

Estudio Sobre la Depresion de Calcocita en la Flotacion de Molibdenita

Heriberto Bustamante
Sergio Castro

1. Introduccion

La principal fuente de molibdeno en Chile se encuentra en los yacimientos de cobre porfíricos. Se presenta como MoS_2 en proporción que fluctúa entre 0.03 — 0.07%, asociado generalmente a calcocita, calcopirita y pirita. Los principales depósitos chilenos son: Chuquicamata, El Salvador, Río Blanco, Disputada de Las Condes y El Teniente.

En las Plantas Concentradoras se emplean habitualmente colectores del tipo xantato y ditiósfato y se obtiene un concentrado colectivo rico en cobre, entre 25 — 40%; con un % de Fe variable y Mo en menor proporción, entre 0.3 — 0.5%.

El Mo se obtiene como un subproducto del cobre, instalando a continuación una planta de recuperación de molibdenita que se alimenta con el concentrado anterior. El método preferido consiste en depresar con reactivos especiales los sulfuros de Cu y Fe y flotación del MoS_2 .

A través del tiempo se han desarrollado varios procedimientos con este objetivo. Así, el método Kennecott consistía en destruir los reactivos y oxidar la superficie de los minerales de Cu y Fe mediante un calentamiento a altas temperaturas, que podía variar entre 150 y 400°C. Investigaciones posteriores mostraron la ventaja de usar oxidantes químicos tales como hipocloritos, peróxidos, permanganatos y dicromatos. También se ha demostrado la eficacia de usar calentamiento en conjunto con oxidantes químicos, como peróxido de hidrógeno e hipoclorito; más la adición de depresores específicos tales como el cianuro, ferrocianuro y ferricianuro. Los procesos más conocidos de este tipo son el Método Morenci¹, el Proceso San Manuel² y el Proceso Toquepala³.

Por otra parte un método que ha demostrado gran eficacia es el uso del Reactivo de Nokes⁴, formado por polisulfuros y tiosales de fósforo, arsénico y antimonio y se emplea con éxito en varias plantas chilenas. Así mismo, en las plantas soviéticas el reactivo más difundido es el sulfuro de sodio, base del reactivo de Nokes.

A pesar del extendido uso de estos reactivos, se dispone de muy poca información acerca de sus mecanismos de acción. Las publicaciones al respecto son más bien escasas y sólo con cianuro y ferricianuro hay algunos trabajos que merecen destacarse. Así, por ejemplo, Kakovsky⁵ estudió la solubilidad de una serie de xantatos de metales pesados en soluciones de cianuro. De sus estudios concluye que mientras mayor es la solubilidad, menor es la estabilidad del colector presente en la superficie del mineral, siendo éste entonces más sensible a la acción depresora del cianuro. Por otra parte, Salman⁶ estudiando el sistema calcocita-cianuro demuestra que este complejante es capaz de desorber al xantato cuproso desde la superficie del mineral y atribuye a este hecho la depresión de calcocita. Sobre calcopirita y pirita, Golikov y Narginiak¹¹ han realizado un estudio comparativo entre los colectores xantatos y dixantógenos en función del largo de cadena. Encuentran que a medida que aumenta la cadena en los xantatos se dificulta la depresión con cianuro, mientras que en el caso de los dixantógenos no influye.

Con respecto al mecanismo de acción del ferro y ferricianuro, L.N. Kuznetsova⁷ trabajando entre otros minerales con calcopirita y covelita y xantato marcado con S^{35} , postula que el efecto depresor de estos complejos se debería a una desorción del colector desde la superficie mineral seguido de una adsorción molecular del $K^4Fe(CN)^6$. En esta misma línea, Fedkovsky⁸ estudió el mecanismo de acción del ferricianuro y concluye que tendría lugar una reacción redox, que transcurriría con oxidación de la superficie del mineral sulfurado y reducción del complejo a ferrocianuro.

No obstante estas investigaciones, aún persisten grandes incógnitas en torno al mecanismo de depresión y desde el punto de vista práctico las plantas de molibdenita poseen en la actualidad grandes márgenes de optimización.

El objetivo de la presente investigación, es estudiar sobre calcocita los aspectos fisicoquímicos de la acción depresora del cianuro y complejos cianurados de hierro.

2. Parte Experimental

Materiales y Reactivos.

