

TÉCNICAS NO CONVENCIONALES DE FLOTACIÓN DE PARTÍCULAS FINAS DE SULFUROS DE COBRE Y MOLIBDENO.

Unconventional Flotation Techniques of Copper and Molybdenum Sulphides Fines

RESUMEN

Se presentan resultados (laboratorio y piloto) de dos técnicas de flotación de partículas minerales finas ($<38 \mu\text{m}$) de sulfuros de Cu y Mo: Acondicionamiento en Alta Intensidad y flotación extensora (*extender*). La eficiencia global fue superior con las técnicas estudiadas: mayores recuperaciones de Cu y Mo, mejor cinética y menores grados de arrastre hidrodinámico. Con la flotación “extender” (mejores resultados), empleando aceite Diesel ($> 60 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$), las recuperaciones de Cu y Mo y sus cinéticas fueron 2-5 % superiores al estándar. Se analizan los mecanismos y el potencial de estas técnicas para el tratamiento avanzado de finos de minerales.

PALABRAS CLAVES: Emulsiones aceite/agua, acondicionamiento, flotación, partículas finas.

ABSTRACT

This paper summarises recent advances in flotation research in copper and molybdenum sulphides fines and ultrafines ($<38 \mu\text{m}$) mineral recovery by two different techniques, at laboratory and pilot scale. HIC, high intensity conditioning and extender flotation. Both techniques yielded higher metallurgical efficiencies than the mill standard: higher metallurgical recoveries of Cu and Mo, higher process kinetics and low entrainment. Extender flotation (best results) with Diesel Oil ($>60 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$) Cu and Mo recoveries and process kinetics were 2-5% higher than the mill standard. The mechanisms involved and potential of these techniques for treatment of fines and ultrafines particles are envisaged.

KEYWORDS: Oil/water emulsions, conditioning, flotation, fine particles.

ELVES MATIOLO

Ingeniero de Minas, M. Sc.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM)
elves.matiolo@ufrgs.br

FABIANO CAPPONI

Ingeniero de Minas, M.Sc.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM)
fabiano.capponi@ufrgs.br

RAFAEL T. RODRIGUES

Ph. D.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Profesor y Pesquisador del Laboratorio de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM)
rafael.teixeira@ufrgs.br

JORGE RUBIO

MSc., Ph. D.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Profesor, Pesquisador y Coordinador del Laboratorio de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM): www.lapes.ufrgs.br/lm
jrubio@ufrgs.br

1. INTRODUCCIÓN

Las concentradoras de sulfuros metálicos han sido diseñadas para la recuperación de partículas medianas de alta cinética de flotación, entre otras las portadoras de cobre o molibdeno. Las condiciones de molienda, clasificación, acondicionamiento, equipos (hidrodinámica/aireación), parámetros operacionales, flow-sheets y plantas de tratamiento de relaves-PTR, no fueron, ni están optimizadas para la recuperación de partículas finamente divididas, finas, F, (< 13 micrones) y ultrafinas, UF, (< 5 micrones) [1, 2, 3, 4]. Entre los principales problemas encontrados en planta pueden ser citados los siguientes:

- a) En cualquier sistema de flotación existe un tamaño y una distribución de tamaño de burbujas óptimas, donde la “captura” de partículas por burbujas es máxima. Por lo tanto, si se tiene una distribución granulométrica amplia de partículas de valor (F-UF + medianas + gruesas), teóricamente se debería disponer de una correspondiente distribución (amplia) de tamaño de burbujas (mejor con finas y medianas) [2, 5, 6]. Esto no ocurre en las condiciones actuales de flotación en planta y por ello que las mayores pérdidas se concentran en las fracciones F y UF.
- b) Las condiciones hidrodinámicas en las etapas de acondicionamiento y en las celdas de flotación no

permiten la agregación física (vía colisiones) o físico-química (vía fuerzas interfaciales atractivas) donde las partículas F-UF pudieran tener la posibilidad de aumentar de tamaño hasta el intervalo óptimo de captura por las burbujas.

