

II.5-IMPACTO DEL AMBIENTE FISICOQUÍMICO DE LA MOLIENDA EN LA FLOTACIÓN DE UN MINERAL SULFUROSO

Laura P. Ángeles Palazuelos^{a*}, Martín Reyes P.^a, Elia Palacios B.^b, Francisco Patiño C.^c, Julio C. Juárez T.^a, Iván A. Reyes D.^d, Mizraim U. Flores G.^e

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Abasolo 600 Col. Centro C.P. 42000, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad profesional, Adolfo López Mateos. C.P. 07738, México, D.F. Tel-Fax. 5729600.

^c Ingeniería en energía. Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo.

Boulevard acceso a Tolcayuca 1009, Ex-Hacienda San Javier, 43860, Tolcayuca, Hgo.

^d Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas 2^a. Sección 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México

^e Área de Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo, Camino a Ahuehuetitla #301 Col. Las Presas, Tulancingo, Hidalgo, México 43642.

*Autor de correspondencia: laura_angeles_palazuelos@yahoo.com

RESUMEN

Se realizaron una serie de pruebas de molienda para analizar el cambio en las propiedades fisicoquímicas de la pulpa y determinar el impacto en la posterior flotación de un mineral sulfuroso. Se empleó un molino con medios de acero y las variables evaluadas: potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción (ORP), oxígeno disuelto (OD) y conductividad eléctrica (κ) fueron monitoreadas continuamente (5, 10, 15 y 20 minutos). Asimismo, se realizó el análisis químico de la solución acuosa de la pulpa mediante espectroscopia de plasma por inducción acoplada (ICP). Los resultados del pH y OD indican que las variables fisicoquímicas tienden a disminuir al principio de la molienda; el ORP muestra un potencial oxidante para todas las pruebas y en lo que respecta a la conductividad eléctrica, presenta un aumento importante debido a la liberación de iones a la solución. El análisis químico revela que únicamente se encuentran en la solución acuosa los elementos azufre, calcio y magnesio; estos dos últimos provenientes de los materiales de ganga. En el caso del azufre, se debe a la oxidación de los sulfuros. No se observa presencia de elementos metálicos en la solución ya que éstos precipitan como óxidos u hidróxidos en la pulpa.

Palabras clave: oxidación, molienda, flotación, sulfuros, variables fisicoquímicas

ABSTRACT

A number of grinding tests were performed to analyze the change in the physico-chemical of the pulp and determine the impact of this change in the subsequent flotation of a sulphide ore. A mill with steel grinding media was used and the variables: hydrogen-ion potential pH, electrical conductivity κ , oxidation - reduction potential ORP and dissolved oxygen DO were continuously monitored (5, 10, 15 and 20 minutes); Furthermore, the chemical analysis of the aqueous solution of the pulp was carried out using Inductively Coupled Plasma spectroscopy (ICP). The results of the physicochemical variables

show that pH and DO tend to decrease at the beginning of the grinding; ORP reveals an oxidizing potential for all tests; with respect to electrical conductivity, it presents a significant increase due to the release of ions to the solution. Chemical analysis exposes that in the aqueous solution, only the elements sulfur, calcium and magnesium are present. The latter two from gangue materials. In the case of sulfur, it is due to oxidation of the sulphides. No presence of metal elements in the slurry is observed because they precipitate as hydroxides or oxides in the pulp.

Keywords: oxidation, grinding, flotation, sulphur, physicochemical variables

1. INTRODUCCIÓN

La presente investigación, tiene el objetivo de analizar el cambio que sufren las variables fisicoquímicas; pH, ORP, OD y conductividad eléctrica durante el proceso de molienda de un mineral sulfuroso y evaluar el impacto del estado de estas variables en la posterior flotación secuencial del mineral.