Calcocita. — Se utilizó una muestra del mineral de Chuquicamata que fue seleccionada a mano, y sometida a molienda en un mortero de porcelana. Se trabajó con la fracción -65 + 200 mallas. Por análisis químico se determinó 73,6% Cu total, 2,65 Cu no sulfurado, 0,2% Fe, 1% As y 0,2% CaO.

Isopropil Xantato de Potasio. — Se utilizó un reactivo comercial que fue purificado por recristalización en acetona y precipitación con éter etílico.

Butil Dixantógeno. — Se preparó por oxidación de una solución de butil xantato con yodo y posterior extracción con éter.

Cianuro de Potasio : p.a Merck
Ferrocianuro de Potasio : p.a Merck
Ferricianuro de Potasio : p.a Merck
El resto de los reactivos eran todos de grado analítico.

Técnicas Experimentales.

Para obviar el problema de oxidación superficial de la muestra en todas las experiencias éstas se sometieron a una etapa previa de sulfurización con 100 ml de solución de $Na_2S \cdot 9H_2O$ de 200 mg/l a pH 8 durante 5 minutos.

Flotación. — Luego del acondicionamiento con Isop X y alcohol amílico la dispersión es trasladada a un tubo Hallimond modificado con placa porosa de 100 ml de capacidad. La flotación se realiza haciendo pasar una corriente de N₂ de 40cc/min. durante 1 minuto.

Absorciometría. — Las experiencias de cuantificación de consumo y desorción de xantato fueron realizadas mediante espectrofotometría U.V. en la banda de absorción de 301 mm. Para este efecto se utilizó un espectrofotómetro Carl Zeiss PMQ II.

Análisis de Cobre. — Se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 306.

3. Resultados

En la Fig. 1 se muestra comparativamente el efecto depresor del cianuro, ferrocianuro y ferricianuro sobre calcocita. Se aprecia claramente que el ferricianuro es el más efectivo y actúa a concentraciones del orden de 25 mg/l. En cambio, con cianuro es preciso emplear una dosificación bastante mayor entre 200 — 250 mg/l.

El papel de un reactivo depresor es modificar la superficie del mineral, ya recubierta con el colector, transformándola en hidrofílica. Es preciso conocer en que forma es alterada, ya se trate del recubrimiento de colector o de la superficie misma del mineral. En este sentido, para el cianuro se llevaron a cabo experiencias en que simultáneamente a la respuesta de flotación, se analiza en solución el xantato y el cobre desorbidos.

Estos resultados se ilustran en la figura 2.

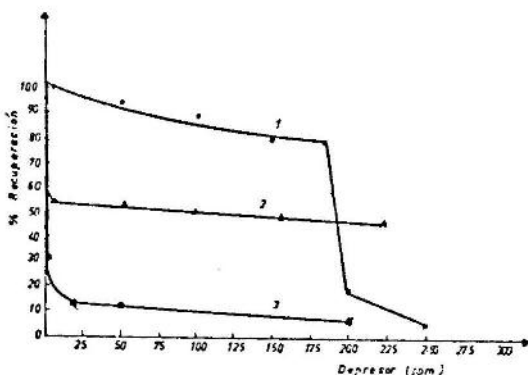


FIG. Nº 1.— Efecto del cianuro y complejos cianurados de hierro sobre la depresión de calcocita a pH 8. Se acondiciona 5 min. con los reactivos de flotación (5 mg/l de Isop X y 32 mg/l de alcohol amílico) y enseguida 10 min. con el depresor.
Curva 1, Cianuro ;
Curva 2, Ferrocianuro y
Curva 3, Ferricianuro.

Hasta una concentración de 100 mg/l de NaCN, se observa que a medida que el xantato pasa a la solución, la recuperación disminuye y paralelamente hay salida de ión cúprico al estado de complejo $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$. Para concentraciones mayores de cianuro a juzgar por las medidas de absorbancia a 301 nm., habría más xantato adsorbido, sin embargo la flotación cae completamente.

La razón por la cual aparece xantato en solución, puede deberse tanto a la disolución del xantato cuproso, como a la descomposición del dixantógeno. Para aclarar este punto se procedió a estudiar espectrofotométricamente la estabilidad de una solución alcohólica de dixantógeno en presencia de cianuro, los resultados se dan en la Fig. 3.

