

BIO-OXIDACIÓN DE CONCENTRADOS DE ESTAÑO DE LA EMPRESA MINERA COLQUIRI

M.Sc. Ing. Octavio Hinojosa C.
Dr. Ing. Gerardo Zamora E.

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Técnica de Oruro

RESUMEN

Los procesos de oxidación son usados como pretratamiento de minerales y concentrados sulfurosos, principalmente para facilitar un posterior trabajo de extracción de minerales valiosos. Los métodos disponibles para la oxidación son procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos; éstos últimos han sido usados masivamente para la obtención de los metales, proceso que está siendo reemplazado por la bio-oxidación.

Efectivamente, en este trabajo se demuestra una vez más que el proceso de biotratamiento puede ser una alternativa eficaz y limpia a la tostación de concentrados de estaño y para ello se efectuaron pruebas con los concentrados de estaño provenientes del distrito minero de Colquiri.

A partir de una muestra con las siguientes leyes: 42.67% Sn, 15.46% Fe, 13.07% S, 0.47% As, 0.09% Sb y 3.40% Zn, se logra eliminar el 92% del azufre y el mineral biooxidado tiene la siguiente composición química: 44.47% Sn, 1.15% S, 0.04% As, 3.64% Fe, 0.08% Zn y 0.04% Sb.

Las condiciones de operación para la biooxidación de este tipo de concentrados fueron: pH, 1.5; temperatura, 35 °C; medio nutriente, tuovinen; tamaño de grano, 80% -75 micrones; % sólidos, 20; tiempo, 18 días (3 etapas de 6 días).

La eliminación de impurezas, especialmente azufre y arsénico de los concentrados de estaño por biooxidación es la solución al problema ambiental de las emanaciones gaseosas generadas por el proceso de tostación.

INTRODUCCIÓN

En menos de 15 años la bio-oxidación de minerales sulfurosos ha pasado de un método desconocido y poco practicado, que sólo se usaba para recuperar cobre a partir de menas y residuos pobres, a una exitosa y nueva tecnología de producción.

La bio-lixiviación de minerales de cobre continúa siendo la aplicación más significativa. La bio-lixiviación del uranio fue exitosamente probada a escala industrial. Nuevos adelantos de esta técnica están siendo aplicados en la bio-oxidación de minerales y concentrados refractarios de oro; ampliando rápidamente su campo de acción al tratamiento de residuos mineros y al drenaje ácido de mina. También se está aplicando en procesos de bio-restauración ambiental

incluyendo la bio-adsorción de metales, tratamiento en wetlands de drenajes ácidos de roca y biodegradación de cianuro residual de procesos de cianuración⁽¹⁾.

Los procesos de oxidación son usados como pretratamiento de minerales y concentrados sulfurosos, principalmente para facilitar un posterior trabajo de extracción de minerales valiosos. Los métodos disponibles para la oxidación son procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos; éstos últimos han sido usados masivamente principalmente para la obtención de los metales, proceso que está siendo reemplazado por la bio-oxidación.

La bio-oxidación es un proceso efectivo, eficiente, seguro y ambientalmente amigable para tratar minerales y concentrados sulfurados. Los adelantos y aspectos positivos

más relevantes de la bio-oxidación respecto al proceso de tostación son^{(1), (2)}:

- Bajos costos de inversión y de operación.
- Eliminación de la principal fuente actual de contaminación atmosférica (SO₂).
- Eliminación parcial o total de las principales impurezas presentes en el concentrado (As, Sb y otros sulfuros).
- Tiempo más corto de construcción de la planta.
- Manejo medio-ambiental del proceso menos costoso.
- Control y operación simple, no requiere de mano de obra calificada.

Entonces, la importancia de la microbiología en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurosos es reconocida cada vez más y en mayor proporción y los conocimientos desarrollados en los últimos años sobre los géneros de bacterias activas con respecto a la disolución de sulfuros, deben ser aprovechados en la aplicación de la tecnología a nivel de la pequeña, mediana y gran minería.

La propuesta de este trabajo de investigación es bio-oxidar los sulfuros presentes en los concentrados de estaño de la Empresa Minera Colquiri, como una alternativa de mitigación del impacto ambiental generado por su respectiva etapa de tostación cuando éstos son sometidos a operaciones de reducción en la metalúrgica Vinto.

