes razones:

- El concentrado objeto de estudios estaba bastante oxidado, por lo que el proceso a implementar debería hacer caso omiso de los reactivos empleados en el circuito de cobre.
- La mezcla base del Anamol-D tiene un efecto depresor prolongado.
- El reactivo sulfidiza minerales oxidados y se emplea en situaciones de menas mixtas.
- Es un reactivo de amplio uso en la práctica universal y ha demostrado muy altas eficiencias.
- Su fácil preparación en el laboratorio.

FISICO-QUIMICA DE LA DEPRESION Cu-Fe CON ANAMOL-D

El reactivo es una mezcla de 80% de Na₂S y 20% de As₂O₃¹. Como características esenciales del reactivo se tienen: presencia de azufre bivalente, presencia de oxígeno, participación de arsénico en el compuesto.

* Comercialmente referenciado como LR-774.

La estequiometría de la reacción de formación del Anamol-D calculada a través de determinación espectrofotométrica de sulfuro de sodio es aproximadamente 1:3 para el sistema. El Na₂S no es un producto sino un reactivo que inicialmente se encontraba en exceso y permanece como tal al final de la reacción. Los productos principales serían arseniatos y tioarseniatos que en suma no superan el 40% del total de los constituyentes del reactivo². El As₂O₃ activa el efecto depresor del Na₂S, confiriéndole a la depresión un carácter casi irreversible, independiente del fenómeno de readsorción de xantato³.

Las reacciones químicas con mezclas As₂O₃-Na₂S son de carácter complejo. El As₂O₃ es un insoluble en agua, pero solubiliza bien en soluciones concentradas de sulfuro de sodio, de acuerdo con la reacción química siguiente:



De tal manera, que los principales productos de la reacción corresponderían a arseniato y a una mezcla compleja de mono, di y triarseniatos.

El mecanismo de depresión con Anamol-D en gran medida se debe a la presencia del sulfuro de sodio y por desplazamiento del xantato desde su sal cuprosa y reducción de dixantógeno. Pero el mecanismo de depresión es más complejo. Los productos tioarsenicales desempeñan un papel específico como agentes depresores. Dichas especies tienen la propiedad de adsorberse sobre la especie mineral, alterando sustancialmente las propiedades superficiales del mineral, por ejemplo, aumentando su grado de hidratación^{3,4,5,6}.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Materiales

El concentrado colectivo Cu-Fe-Mo se preparó con base en una mezcla de concentrados provenientes directamente de la mina* y un concentrado colectivo obtenido en el laboratorio a partir de mineral bruto (cobre porfirítico de 0,28% Cu, 0,07% Mo, 12,56% Fe y 63,07% de insolubles), que reportó: 0,33% de Mo, 16,28% de Cu, 25,83% de Fe y 34,53 de insolubles. La mezcla mostraba un importante grado de oxidación. El análisis granulométrico del concentrado se muestra en la Tabla 1.

Reactivos. El pH se reguló con NaOH y H₂SO₄ al 10%; el Anamol-D se preparó en soluciones al 10%; la flotación de molibdenita se promovió con ACPM puro, utilizando

* Mina Nudillales, localizada en el municipio de Dabeiba (Departamento de Antioquia) al nor-occidente del país.

TABLA 1. Análisis granulométrico del concentrado Cu—Fe—Mo

Malla	Peso, g	% Retenido	% Acumulado
80	12,4	2,48	2,48
100	88,1	17,62	20,10
150	72,0	14,40	34,50
200	110,2	22,04	56,54
325	97,3	19,46	76,00
400	75,6	15,12	91,12
-400	44,2	8,84	99,96

TABLA 2. Bloque de ensayos preliminares.

Flotación No.	Sólidos %	Depresante g/ton	pH regulado	Depresante cal NaOH	Espumante aceite de pino g/ton	Petrofrote g/ton	ACPM g/ton	r.p.m. 1.800 1.500	Depresante suplementario Ca(CN) ₂ g/ton	Tiempo de flotación minutos	Admisión de aire para la flotación alta baja
I	30	4.000	9	45		300	—	—		3,5	+
II	40	5.500		10	60	400	—			4,0	—
III	55	3.500		10	30	500	—			3,0	—
IV	45	4.000		7,5	45	400	—			3,5	—
V	35	4.500		8	60	700	—			4,0	—
VI	50	4.000		10	15	600	—	30		4,0	—
VII	55	3.500		8	30	500	—			3,5	+
VIII	40	4.000		7,5	45	400	—			3,5	—
IX	35	4.500		8,5	90	800	—			3,0	—
X	40	3.500		7,0	30	600	—	40		3,5	—

aceite de pino como espumante. En algunos ensayos preliminares efectuados con el fin de realizar un ajuste de los niveles y las variables a estudiar se utilizó el petrofrote como colector (Tabla 2).