Existe generación de partículas F-UF en etapas de molienda fina y remolienda aumentando la proporción de estas fracciones en planta concentradora. El problema de recuperación de fracciones finas y ultrafinas (F-UF) ha sido analizado exhaustivamente y diversos autores [1, 2, 7, 8] han demostrado las dificultades encontradas no procesamiento de estas partículas, por sus características inherentes, o sea, pequeña masa, superficie específica elevada y alta energía superficial. Las alternativas para o aumento de recuperación de F-UF son diversas y presentan un grado diferenciado de eficiencia y muchas de ellas tuvieron éxito solamente en escala de laboratorio o piloto. Las técnicas emergentes existentes son basadas en nuevos conceptos de disminución de la generación, en planta, de finos y ultrafinos, de la optimización de la "captura" de partículas por burbujas y del aumento do tamaño de las partículas problema.

De todas estas alternativas, la flotación extensora y el AAI parecen ser las de mayor potencial para o caso de F-UF de sulfuros metálicos [2, 9]. Los mecanismos involucrados que ocurren en el AAI tienen relación, entre otros, con la limpieza superficial de las partículas y con la agregación entre ellas como resultados do aumento de las colisiones entre las partículas hidrófobas (con colector). El último mecanismo es debido a adhesión "provocada" de las partículas finas entre si o en la superficie de las partículas mayores (medias). En el proceso de flotación extensora, aceites no polares son utilizados como tal o en la forma de emulsión (para aumentar su difusión en solución acuosa) en concentraciones del orden de 20-100 g·t⁻¹ juntamente con los colectores tradicionales [10, 11, 12, 13, 14]. Es importante destacar que la característica más importante en este caso es la no existencia de adsorción molecular clásica y si una "interacción" inicial entre gotas y partículas. Como las gotas son hidrófobas, la interacción ocurre por fuerzas hidrófobas con las partículas que ya poseen colector e incluye etapas de colisión y adhesión (formación de lente). Inmediatamente después que ocurre la adhesión, el aceite (a gota) se "esparce" sobre la superficie de la partícula aumentando considerablemente la hidrofobicidad [2, 12]. Este fenómeno de esparcimiento es el que le da el nombre de extensora a la técnica y tiene el sentido de extensión de una película superficial.

El presente trabajo tuvo por objetivo evaluar, en escala de laboratorio, la flotación de sulfuros con Acondicionamiento en Alta Intensidad y la flotación "extender", con adición de aceites emulsionados. La comparación de los resultados fue realizada a través de la recuperación de cobre y molibdeno, leyes de concentrados y constantes cinéticas de flotación. Este

análisis incluye además una evaluación metalúrgica por fracción granulométrica, en el intervalo < 38 μm .

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Mineral: Muestra representativa de un mineral sulfurado de cobre y molibdeno de la empresa Codelco (Chile), con 33% de la masa y en torno de 37% de Cu contenido en las fracciones F-UF (< 38 μm). La figura 1 muestra la distribución granulométrica y de Cu (0,05% de Mo) en la muestra utilizada nos estudios de flotación. Las fracciones < 75 μm fueron analizadas usando microtamices (Restch-Alemania).

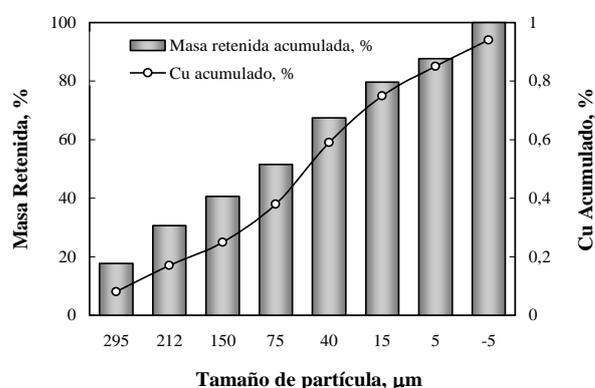


Figura 1. Distribución de masa y de cobre en la muestra.

Reactivos: SF 113 (isopropil xantato de sodio) y SF 506, como colectores de los minerales portadores de Cu y Mo, y una mezcla de DF 250 (propileno glicol), MIBC (metil isobutil carbinol) y aceite de pino como espumante. El pH fue regulado con leche de cal y el aceite Diesel utilizado en los ensayos corresponde al aceite comercializado en los puestos de combustibles de Porto Alegre, con densidad de 0,831 g·cm⁻³, 38,82 grados API y viscosidad de 4,5 cp (mPa·s).