Los minerales sulfurosos son compuestos muy interesantes, debido a la variedad de estados de oxidación, números de coordinación, simetría, estequiometría, densidad y propiedades ácidas-básicas de su superficie [1], asimismo son la fuente principal de la mayoría de los metales base [2]; sin embargo, presentan diferentes problemas a lo largo de las diferentes etapas de su beneficio y extracción. A pesar de esto, los minerales sulfurosos logran ser procesados a escala industrial a través del método de flotación de espumas, obteniendo resultados importantes [3].

El proceso de flotación de sulfuros es altamente complejo, y depende de varios factores afectan el resultado [4]. Se ha demostrado que la eficiencia del proceso de flotación se ve fuertemente influenciada por la adición de reactivos, la composición química de la pulpa (el potencial redox, el pH y el oxígeno) y la propia composición del mineral [5, 6]. Asimismo, diversos estudios establecen que la etapa de molienda, previa a la flotación es de fundamental importancia, ya que su función no se limita únicamente a la disminución del tamaño de partícula y la liberación del mineral, sino que provee a la superficie una condición conductiva que facilita el posterior proceso de flotación selectiva [7].

Durante la molienda, ocurren una serie de mecanismos químicos, tales como la reducción del potencial óxido-reducción (ORP) y el oxígeno disuelto, la formación de una capa de hidróxido de hierro sobre la superficie [8], precipitación desde la solución [9] y una interacción galvánica entre el mineral y los medios de molienda, así como entre los propios minerales, como se puede observar en la Fig.1.

Particularmente, el proceso de interacción galvánica es el que ha recibido mayor atención, por lo que se describe a continuación:

A nivel de la superficie ocurren reacciones de óxido-reducción, debido a la diferencia de potenciales [10]. En la interacción, el mineral con el más alto potencial de electrodo actúa como cátodo y se reduce, mientras que el mineral con menor potencial, se convierte en el ánodo y se oxida [11].

Los medios que contienen hierro, resultan anódicos respecto a los minerales sulfurosos, permitiendo un flujo de electrones desde el hierro hacia el mineral. Como resultado, el medio se corroe a una tasa acelerada y los electrones extra provocarán la reducción del oxígeno disuelto en la interface mineral-agua, asimismo reaccionan con el agua para formar iones hidroxilo [12].

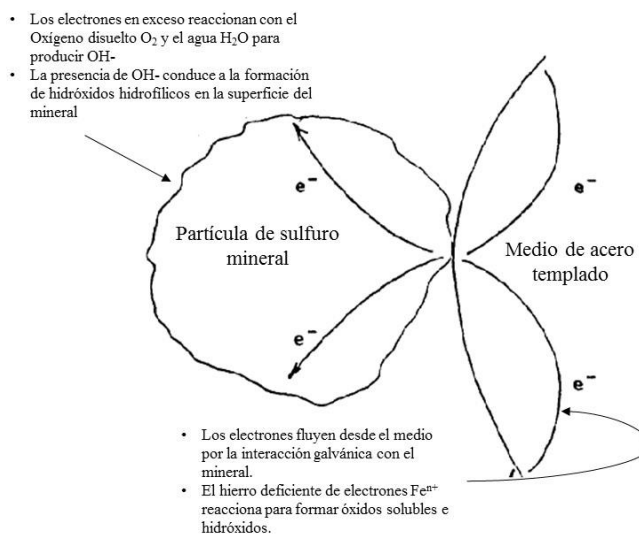


Figura 1. Interacción galvánica entre mineral sulfuroso y medios de acero [12].

La presencia de estos iones hidroxilo cerca de la superficie del mineral permite la formación de una capa de hidróxidos metálicos, tanto de minerales valiosos como de ganga, trayendo dificultades para la separación del mineral [13].