Equipos

Los ensayos de flotación selectiva se efectuaron en celda Denver Sub-A de un litro. El pH se midió en un pH-metro de aguja y para la determinación analítica del molibdeno se empleó un espectronic-20.

Metodología y Ensayos

El trabajo principal de investigación se adelantó con base en un bloque de 20 experimentos, según un arreglo matricial, cuyos niveles de las variables, fijados al azar, se observan en la Tabla 3.

En la Tabla 3 se muestra la conformación del bloque principal de experimentos, con las variables X_3 y X_4 transformadas a milímetros y la variable X_5 a gotas.

Se siguió un arreglo matricial esperando encontrar una correlación entre las respuestas (pureza en Mo del concentrado selectivo y eficiencia de separación) y las variables ensayadas, que permitiese una evaluación estadística de los resultados con el fin de inferir el grado de significación de los parámetros objeto de estudio y algunos puntos óptimos de operación del proceso. Se propuso como modelo de correlación una expresión de la forma:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 \beta_{1i} + \beta_2 \beta_{2i} + \beta_3 \beta_{3i} + \beta_4 \beta_{4i} + \beta_5 \beta_{5i} + \beta_6 \beta_{6i} + E$$

Previo a la ejecución del bloque principal se efectuaron 10 ensayos preliminares con el fin de realizar un ajuste tanto de los factores como de los niveles a considerar en el trabajo de fondo. Entre los factores se consideraron la regulación del pH con cal y el empleo de cianuro de calcio como depresor de Cu y Fe. Los resultados obtenidos en este bloque preliminar indicaron que la cal y el cianuro tenían que ser eliminados del diseño experimental debido a que causaban una completa depresión de la molibdenita.

TABLA 3. Bloque experimental principal

Flotación	% Sólidos X ₁	pH X ₂	Anamol-D X ₃	ACPM X ₄	Aceite de Pino X ₅	Tiempo, min. X ₆
1	35	10,5	19,25	1	1	5,0
2	30	8,5	18,00	0,8	3	4,5
3	35	8,0	15,75	1,4	1	3,5
4	30	9,0	10,50	0,8	4	5,5
5	50	8,0	20,00	1,0	4	4,0
6	55	9,0	24,75	0,6	5	5,5
7	55	10,5	27,50	1,2	6	5,0
8	50	9,0	17,50	1,2	4	3,5
9	35	7,5	15,75	0,8	6	5,0
10	45	10,0	24,75	0,8	1	5,0
11	30	8,5	12,00	0,6	5	3,5
12	40	10,0	18,00	0,6	6	5,5
13	30	10,5	15,00	1,4	4	3,0
14	35	9,0	14,00	0,8	5	5,5
15	55	8,5	30,25	1,4	1	3,5
16	45	9,0	27,00	0,8	5	5,5
17	50	7,5	27,50	0,6	5	4,5
18	45	10,5	22,50	0,8	4	4,0
19	45	10,5	20,25	1,4	6	3,5
20	35	10,0	15,75	0,6	6	4,5

Otros factores ajustados mediante este bloque preliminar fueron la velocidad de agitación, la aireación y el colector de molibdenita. Alta agitación (1.800 r.p.m.) y aireación total arrojan un bajo grado de molibdeno y una eficiencia de separación igualmente baja; se fijaron entonces en 1.500 r.p.m. y aireación leve. El petrofleto se disuelve en agua y resultó un mal colector, razón por la que se optó por ACPM.

Los análisis químicos de Mo para determinación de las respuestas pureza y eficiencia de separación, se efectuaron por colorimetría empleando un Spectronic-20.

RESULTADOS

Los resultados del bloque experimental principal se muestran en la Tabla 4.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Un análisis de variancia efectuado con base en los resultados obtenidos, demostró la imposibilidad de la existencia de la correlación propuesta, lo que sin embargo no indica que los factores estudiados no sean significativos. Lo que se concluye es que la correlación no es matemáticamente posible.