Conociendo el espectro de absorbancia del xantato y dixantógeno en la región U V. se sigue la cinética de la reacción a 250 nm. banda del dixantógeno.

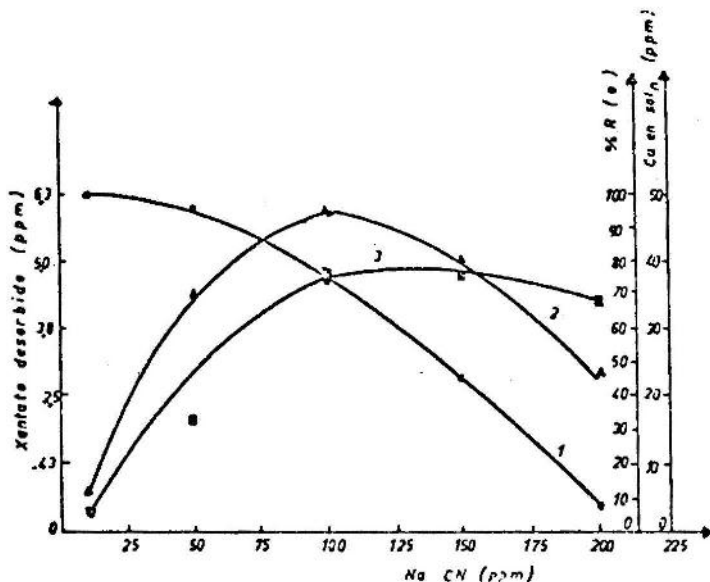


FIG. Nº 2.- Efecto del cianuro sobre la flotación de calcocita y sobre el recubrimiento de colector a pH 8. Isop X; 20 mg/l; tiempo de acondicionamiento con xantato, 30 min; tiempo de tratamiento con cianuro, 10 min.
 Curva 1 , % recuperación;
 Curva 2 , Xantato desorbido y
 Curva 3 , Cobre en solución.

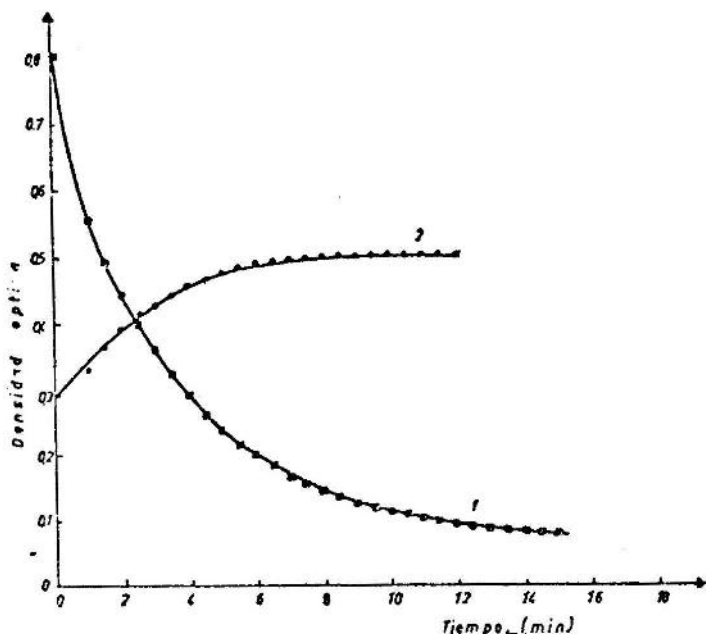


FIG. Nº 3.— Estabilidad de una solución alcohólica de dixantógeno en presencia de cianuro de sodio.
 Curva 1 , absorbancia a 250 nm. (dixantógeno);
 Curva 2 , absorbancia a 301 nm. (xantato).

y 301 nm., banda característica del xantato. Partiendo de la base de que no se forman productos intermediarios o secundarios que absorban en las mismas longitudes de onda, los resultados mostrados sugieren que el dixantógeno se descompone rápidamente a xantato en presencia de cianuro.

Por otra parte, en la Fig. 4 se ilustra el efecto del ferricianuro y se analiza, en forma similar el gráfico 2 para el cianuro, la aparición de xantato y de cobre en el sobrenadante, conjuntamente con el comportamiento de flotación.

Contrariamente a lo observado con el cianuro, en este caso no hay salida apreciable ni de xantato ni de ión cúprico.