Como se puede apreciar a partir de la Fig. 1, el pH de molienda, la concentración de oxígeno en la solución y el contenido de hierro proveniente del medio son los factores dominantes que controlan las especies oxidantes [14].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó mineral proveniente de un yacimiento tipo skarn de paragénesis Zn-Pb-Cu [15] localizado en el distrito minero de Zimapán, estado de Hidalgo, México. El mineral está constituido principalmente por Calcita ($CaCO_3$) y Wollastonita ($CaSiO_3$) y en menor proporción por sulfuros metálicos, como galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita ($CuFeS_2$), pirita (FeS_2) y arsenopirita ($AsFeS_2$). El mineral fue previamente quebrado, pulverizado y homogeneizado. Para las pruebas de molienda, se utilizó un molino de laboratorio con bolas de acero. Todos los experimentos emplearon agua desionizada. Cada una de las pruebas se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

A 1000 ml de agua, se le midieron las variables fisicoquímicas: potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción mV (ORP), oxígeno disuelto mg/L (OD) y conductividad eléctrica $\mu S/cm$ (κ). Posteriormente, dicha agua fue acondicionada para obtener diferentes valores de pH inicial (7,9,10,11 y 12). Ajustando el valor de pH con hidróxido de sodio por su alta solubilidad en agua y para disminuir el valor se añadió ácido sulfúrico. Una vez alcanzado el pH necesario, se volvieron a evaluar las variables fisicoquímicas. En el molino, se añadió 500 g de mineral disuelto con agua ajustada al pH requerido y se colocó sobre unos rodillos para realizar la molienda del mineral. Para cada valor de pH, se realizaron moliendas individuales con mineral fresco, a 5, 10, 15 y 20 minutos. Se determinaron nuevamente las variables de la solución de la pulpa.

Una muestra de esta solución se analizó mediante espectroscopia de plasma por inducción acoplada (ICP) para establecer cuál especie oxidada es la más representativa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Variables Físicoquímicas

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las variables fisicoquímicas; potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción mV (ORP), oxígeno disuelto mg/L (OD) y conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$ (κ), para los diferentes pH y tiempos de molienda.

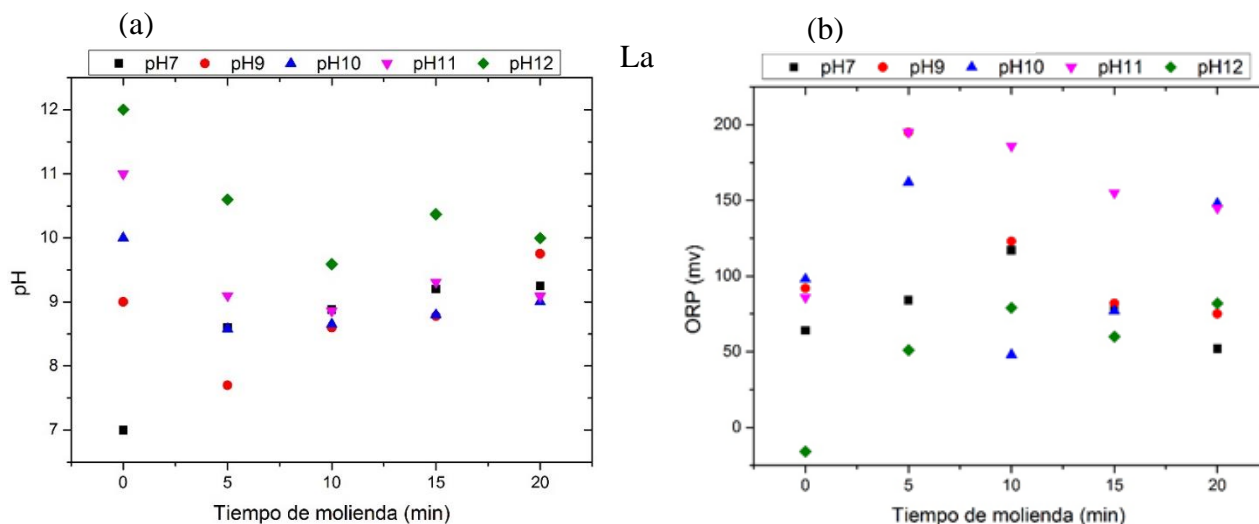


Figura 2. Resultados de las variables pH (a) y ORP (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