2.2. Métodos

Ensayo Estándar (STD). Los ensayos (cuadruplicados) fueron realizados en una máquina de flotación Denver de laboratorio, en una celda cuadrada de acrílico con capacidad de 3 litros, dotada de un raspador automático de espuma. La pulpa conteniendo 38% de sólidos en peso y con pH en 10,5 regulado con leite de cal y monitoreado con un medidor de pH, marca "Analion TM" modelo PM 608, fue condicionada con los colectores SF 113 (25 g·t⁻¹) y SF 506 (8 g·t⁻¹) y con una mezcla de espumantes (25 durante 1 minuto para difusión de los reactivos a 1000 rpm en la propia celda de flotación (reactivos de planta). Después del acondicionamiento, el aire fue inyectado en la celda con un flujo de 6 L·min⁻¹ controlado por un flujímetro. Los ensayos tuvieron duración de 9 minutos y fueron colectados los concentrados de los minutos 1, 3, 5,

7 y 9 de flotación, manteniendo el volumen de la pulpa dentro de la celda constante, con inyección de agua. Las muestras (concentrados y colas) fueron filtradas en un filtro a vacío de laboratorio, marca Denver, secas en estufa por 24 horas a 100 °C, desagregadas, homogeneizadas, pesadas. Fue cuantificada (por diferencia entre los distintos pesos) el agua asociada a los concentrados y colas (para medir la flotación real o verdadera por el método de Warren [15]) y el análisis de cobre y molibdeno fue realizado a través de absorción atómica. Estos ensayos fueron realizados en períodos diferentes, como forma de evaluar la reproducibilidad y calidad de los resultados.

Los ensayos con AAI fueron realizados siguiendo el procedimiento estándar, substituyendo la etapa de acondicionamiento convencional por una en un régimen de alta turbulencia, obtenido con la introducción de “baffles” en la celda de flotación y con un aumento de la rotación do rotor de 1000 para 1400 rpm. La variable estudiada fue a energía transferida a pulpa expresada en kWh·m⁻³ de pulpa y transformada en tiempo de acondicionamiento como muestra a Tabla 1.

Esa energía fue calculada a partir de medidas da potencia consumida pelo motor de la celda, usando un watímetro.

Ensayos de flotación extensora (EXT). En los estudios de flotación extensora, con aceite Diesel emulsionado, fue colocado un volumen de aceite (en la forma de gotas) en la concentración deseada directamente, después de la adición de los colectores y mezcla de espumantes, durante un acondicionamiento de la pulpa por más un minuto. Las emulsiones homogéneas fueron preparadas con un “Turrax” marca Ingenierburüro CAT, modelo CAT NR6413 (agitador de alta velocidad) a rotación de 25000 rpm durante 10 minutos.

Ensayo/Energía transferida, kWh·m ⁻³ de pulpa	Tiempo de acondicionamiento, s
1	96
2	192
3	288
4	384

Tabla 1. Tiempo de acondicionamiento de la pulpa nos ensayos con AAI.

Las distribuciones de tamaño son mostradas en la Figura 2 donde el tamaño de gotas promedio D50 (medidor a láser Cilas) es del orden de 3 µm siendo que el máximo valor es de 10 µm. Este tamaño resultó ser independiente de la concentración de Diesel. Resultados en nivel piloto fueron obtenidos en una planta de 40 m³h⁻¹, operando con dos líneas en paralelo, para realizar el estudio comparativo con y sin adición de aceite Diesel emulsionado.

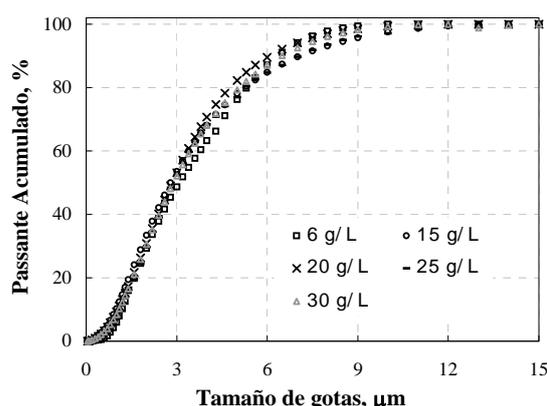


Figura 2. Generación mecánica de emulsión aceite Diesel/agua. Distribución granulométrica de las gotas en función de la concentración.