OBJETIVO

El objetivo general del presente trabajo de investigación es: “emplear el proceso de oxidación biológica para oxidar los sulfuros presentes en los concentrados de estaño de la Empresa Minera Colquiri, como una alternativa a la oxidación pirometalúrgica”.

Esta oxidación se realizará usando los parámetros optimizados en el trabajo: “Mitigación del impacto ambiental generado por la tostación de concentrados de estaño mediante biooxidación”⁽³⁾; estos son: tamaño de grano, 80% -200 mallas Tyler; % sólidos, 20; tiempo de biooxidación, 18 días (3 etapas de 6 días). Otras variables que permanecieron constantes son: pH, 1.5; adición de nutrientes, tuovinen; temperatura, 35 °C y velocidad de agitación, 130 rpm.

EXPERIMENTACIÓN MUESTRA MINERAL

Para el desarrollo del trabajo de investigación se contó con una muestra representativa del concentrado de estaño que actualmente produce la empresa, que se obtiene a partir de la concentración gravimétrica del producto no magnético de la separación magnética de la pirrotina, del circuito actual de tratamiento; las principales características físicas del material en cuestión son: el d₈₀ es 100 micrones, una granulometría relativamente fina, el peso específico de la muestra es de 4.76 g/cm³.

Los resultados del análisis químico y mineralógico son presentados a continuación:

TABLA 1. Análisis químico de la muestra.

ELEMENTO	LEY (%)	ELEMENTO	LEY (%)
Estaño	42.67	Arsénico	0.47
Hierro	15.46	Antimonio	0.09
Azufre	13.07	Zinc	3.40

El análisis por difracción de rayos X de la muestra indica la presencia mayoritaria de casiterita y sílice, seguida de pirrita y pirrotina y en forma menos abundante, sulfuros de zinc, arsénico y antimonio; también contiene siderita.

Efectuando una flotación colectiva de sulfuros se establece que la cantidad de éstos representan el 36% en peso.

EQUIPO Y MATERIAL EXPERIMENTAL

El trabajo se realizó en los laboratorios de la Carrera de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Técnica de Oruro, principalmente en el de bio-hidrometalurgia. Para la esterilización del material y las soluciones, se siguieron pasos ya establecidos en este tipo de trabajos y sugeridos en la bibliografía especializada como los anotados por Zamora⁽⁴⁾, Yugar⁽⁵⁾ y que fueron publicados.

El total de la muestra recibida fue molida a 80% -200 mallas Tyler; luego de mezclar y homogeneizar, se cuarteó, en número de muestras y pesos necesarios y suficientes para la realización de las pruebas.

El aislamiento y la adaptación de los cultivos al sustrato mineral se efectuó siguiendo las especificaciones explicadas anteriormente. Para la adaptación de bacterias al sustrato mineral proveniente de Colquiri, se utilizó agua ácida de la mina San José como inóculo y como solución nutriente el medio tuovinen para la etapa de aislamiento de cultivos.

Los tiempos de adaptación se prolongaron mucho más que los tomados con otros concentrados similares, por ejemplo Vinto; esto se debía a que este material contenía todavía reactivos residuales en su superficie; de todas formas se completó este estudio para saber la incidencia de este tipo de materiales durante el biotratamiento. Para posteriores pruebas tuvo que desorberse los reactivos residuales; de esta manera se bajaron los tiempos de tratamiento.

BIO-OXIDACIÓN DE LA MUESTRA

La bio-oxidación en pulpa se realizó bajo las mismas condiciones anotadas en la etapa de adaptación de cultivos, con cultivos adaptados al mineral y tomando en cuenta los valores óptimos de las variables: granulometría, densidad de pulpa y tiempo de oxidación.

Se tomaba 83% de solución nutriente tuovinen esterilizada, más el mineral a ser tratado manteniendo 20% sólidos, ácido sulfúrico hasta llegar a un pH de 1.5, finalmente se añadía el cultivo adaptado de thiobacillus en una proporción de 17% del volumen total.