Fig. 2 (a) muestra los resultados obtenidos para el potencial de iones de hidrógeno (pH) en función del tiempo de molienda. Como se puede apreciar, esta variable presenta una disminución (para los pH iniciales de 9,10,11 y 12) durante los primeros minutos de molienda y conforme avanza el tiempo vuelve a incrementar ligeramente.

El descenso del pH por efecto de la molienda se debe a que los iones OH^- de la solución son adsorbidos por la superficie del mineral; asimismo disminuye debido a la acidez producida al generarse el ión sulfato por efecto de la oxidación.

Con respecto a la variable ORP, en la Fig. 2 (b) se observa que en todos los casos el valor aumenta durante los primeros minutos de molienda. En el caso del pH 11 se observa una tendencia decreciente después de los primeros 5 minutos. En los pH 7 y 9 el ORP aumenta durante los primeros 10 minutos y después desciende. Para los pH 10 y 12 no se tiene una tendencia. No obstante, en términos generales se percibe que se mantiene un ambiente oxidante. Por lo que la reducción en el potencial de pulpa conforme avanza el tiempo de molienda, concuerda con lo reportado en la literatura [16,17,18] y se debe a las reacciones electroquímicas que consumen el oxígeno disuelto y cambian el potencial hacia uno más reductor.

La Fig. 3 (a) indica los resultados obtenidos para la concentración de oxígeno disuelto. Como se puede observar, esta variable muestra una clara tendencia descendente hasta el minuto 15, aumentando ligeramente hacia el final del tiempo de molienda. Este comportamiento se presenta debido a la oxidación del mineral y los medios de molienda, disminuyéndose el contenido de oxígeno de la pulpa.

En el caso de la conductividad eléctrica, κ , se puede apreciar en la Fig. 3 (b) que existe un incremento de esta variable desde los primeros 5 minutos de molienda, para todos los pH de inicio. No obstante, conforme avanza el tiempo de molienda, esta variable disminuye con respecto a los primeros minutos.

El aumento de la conductividad eléctrica se explica por la liberación de iones metálicos, de ganga y azufre a la solución, debido a la oxidación del mineral y la posterior disminución de esta variable se debe a la formación de hidróxidos que se adsorben en la superficie del mineral.