3. RESULTADOS Y DISCUSSÃO

3.1. Flotación Estándar

La Tabla 2 resume las recuperaciones globales (Cu: 84-85 %, Mo: 71-73 %) y reales* y las constantes cinéticas de flotación para sulfuros de Cu y Mo respectivamente.

Recuperación Global, %		Recuperación Real, %		Constante cinética nominal de Flotación (Modelo Klimpel), min ⁻¹	
Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo
84	71	61	44	2,9	2,2
84	73	63	43	3,1	2,1
85	73	63	45	3,3	2,4
85	73	63	45	3,0	2,2
85	73	63	44	3,1	2,2

Tabla 2. Flotación estándar (STD) de sulfuros de Cu y Mo. Valores de recuperaciones metalúrgicas y cinéticos (9 minutos de flotación).

Esta Tabla muestra una alta reproducibilidad de los datos, con desvíos padrones (estándares) menores que < 0,01 %. Estos resultados sirvieron de referencia para los valores obtenidos en las técnicas AAI y EXT.

3.2. Estudios con Acondicionamiento en Alta Intensidad (AAI)

En la Figura 3 y Tabla 3 son mostradas las recuperaciones (globales y verdaderas) de Cu y Mo y constantes cinéticas en función de la cantidad de energía transferida a la pulpa.

* = Flotación real o verdadera (“true flotation”), que es la flotación que ocurre después de adhesión burbuja/partícula [15].

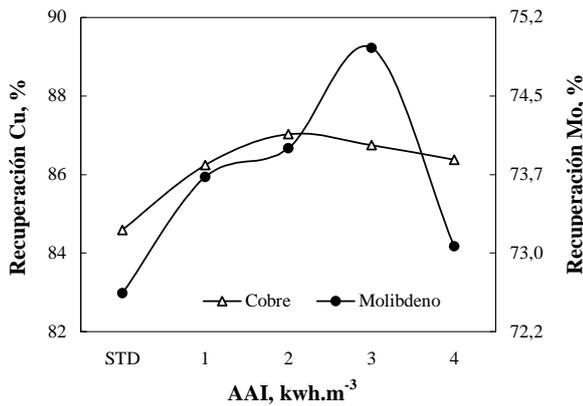


Figura 3. Efecto del grado de AAI (energía transferida) en las recuperaciones de sulfuros de Cu y Mo.

Energía transferida, kWh·m ⁻³ de pulpa	Recuperación Real, %		k, Klimpel, min ⁻¹	
	Cu	Mo	Cu	Mo
1	66,0	52	3,7	3,0
2	69,0	53	3,8	3,0
3	69,5	53	4,0	2,9
4	67,9	51	3,6	2,8
STD promedio	63,3	44	3,1	2,2

Tabla 3. Efecto del grado de AAI en las recuperaciones de sulfuros de Cu y Mo. Condiciones químicas y físico-químicas de flotación, similares a los ensayos estándar.

Como se observa en esta Figura 3 y Tabla 3 todos los ensayos con AAI presentaron aumentos en la recuperación y cinética de flotación, siendo que el ensayo con 2 kWh·m⁻³ de pulpa fue el que presentó los mejores valores. La potencia optimizada (en escala de laboratorio) para a obtención de los parámetros metalúrgicos es del orden de 2 a 3 kWh·m⁻³ de pulpa. Estos valores no necesariamente deben ser los mismos en escala industrial puesto que las condiciones hidrodinámicas y de disipación de energía son distintas. En escala de laboratorio, la potencia realmente está sobredimensionada y es la dictada por la capacidad del motor de la celda.

3.3. Estudios de flotación extensora

La Tabla 4 muestra el efecto del aceite Diesel en recuperaciones y cinéticas.

Los aumentos cinéticos y metalúrgicos fueron consistentes y reproducibles siempre. Las figuras 4 y 5 muestran, de forma comparativa, resultados de recuperación por fracción de tamaño. Usando ambas técnicas se observa una elevada eficiencia metalúrgica (recuperación por flotación) en las fracciones F-UF, objetivo de este estudio, con leve ventaja para la flotación extensora).