Con la inoculación se iniciaba el tiempo cero de la prueba manteniendo las condiciones según los requerimientos de la

prueba. Para equilibrar las pérdidas de agua por evaporación se pesaba los erlenmeyers antes de la iniciación de las pruebas y se completaba el peso inicial adicionando agua bidestilada, esta operación de control de peso se realizaba cada dos o tres días. Este control servía, al mismo tiempo, para efectuar el control del potencial de oxidación.

Para determinar la población bacteriana existente en el cultivo se tomaba una pequeña muestra de solución clara (sin sólidos) con una pipeta; luego se llenaba por el borde de la cámara de Thoma tapada con vidrio plano y delgado. Se esperaba un tiempo de 2 minutos para contar las bacterias existentes con un aumento en el microscopio de aproximadamente 400x; este control se realizaba en la etapa de adaptación ya que posteriormente era suficiente control el color de las soluciones y el potencial de oxidación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PRUEBA DE ADAPTACIÓN

Una vez alcanzada una población bacteriana densa (no menor a 10^8 bacterias/ml) y haber eliminado la fase lag de retardo en el desarrollo del cultivo bacteriano, se procedió a la transferencia y cultivo de estas bacterias sobre el sustrato mineral, adecuadamente preparado, y con solución del medio nutriente de tuovinen, bajo condiciones estandarizadas. La figura 1, muestra el resultado obtenido.

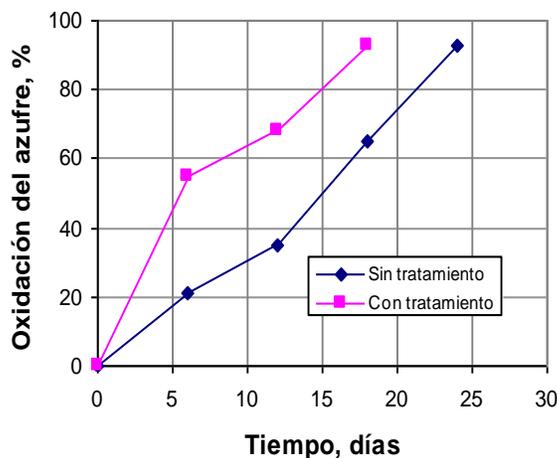


Figura 1. Adaptación bacteriana al sustrato mineral de Colquiri con y sin tratamiento de los reactivos residuales de flotación.

Las primeras pruebas se realizaron con el material tal como se obtuvo en el muestreo, principalmente por la fineza del material, el d_{80} del mismo es 100 micrones, por tanto a este material se denominó sin tratamiento. Posteriormente, y en vista de no lograr resultados favorables en los tiempos previstos, se optó por realizar un tratamiento a este material que consistía en remoler a -400 mallas Tyler y lavar con solución diluida de ácido acético caliente. Los resultados alcanzados se muestran en la figura 1.

La oxidación del azufre sin tratamiento se explica debido a la facilidad de oxidación de la pirrotina y en menor proporción de marcasita – pirita, en el concentrado en medios ácidos y aireados.

La tendencia de las curvas y el tiempo que requirió esta etapa hasta lograr poblaciones bacterianas adaptadas, para la muestra sin tratamiento, son mayores a los requeridos por otro tipo de concentrados de estaño, como los que tratan actualmente en la metalúrgica Vinto.

En efecto, la adaptación de las bacterias se muestra lenta por las mismas características antes explicadas, pero con una variante importante en este caso; los concentrados de Colquiri, mostraban residuos de reactivos de flotación aspecto que incidió definitivamente en los tiempos de adaptación; al margen del efecto negativo de reactivos residuales es posible también que estén interactuando negativamente pequeñas cantidades de residuos lubricantes y algunos otros componentes peligrosos para la actividad y desarrollo bacteriano.

Si bien, al final se logran extracciones aceptables del azufre aún cuando los tiempos eran exageradamente largos, como se puede apreciar en la figura 1, se tuvo que efectuar un tratamiento de limpieza de las superficies minerales de los reactivos residuales, primero con una molienda y luego un atricionamiento con agua caliente y ácido acético; este aspecto mejoró sustancialmente en el tiempo de oxidación, en el mismo gráfico se puede observar esta diferencia.