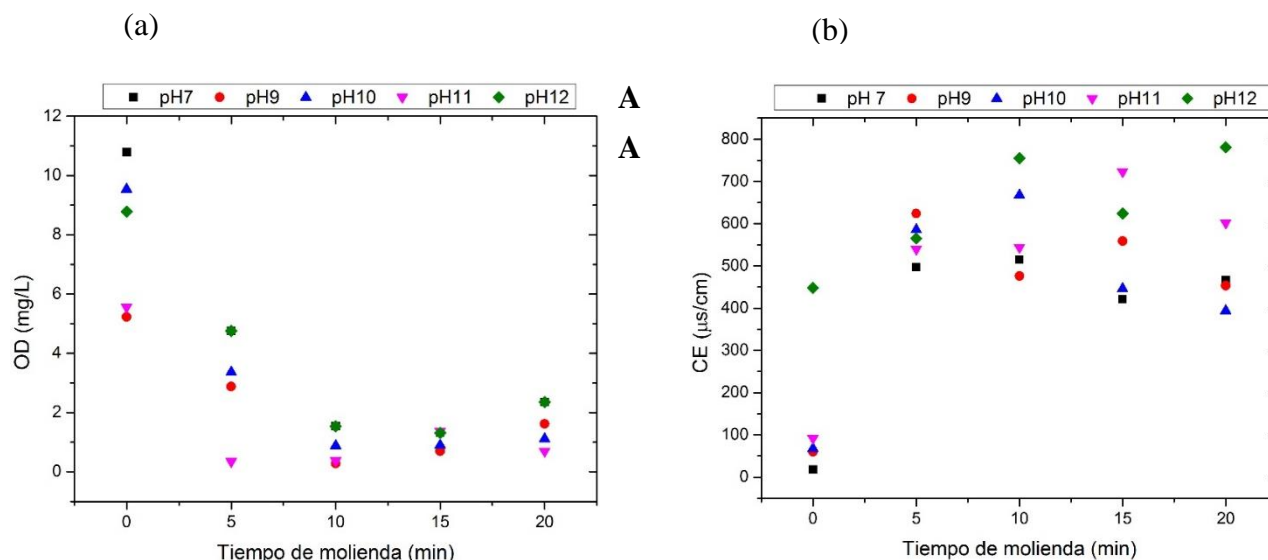


Figura 3. Resultados de las variables OD (a) y conductividad eléctrica (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

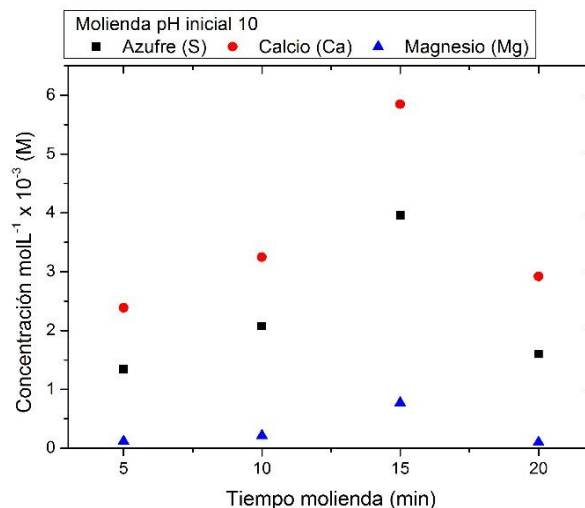


Figura 4. Análisis químico de la solución de la pulpa para pH inicial de 10.

3.2 Análisis químico de la solución de la pulpa

De igual manera se analizaron las soluciones obtenidas en las pruebas de molienda evaluando el contenido de Azufre, plata, cobre, arsénico, calcio, plomo, zinc, magnesio, manganeso, oro, antimonio y estaño usando ICP. Encontrando presentes en solución únicamente azufre, calcio y magnesio. Observando que el comportamiento de estos elementos es de manera uniforme a través de los diferentes valores de pH, como se observa en la Fig. 4 durante el tratamiento a pH 10.

Los tres elementos muestran una tendencia a incrementar a lo largo de los primeros 15 minutos de molienda y posteriormente disminuye su concentración, en parte por la coprecipitación junto con los hidróxidos de metales base.

CONCLUSIONES

De acuerdo al monitoreo de las variables fisicoquímicas, se puede observar que el pH disminuye durante la molienda, debido al consumo de los iones oxidrilo OH^- que son adsorbidos en la superficie del mineral; asimismo esta variable disminuye por la generación del ión sulfato; sin embargo, aunque el valor de pH disminuye, se continúa manteniendo un ambiente alcalino, que se requiere para la posterior flotación. Referente a la variable ORP no es posible observar una tendencia general para los pH de inicio, sin embargo, en todos los casos permanece un potencial oxidante, lo cual es propicio para que se lleve a cabo la adsorción del colector en la superficie mineral.

La concentración de oxígeno disuelto, presenta una disminución debido a la oxidación del medio de molienda y de los sulfuros presentes en el mineral, dicha disminución no beneficia la flotación, sin embargo, los valores de oxígeno disuelto se podrían elevar mediante una etapa de aereación posterior a la molienda. La conductividad eléctrica muestra un incremento evidente debido a que el proceso de molienda libera iones (Ca, S y Mg) a la solución lo que incrementa la conductividad.