Finalmente, para estudiar las alternaciones inducidas por el ferricianuro directamente sobre la superficie del mineral, se procedió a tratar las muestras con el depresor y

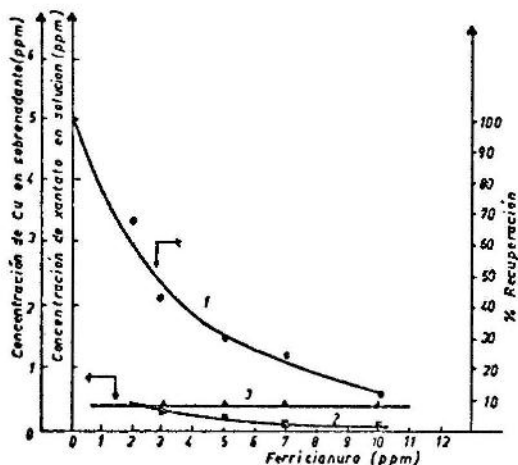


FIG. Nº 4.- Efecto del ferricianuro sobre la flotación de calcocita y sobre el recubrimiento de colector a pH 8. Isop X , 20 mg/l; tiempo de acondicionamiento, 30 min. ; tratamiento con el depresor 10 min.
 Curva 1, % recuperación;
 Curva 2, concentración de cobre en solución y
 Curva 3, concentración de xantato en solución.

enseguida, después de eliminar el sobrenadante, a flotar con emulsiones de dixantógeno y n-hexano. Se puede ver que la depresión ocurre con concentraciones muy bajas de ferricianuro, no superiores a 10 mg/l.

Estos resultados se muestran en la Fig. 5.

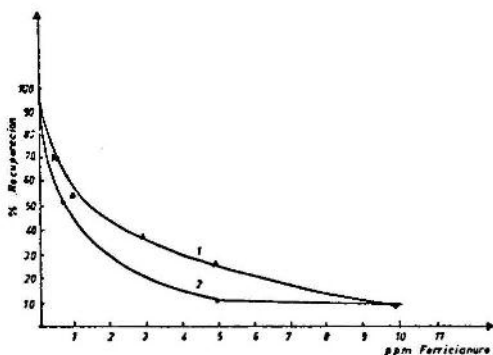
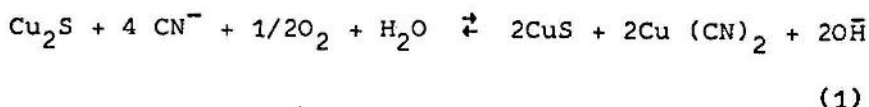


FIG. Nº 5.- Efecto del ferricianuro sobre la superficie fresca de la calcocita y posterior flotación con dixantógeno y n-hexano a pH 8.
 Curva 1, dixantógeno ;
 Curva 2, n-hexano.

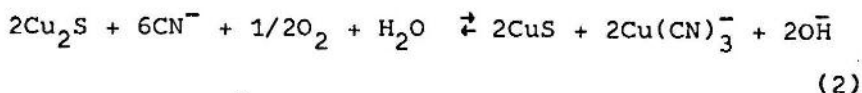
4 Discusion

De los resultados presentados en la sección precedente se puede concluir que en condiciones de laboratorio el ferricianuro sería el depresor más efectivo para la calcocita.

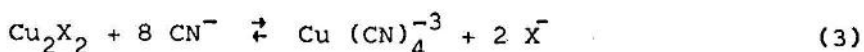
La acción del NaCN no sólo se remite a la descomposición del xantato de Cu (I), sino también a la lixiviación de la superficie mineral. En este sentido nuestros resultados apoyan los de Kakowski⁵, quien propone las siguientes ecuaciones para la acción del cianuro sobre la calcocita:



y con exceso de cianuro :

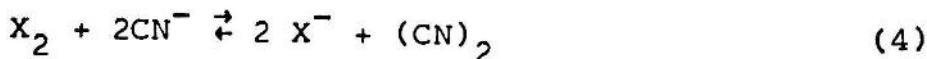


y los de Salman⁶ quien postula la lixiviación del colector de acuerdo a la siguiente ecuación:



En presencia de oxígeno es muy probable que el complejo cuproso pase a formar el completo cúprico, $\text{Cu}(\text{CN})_3$.