De esta manera, la respuesta que se obtuvo con este mineral es similar a otros que no presentan residuos nocivos en su superficie; es decir, que la oxidación en tres etapas logra una respuesta positiva, como se observa en la figura 1.

La respuesta del concentrado de Colquiri al proceso de biooxidación, después del tratamiento, es mejor que con concentrados de estaño con contenidos de azufre menores a 7%, ya que el contenido inicial de azufre en el concentrado de Colquiri es mucho mayor y el resultado final es ligeramente mejor porque entre los componentes sulfurados está presente la pirrotina y este sulfuro es más susceptible al biotratamiento de acuerdo a la distribución antes explicada.

Las pruebas de adaptación estaban encaminadas a contar con un cultivo bacteriano adaptado y en base a parámetros ya establecidos, efectuar dos pruebas. Con este mineral no se estudiaron parámetros indicados en el proceso en vista de que esta situación ya se realizó con otro mineral.

PRUEBA DE BIO-OXIDACIÓN

Esta prueba, tal como se explicó anteriormente, se realizó tomando en cuenta los mejores parámetros antes estudiados⁽³⁾; es decir, tamaño de grano, 80% -200 mallas Tyler; % sólidos, 20 y tiempo de bio-oxidación, 18 días.

Previo tratamiento del concentrado explicado en el punto de adaptación bacteriana, se corrieron 2 pruebas simultáneas; los resultados obtenidos (sólo en uno de ellos se efectuó el análisis completo), son mostrados en la tabla 2.

De estos resultados se desprende que el concentrado de Colquiri, de características mineralógicas mostradas en la

tabla 1 y análisis por difracción de rayos X ya explicada, es susceptible al proceso de bio-oxidación.

El tamaño de grano se adecua perfectamente a los requerimientos de la prueba; es decir, que no fue necesario grados de molienda más bajos basados en el mayor contenido de azufre; por tanto, trabajar con tamaños de grano que en un

80% estén por debajo de 200 mallas Tyler es manejable desde el punto de vista económico y técnico, económico por el costo de la molienda y técnico, principalmente, por la posterior etapa de separación sólido/líquido, ratificando plenamente anteriores estudios como los que menciona Spencer⁽⁶⁾ e Hinojosa, Zamora⁽³⁾.

Tabla 2.- Análisis químico final del mineral de Colquiri biooxidado

ELEMENTO	SIN BIOOXIDAR	BIOOXIDADO		% ELIMINADO
		Prueba 1	Prueba 2	
Estaño	42.67%		44.47%	-
Azufre	13.07%	1.14%	1.15%	91.20
Arsénico	0.47%		0.04%	91.49
Hierro	15.46%		3.64%	76.46
Zinc	3.40%		0.08%	97.65
Antimonio	0.09%		0.04%	55.56

El % sólidos usado también parece ser el adecuado ya que se temía que por el mayor contenido de azufre en la muestra debía rebajarse aún más el % sólidos, pero no fue así y los resultados alcanzados con este parámetro son satisfactorios; luego, el requerimiento de la cantidad de carbono para la síntesis de las células, que provienen del CO₂ presente en el aire por una parte y por otra la cantidad de oxígeno necesaria para el metabolismo de las bacterias son suficientes como para lograr biooxidar la mayor parte del azufre presente en la muestra estudiada.

El tiempo de residencia empleado, de 18 días, también es suficiente. A pesar del mayor contenido de azufre no fue necesario ampliar el tiempo de biooxidación y esto se debe, principalmente a que el sulfuro mayoritario presente en los concentrados de Colquiri es la pirrotina con características de respuesta más favorable a la biooxidación que la propia pirita^{(2), (7)}. Es importante remarcar que para usar estos tiempos óptimos fue necesario tratar el concentrado a través de una limpieza, principalmente de los reactivos de flotación residuales que se encuentran presentes en la superficie del mineral en cuestión.