Los resultados del análisis químico indican que únicamente están presentes en la solución de la pulpa los elementos calcio, magnesio y azufre. En los primeros minutos de molienda estos elementos presentan una tendencia a incrementar de manera similar; no obstante, conforme el proceso de molienda avanza (después de 15 minutos) la concentración en la solución disminuye. Estos elementos coprecipitan con los hidróxidos de los metales básicos (Cu, Zn, Fe, Pb) que se oxidan primero y sus productos son solubles debido al proceso electroquímico y condiciones químicas de la pulpa (pH), generando la formación de hidróxidos metálicos sobre la superficie mineral y el azufre se oxida encontrándose en la solución formando el ión sulfato. El resto de elementos metálicos precipitan y permanecen como sólidos en la pulpa, debido a su condición química.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Hanumantha Rao y I. Chernyshova: *The Open Mineral Processing Journal*, vol. 4, pp. 7-13, 2011.
- [2] J. Ralston, «Eh and its consequences un sulphide mineral flotation: *Minerals Engineering*, vol. 4, n° 7-11, pp. 859-878, 1991.
- [3] G. Rao: «Problems associated with complex sulphide ores and their beneficiation practices,» de *Mineral Characterisation and Processing*, Allied Publishers, 2004, pp. 140-142.
- [4] G. Berglund: *International Journal of Mineral Processing*, n° 33, pp. 21-31, 1991.

- [5] G. Hope, R. Woods y C. Munce: Minerals Engineering, vol. 14, nº 12, pp. 1565-1577, 2001.
- [6] N. Cook, «Mineral characterisation of industrial mineral deposits at the geological survey of Norway: a short introduction,» Nor. Geol. Unders. Bull., vol. 436, pp. 189-192, 2000.
- [7] S. Zhao y Y. Peng : Powder Technology, nº 230, pp. 112-117, 2012.
- [8] S. Grano, J. Ralston y R. Smart: International Journal of Mineral Processing, nº 30, pp. 69-97, 1990.
- [9] V. Cullinan: Improving the flotation response of fine galena, University of South Australia, 1999.
- [10] S. Rao, G. Labonté y J. Finch, «Electrochemistry in the plant,» de Innovations in flotation technology, Department of Chemistry, Aristotle University, 1992, pp. 57-100.
- [11] I. Suzuki: Biotechnology, vol. 19, pp. 119-132, 2001.
- [12] C. Martin, M. R.E., J. Finch y S. and Rao: Minerals Engineering, vol. 4, nº 2, pp. 121-132, 1991.
- [13] T. Healy: Pulp chemistry, surface chemistry and flotation, Jones, M.H., Woodcock, J.T., 1984.
- [14] S. G. D. F. J. R. Yongjun Peng: Int. J. Miner. Process, nº 70, pp. 67-82, 2003.
- [15] M. Yta y R. Moreno: La mineralización en los distritos mineros Pachuca-Real del Monte y Zimapán. Su papel en la evolución metalogénica del estado de Hidalgo, México, vol. 3, Libro guía de excursión geológica, México., 1997, pp. 73-87.
- [16] F. K.S.E., S. T.V. y L. Nilsson: International Journal of Mineral Processing, vol. 38, p. 157-175, 1993.
- [17] J. H. V. K. R. Leppinen: Minerals Engineering, vol. 11, nº 1, pp. 39-51, 1998.
- [18] C. M. R. F. J. R. S. Martin: Minerals Engineering, vol. 4, nº 2, pp. 121-132, 1991.
- [19] J. Tossel y D. Vaughan, Theoretical Geochemistry: Application of Quantum Mechanics in the Earth and Mineral Sciences., New York: Oxford University Press, 1992.
- [20] W. Bruckard, G. Sparrow y J. Woodcock: International Journal of Mineral Processing, vol. 100, pp. 1-13, 2011.