Por otra parte, sabemos que el recubrimiento de colector no sólo está formado por xantato de Cu (I) sino también por dixantógeno^{9,10}. Al respecto los resultados mostrados en la Fig. 3 señalan que el cianuro también modificaría químicamente el dixantógeno, con la formación probable de xantato. Su descomposición podría transcurrir por reducción del dixantógeno a ión xantato y oxidación del ión cianuro a cianógeno y podría describirse en forma simple de acuerdo a la siguiente ecuación:



Con respecto al papel del ferrocianuro y ferricianuro, el mecanismo es totalmente diferente. Nuestros resultados indican que la acción de estos depresores no se traduciría en desorción de xantato ni lixiviación de cobre. Al mismo tiempo podemos afirmar que habría para el caso del ferricianuro un efecto directo sobre la superficie mineral. Los resultados de flotación con emulsiones de n-hexano y dixantógeno, sugieren que podría tratarse de una oxidación superficial; y los mecanismos propuestos en otro trabajo para malaquita sulfidada¹³, serían también válidos en éste caso.

De acuerdo con Fedkovskii⁸ el ferricianuro tendría propiedades oxidantes y sería capaz incluso de oxidar la superficie de la molibdenita. Resulta razonable entonces imaginar que lo mismo debería ocurrir con calcocita que es mucho más fácil de oxidar.

En estas condiciones, ni la presencia conjunta de xantato y dixantógeno adsorbidos sobre la superficie de las partículas, sería suficiente para hacerlas flotables. Al igual que en el caso del óxido de cobre, tenorita y otros minerales oxidados de cobre^{12, 13, 14}, a

pesar de que ocurre una considerable adsorción de colector la hidrofobicidad superficial es insuficiente para inducir flotación.

Finalmente es conveniente hacer hincapié en la complejidad de los mecanismos en juego. El avance de nuestra investigación hasta el momento nos permite aclarar sólo en parte las dudas planteadas y mayores antecedentes, proporcionados por investigaciones en curso, serán dados a conocer en un futuro cercano.

5. Bibliografía

1. PAPIN J. E., Flotation of Molybdenite at the Morenci Concentrator, Trans. AIME, 1955, 7 (2), 145-147.
2. BURKE H. K., SHIRLEY J. F., San Manuel's new process for molybdenite recovery. Mining Engineering, vol. 17, N.º 3, 79-84, 1965.
3. SHIRLEY J. F., CAMPBELL M. L. de YONG L. C. Recovery of by-product Molybdenite at Toquepala. Trans AIME. 1967, 238; 386-393.
4. SUTULOV A., Molibdenum Extractive Metallurgy, University of Concepcion, 1965, pp. 100-101.
5. KAKOWSKY A. I., The theory of the effects of cyanides in flotation. Proc. of the 1st Scientific Technical Session of Mekhanobr, 1952.
6. PATERSON J. G., SALMAN T., The depression of Chalcocite by sodium cyanide. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 960-967, 1968.
7. KUZNETSOVA L. N., Reactions of depressants and collectors in flotation process of polymetallic ores. Trudy Nauch Issled. Gornoraz. Inst. N.º 22, 124-134, 1957.
8. FED'KOVSKI I. ., Behavior of ferricyanide during flotation of Molybdenum ores. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Gorn Zh., 16 (2), 157-60, 1973.
9. SHEIKH, N. LEJA, J. Preparation and Stability of Copper Ethyl Xanthate in hot acid and alkaline solutions, J. Coll. and Interf. Sci, 47 (2), 300-8, 1974.
10. LEJA, J, LITTLE L. H., POLING G. W. Xanthate adsorption Studies using infrared spectroscopy Trans. Inst. Min. Metall. 72, 407-23, 1963.
11. GOLIKOV A. A., NAGIRNIK F. I., Conditions of efficient depression with cyanamide during selective flotation of sulfide Tsvet. Metall., 5-10, 1963.
12. CASTRO, S., Adsorción de Xantatos sobre CuO. Minerale, 27, N.º 118, 12-6, 1972.
13. BUSTAMANTE, H., CASTRO, S. Hydrophobic effects of Sodium Sulphide on malachite flotation Trans. Inst. Min. Metall., 84, 167-171, 1975.
14. CASTRO, S., GAYTAN H., GOLDFARB, J., The stabilizing effect of Na₂S on the Collector Coating of Chrysocolia. Intern. yours Miner. In. press.