Los resultados detallados en la Tabla 4 permiten afirmar que la pureza en Mo se incrementa con el aumento de la dosificación de Anamol-D, lo que es un indicativo de su

poder depresor. La eficiencia de separación, en tanto, se muestra muy dependiente de la cantidad de ACPM: crece en la medida que la dosis de colector se incrementa. Además éste debe ser completamente insoluble. El espumante, por su lado, tiene efectos nocivos sobre la espuma cuando se dosifica en cantidades altas.

Respecto a la aireación, ésta no debe ser total pues se traduce en una disminución notable de la pureza del concentrado, lo que probablemente se debe a consumos secundarios de Na₂S por oxidación, que provocan una reducción de la eficiencia de depresión de los sulfuros de Cu y Fe.

Se considera que el tiempo de flotación debe ser menor que los ensayados debido a que la molibdenita flota casi instantáneamente, más aún si está muy fina, tal como lo fue en este caso.

Puesto que el concentrado colectivo estudiado mostró una excelente liberación (con base en observaciones microscópicas) a la granulometría de trabajo (80% inferior a 100 mallas), resultados superiores a los que se anotan en la Tabla 4, en cuanto a pureza y eficiencia de separación, no se logran, entre otras cosas probablemente debido a la alta oxidación de la mezcla objeto de trabajo. Por tal razón puede pensarse que un gran volumen del Na₂S agregado con el Anamol-D debió emplearse como sulfidizante de la molibdenita a fin de lograr su colección, en tanto que se dio un defecto en la depresión de sulfuros de Cu y Fe. En otras

TABLA 4. Resultados flotación selectiva (bloque experimental principal)

Ensayo No.	Contenido de Molibdeno, %		Eficiencia de Separación %
	Colas	Concentrado	
1	0,10	5,3	71,00
2	0,12	6,0	65,00
3	0,02	6,0	94,25
4	0,13	3,1	63,26
5	0,09	5,8	73,87
6	0,16	3,5	54,00
7	0,07	5,9	79,30
8	0,02	5,7	94,27
9	0,04	4,9	88,60
10	0,11	4,5	68,34
11	0,13	5,2	62,16
12	0,16	3,1	54,32
13	0,01	6,3	97,10
14	0,06	4,4	83,00
15	0,06	6,4	82,60
16	0,12	4,8	65,30
17	0,14	5,4	59,10
18	0,11	4,4	68,38
19	0,03	5,7	91,40
20	0,06	4,5	82,92



Unidades de Lixiviación por agitación (nivel de banco) del CENTRO DE INVESTIGACION DEL COBRE. Fotografía de Guillermo Enrique Escobar.

palabras, menas superficialmente oxidadas exigen niveles más altos de depresante, o de lo contrario deberán sulfidizarse previamente.

El estado avanzado de oxidación de la mezcla (concentrado colectivo) estudiada, pueda inferirse con base en su pH natural bajo (3,5) y con base en el hecho de que una depresión total de la molibdenita se dio cuando en los ensayos preliminares se reguló el pH con cal y se empleó cianuro de calcio.

REFERENCIAS

1. CHEMICAL ABSTRACT. "The Mechanics of the action of kerosene in flotation. Vol. 54, 1960, pp 14017-F (Ruso).
2. CASTRO, S. AVEZ D. "Mecanismos de acción de Anamol-D, reactivo de Nokes y sulfhidrato de sodio en la flotación de MoS₂" Avances en Flotación. Vol. 2, 1975, pp 111-130.
3. CASTRO, S. "Flotación selectiva de MoS₂ desde yacimientos de cobre porfiríticos", investigaciones mineras y metalúrgicas, 1976, CIMM, Santiago, 1977, pp 94-100.
4. CHIRLEY, J. F. "How to select aby product moly recovery process, World mine. april 1979, pp 44-47.
5. CHEMICAL ABSTRACT "Recovery of Molybdenite as a by product of copper production (Molybdenum plant of Salvador and Chuquicamata) in Chile", Vol. 73, 1970, pp 133-258-U.
6. CHEMICAL ABSTRACT. "Technological effects of use of some alkaline desorbents, collector, and depressors of sulfide mineral (except Molybdenite). In the case of a copper-Molybdenum concentrate from majdanpek". Vol. 79, 1973, pp 33861-R (Búlgaro).