Ensayo	OD g·t ⁻¹	Cobre		Molibdeno	
		R global, %	k, min ⁻¹	R global, %	k, min ⁻¹
STD	-	85	3,0	73	2,2
Ext-OD	30	85	3,4	73	2,3
Ext-OD	60	87	4,0	76	2,2
Ext-OD	90	89	3,4	78	2,3
Ext-OD	120	87	3,4	75	2,6

Tabla 4. Flotación extensora de sulfuros de Cu y Mo. Recuperación metalúrgica y constante cinética entre ensayos STD y con Diesel (OD) emulsionado.

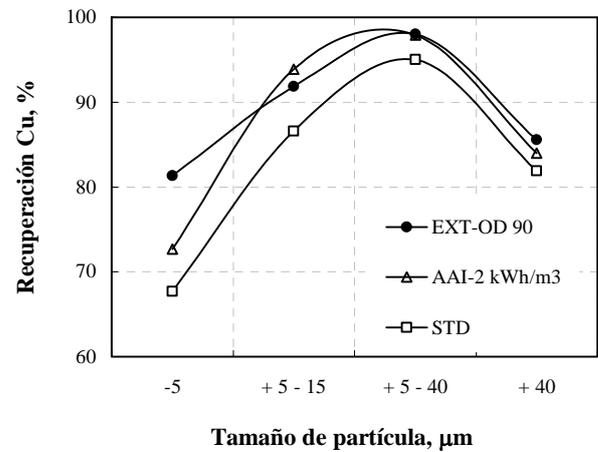


Figura 4. Flotación con AAI y Extensora de sulfuros de cobre. Recuperaciones metalúrgicas de Cu por fracción granulométrica.

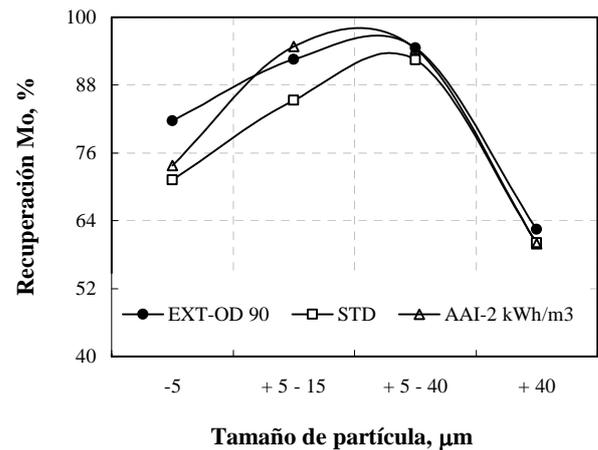


Figura 5. Flotación con AAI y Extensora de Molibdenita. Recuperaciones metalúrgicas de Mo por fracción granulométrica

Estos resultados en conjunto con los aumentos de recuperación real comprueban que existe una mayor capacidad de captura de partículas F-UF por las burbujas,

efecto que debe ser debido a la agregación de las partículas pequeñas.

3.4. Estudios de flotación extensora en nivel piloto

La Figura 6 muestra el flowsheet básico del circuito de flotación piloto, con capacidad de 40 t/h. Cada línea posee el mismo número de celdas que operan en condiciones similares. Fueron realizados dos pilotajes de 21 días, de forma comparativa con (línea 1) y sin emulsión (línea 2) y fueron medidas leyes y recuperaciones en concentrados rougher y global (rougher + cleaner).