Finalmente, respecto al tratamiento de la solución ácida de biooxidación por neutralización-precipitación, porque no podría evacuarse en las condiciones obtenidas, principalmente por su acidez y presencia de cantidades importantes de arsénico, hierro y otros metales, debe efectuarse la neutralización en dos etapas^{(3), (8)}, primero a pH 5 para la precipitación del Fe³⁺ y luego subir el pH hasta 8 para garantizar la precipitación de la mayor parte de las otras impurezas como Pb, Cd y Zn principalmente. De esta manera se obtendrán efluentes^{(9), (10)} "limpios", que cumplen las normas medioambientales⁽⁸⁾ para ser desechados al medio ambiente o en su caso recirculados al propio circuito de tratamiento.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, de los análisis correspondientes y las observaciones durante el transcurso del trabajo se puede colegir lo siguiente:

- En la etapa de aislamiento de cultivos es muy importante lograr poblaciones bacterianas por encima de 10⁸ bacterias/ml, de esta manera se garantizará una adaptación al sustrato mineral aceptable y una posterior oxidación de los sulfuros.
- En la etapa de adaptación de cultivos es importante, principalmente para la reducción del tiempo de residencia que los concentrados de estaño con contenidos residuales de reactivos de flotación, ser tratados para limpiar y eliminar los mismos.
- Por medio de la adaptación se logra: maximizar la velocidad de reproducción bacteriana, maximizar las velocidades de extracción del Fe y resistencia de la bacteria a mayores concentraciones de iones metálicos disueltos.
- La eliminación de impurezas, especialmente azufre y arsénico de los concentrados de estaño por biooxidación es la solución al problema ambiental de las emanaciones gaseosas generadas por el proceso de tostación.
- Las mejores condiciones de operación para la biooxidación de los concentrados de Colquiri son:

pH:	1.5
Temperatura:	35 °C
Medio nutriente:	Tuovinen
Tamaño de grano:	80% -75 micrones
% sólidos:	20
Tiempo:	18 días (3 etapas de 6 días)
- En estas condiciones se elimina el 92% del azufre y el mineral biooxidado tiene la siguiente composición química:

mica: 44.47% Sn, 1.15% S, 0.04% As, 3.64% Fe, 0.08% Zn y 0.04% Sb.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brierley J.A. and Brierley C. L., Reflections on and considerations for biotechnology in the metals extraction industry, *Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and innovations*, J.B. Hiskey and G. W. Warren Editors, AIME, Colorado, 1995, USA, cap. 40, pp. 647-659.
2. Hinojosa O., Oxidación de sulfuros, importante proceso de pretratamiento, TPA 5340, Seminario, Maestría en Tecnología de Protección ambiental, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, Oruro, enero, 2002.
3. Hinojosa O., Zamora G., Mitigación del impacto ambiental generado por la tostación de concentrados de estaño mediante bio-oxidación, *Revista Metalúrgica* N° 24, pp 14-25, Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Técnica de Oruro, julio, 2003.
4. Zamora G. E., Bio-oxidación con cultivos mixtos de *Thiobacillus Ferrooxidans* y *Thiooxidans*, como método de pretratamiento de minerales sulfurados de oro y plata, MET 399: Proyecto de Grado, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, febrero 1990.
5. Yugar Y. E., Bio-lixiviación del mineral complejo de la Mina Bolívar, MET 399: Proyecto de Grado, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 1993.
6. Spencer A. Peter, Essential stages in the evaluation of bacterial oxidation as a treatment option for sulphide concentrate, jan 1997 (Tomo I, artículos varios biooxidación/biolixiviación, biblioteca Metalurgia).
7. Ojeda L. R , Estudio del efecto inhibitor de iones en el proceso de biooxidación IRSA, MET 399: Proyecto de Grado, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 1999.
8. Zamora G. E., PTA 5220: Tecnología de Protección Ambiental II, Segundo Semestre, Maestría en Tecnología de Protección Ambiental, Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 2001.
9. Brown J. V. and Irvine G. W., Bio-oxidation of Sulphide Minerals at Wiluna, Fifth Mill Operators Conference, Roxby Downs, 16-20 October, 1994, pp. 235-240.
10. Brown A., Irvine W. and Odd P., Bioleaching – Wiluna Operating Experience, (Tomo I, artículos varios biooxidación/biolixiviación, biblioteca Metalurgia).