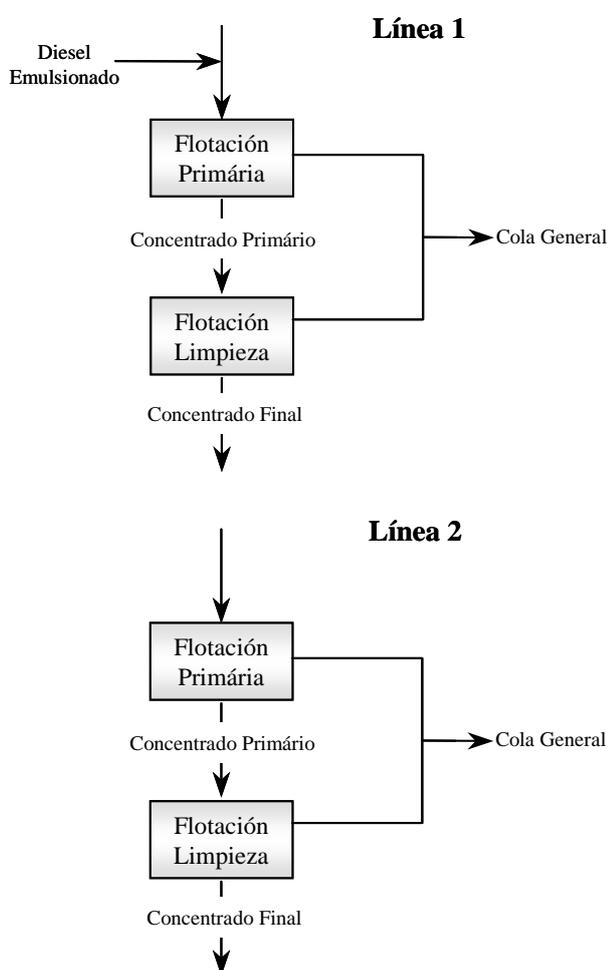


Figura 6. Flowsheet de la planta piloto de flotación, 40 t/h cada línea, una con adición de emulsión aceite Diesel/agua.

Los resultados, mostrados en la Figura 7 comprueban los estudios de laboratorio. En la mayoría de los ensayos, de validación, continuos de 21 días cada pilotaje, los valores de delta % R, o sea la variación entre la % R del ensayo con respecto al estándar, fue siempre positivo tanto en la etapa rougher como en la global (rougher más cleaner).

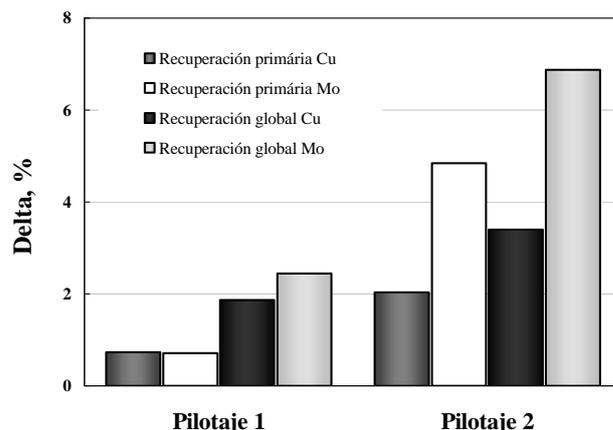


Figura 7. Flotación extensora. Resultados en escala piloto. Delta = % R - % R STD (estándar). Cada pilotaje, de 15 días de duración.

3.5. Mecanismos propuestos

En el caso del AAI, el éxito es probablemente función (entre otros) de la eficiencia de la agregación por adhesión de las fracciones F-UF en la superficie de partículas mayores y con mayor flotabilidad entre si. Esta agregación ocurre por adhesión “provocada” de las partículas finas entre si o en la superficie de las partículas mayores (medias) y se logra a través de la agitación intensa que permite optimizar las colisiones efectivas. Si las mayores son de composición mineralógica diferente, o proceso de flotación se conoce como transportadora (auto-transportadora si son de la misma especie). En condiciones de alto cizalle, las propias finas y ultrafinas pueden agregarse entre si pelo proceso de homo-agregación por efecto hidrófobo [2]. Se concluye que esta AAI debería ser estudiada en nivel piloto para verificar el valor de la energía requerida en régimen continuo.

En relación a la flotación extensora, los mejores resultados obtenidos con el petróleo Diesel emulsionado tiene relación con la existencia de grupos parafínicos y nafténicos que tienen afinidad por sulfuros tratados con xantatos y derivados, aumentando la hidrofobicidad de todas las partículas y la agregación de las partículas finas y ultrafinas [12, 16].

En la flotación extensora no convencional, el aceite es adicionado después de la adición de los colectores convencionales en la forma de emulsión (gotas con d50 de aproximadamente 3 µm) para aumentar la difusión en la celda y no afectar la espuma. Esta flotación tiene por objetivo aumentar tanto la hidrofobicidad como también realizar a agregación de las partículas minerales [2, 9]. Los principales factores que se considera en la flotación “extensora” son los siguientes:

- El tipo (composición química), concentración y forma de adición do aceite o mezclas de estos;
- La interacción entre el colector y el aceite;

- El efecto del aceite en las características estructurales de la espuma;
- La agregación por fuerzas hidrófobas entre las partículas cubiertas con aceite [2].

Esta flotación extensora también presenta ventajas en la flotación de gruesos pues dependiendo de la concentración de aceite utilizada, el agregado burbuja-partícula puede presentar densidad mucho menor (por la densidad del aceite), facilitando el transporte de las partículas pelas burbujas [2].

4. CONCLUSIONES

Las técnicas de flotación con acondicionamiento en alta intensidad-AAI y la extensora, con la adición de aceite Diesel emulsionado aumentaron significativamente las recuperaciones metalúrgicas de Cu y Mo (con leyes similares al estándar), las recuperaciones por flotación real (sin arrastre vía partícula-burbuja) y las constantes cinéticas de flotación, especialmente de las fracciones finas y ultrafinas. Los resultados son explicados en términos del aumento de la captura de agregados de partículas por burbujas y se concluye que ambas técnicas tienen un gran potencial para ser implementadas en planta industrial.

AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a Codelco-Chile, a todas las instituciones que apoyan a la investigación en Brasil y en Chile.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Trahar, W.J., "A rational interpretation of role of particle size in flotation". *International Journal of Mineral Processing*, vol 2, 1981, pp 289-327.
- [2] Rubio, J. Capponi, F., Matiolo, E., Nunes, D. Guerrero, C.P., Berkowitz, G., "Advances in flotation of mineral fines". In: Proceedings XXII International Mineral Processing Congress, 2003, pp 1014-1022.
- [3] Rubio, J.; Capponi, F.; Matiolo, E. "Flotation of sulphides ore fines and ultrafines particles". In: Proceedings XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 2006, pp. 587-592.
- [4] Matiolo, E., Capponi, F. y Rubio, J. "Técnicas para recuperar minério de cobre". *Brasil Mineral*, 2004, 229, pp 144-150.
- [5] Yoon, R.H., "The role of surface forces in flotation". In: Proceedings of XXI International Mineral Processing Congress, 2000, pp B8a1-B8a7.
- [6] Zhou, Z.A., Xu, Z., Finch, J. A., Hu, H. and Rao, S.R., "Role of hydrodynamic cavitation in fine particles flotation". *International Journal of Mineral Processing*, 1997, vol 51, pp 139-149.
- [7] Collins, D. N. and Read, A.D., "The treatment of slimes". *Mineral Science and Engineering*, 1971, vol 3, pp 19-31.
- [8] Sivamohan, R., "The problem of recovering very fine particles in mineral processing - a review". *International Journal of Mineral Processing*, 1990, 28, 247-288.
- [9] Capponi, F., Matiolo, E., Rodrigues, R.E. y Rubio, J. "Flotação Extensora de Finos de Minérios de Cobre e Molibdênio". Em: XXI ENTMME – Encontro Nacional de Tratamiento de Minérios y Metalurgia Extractiva, Natal, Noviembre 2005, Brasil.
- [10] Song, S., Valdivieso, A.L., Ding, Y., "Effects of non polar oil on hydrophobic flocculation of hematite and rhodochrosite fines". *Powder Technology*, 1999, vol 101, pp 73-80.
- [11] Duong, C., Choung, J., Xu, Z., Szymanski, J., "A novel process for recovering clean coal and water from coal tailings". *Minerals Engineering*, 2000, vol 13, pp 173-181.
- [12] Laskowski, J.S., Oil assisted fine particle processing. In: "Developments in mineral processing", eds J.S. Laskowski and J. Ralston, Elsevier, 1992, pp 361-394.
- [13] Laskowski, J.S., Wang, Q., "Amine-containing oils as extenders in the flotation of sylvinitic ores". In: Proceedings of XX International Mineral Processing Congress, 1997, vol 3, pp 3605-3616.
- [14] El-Shall, H., Abdel-Khalek, N.A., Svoronos, S., "Collector-frother interaction in column flotation of Florida phosphate". *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 58, pp 187-199.
- [15] Warren, L.J., "Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests". *International Journal of Mineral Processing*, 1985, vol 14, pp 33-44.
- [16] Hoover, R. M. y Malhotra, D., "Emulsion flotation of molybdenite". In: Flotation. A M. Gaudin Memorial Volume, 1976, vol 1, pp 485-505.