

Efecto de antiincrustantes y agua de proceso en pruebas de flotación a nivel laboratorio.

Ramos Claudia¹, Ovalle Arantxa^{2*}

¹Centro de Investigaciones metalúrgicas de Grupo México. Centenario y turquesa S/N. Hidalgo del Parral Chihuahua.

² Centro de Investigaciones metalúrgicas de Grupo México. Centenario y turquesa S/N. Hidalgo del Parral Chihuahua.

arantxa.ovalle@mm.gmexico.com

RESUMEN

En la actualidad se reutiliza el agua de proceso, buscando minimizar el impacto ambiental además de la reducción de costos operativos. Esta agua contiene sólidos disueltos, como por ejemplo sulfato de calcio, el cual puede ser aportado tanto por los reactivos utilizados (óxido de calcio "Cal") como por el mineral.

La presencia de sulfato de calcio implica problemas para la operación por la incrustación que puede crearse en tuberías, bombas, canaletas, muestreadores, espreas, etc.; así como tener efectos negativos en los procesos de flotación de minerales.

Elizondo et al. (2017) mencionan que la presencia de iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} en valores excedentes a la solubilidad del calcio (400 ppm) pueden precipitar sobre la superficie de los minerales, reduciendo la selectividad de flotación y en consecuencia afectar las recuperaciones.

El presente estudio hace referencia a la evaluación del uso de antiincrustantes en una operación con flotación de minerales polimetálicos Pb-Cu-Zn, con alta presencia de ion calcio. Se monitoreó el contenido de calcio por 10 meses encontrando un promedio de 1936 ppm teniendo como referencia de acuerdo con Ojeda y Uribe, (2023) que una operación minera promedio se mantiene en concentraciones de 500-600 ppm.

Si bien, el uso de antiincrustantes en otro tipo de industrias se ha probado con éxito, en operaciones mineras la introducción de nuevas químicas al proceso siempre es de atención, debido a que la mineralogía y la complejidad de sus matrices son únicas para cada cuerpo mineral. Por ello, es necesario evaluar y descartar efectos negativos sobre las recuperaciones de los minerales de interés.

Se realizaron un total de 16 experimentos con agua de proceso fresca y de proceso en reposo con 2 reactivos antiincrustantes, en dosificaciones de 8 mg/L, 10 mg/L y la más alta con 14 mg/L.

Se encontraron efectos en la recuperación con el uso de agua de proceso fresca y de proceso en reposo, siendo los más significativos: la promoción de zinc en el circuito Pb-Cu y el incremento en recuperación de Pb. Estos efectos deberán considerarse en investigaciones metalúrgicas a nivel laboratorio dado que afectarán directamente en la evaluación de implementación de nuevos reactivos y su efecto económico.

Adicionalmente se observó que el reactivo A provocó promoción de zinc en el circuito de Pb-Cu y el reactivo B incrementó la recuperación de cobre en un 1%, manteniendo la distribución de Zn/Pb-Cu.

INTRODUCCIÓN

El presente estudio se desarrolló en la operación minera de una planta polimetálica Pb-Cu-Zn que procesa 4200 t/día. El objetivo principal es evaluar el efecto de un antiincrustante en su proceso debido a la alta cantidad de precipitación de yeso en las tuberías. El agua fue monitoreada por un periodo de 6 meses, encontrando concentraciones de hasta 3625 ppm de carbonato de calcio en el agua de proceso, además se analizaron otros iones tales como Pb, Cu, Mn, Zn, etc.

Aún y cuando el efecto principal del reactivo es sobre los iones de calcio, deberá corroborarse la no intervención en los circuitos de flotación. Como investigadores metalúrgicos se debe tener el respaldo de pruebas para prevenir cualquier alteración del proceso que afecte la producción de los concentrados.

Los resultados presentados corresponden a la investigación metalúrgica realizada para la definición de ingreso de un nuevo reactivo a la planta beneficio y los efectos del uso de agua de proceso fresca y reposada.

ANTECEDENTES

La incrustación de tuberías por precipitación de yeso afecta algunas operaciones mineras que utilizan cal en su proceso, lo cual se traduce en incremento de costos operativos, OPEX, por cambios de tuberías y problemas operativos debido al pobre control de agua.

En algunas operaciones de flotación de sulfuros, el agua de proceso contiene altas concentraciones de iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} que exceden los límites de solubilidad del calcio. Se especula que el calcio puede cristalizarse en la superficie del mineral, reduciendo la selectividad de la flotación y por ende la recuperación (Drelich y Hwang, 2012)

Elizondo et al., (2017) al estudiar el efecto depresor del calcio encontraron partículas de galena en colas con una mayor cantidad hidróxidos y sulfóxidos y calcio adsorbidos en las superficies del mineral comparadas con partículas de galena en los concentrados. El calcio y sulfatos puede jugar un papel como depresor en la flotación de galena.

Se ha encontrado que el Ca^{2+} puede afectar la separación Pb-Cu con el uso de dextrina como depresor de galena a pH 10.7, la recuperación de calcopirita cae drásticamente conforme la concentración de calcio incrementa, complicando la separación.

Las plantas de procesamiento de minerales sulfuro muestran concentraciones típicas de calcio en el orden de 500 a 600 ppm; estudios del efecto del ion Ca^{2+} en la flotación de esfalerita sugieren que disminuye los sitios activos durante la activación con sulfato de cobre, ya que se adsorbe sobre la superficie del mineral, (Ojeda y Uribe, 2023).

En la tabla 1 se muestra el monitoreo del agua durante 6 meses, encontrando como el valor más alto de dureza de CaCO_3 3625 ppm en el mes de septiembre, considerablemente superior a lo encontrado en la bibliografía para una planta de sulfuros (600 ppm), por lo que la incrustación y taponamiento de tuberías y espumas es constante, lo cual ha incrementado el OPEX por mantenimiento.

Tabla 1. Análisis de agua de proceso.

Análisis	AGUA DE PROCESO								
	Sep 4, 2023	Sep 11, 2023	Oct 11, 2023	Nov. 15, 2023	Jan. 29, 2024	Mar 14, 2024	Abr 19, 2024	July 5, 2024	Aug 02, 2024
Lab pH	9.54	9.35	8.92	8.55	8.85	9.04	8.96	9.41	9.22
Conductivity	3819	3231	3281	3124	3148	3680	4186	3616	3205
P-Alkalinity, as CaCO_3 (mg/L)	511	319	173	113	94	200	130	305	193
M-Alkalinity, as CaCO_3 (mg/L)	650	436	285	203	192	307	240	416	298
Calcium Hardness, as CaCO_3 (mg/L)	3625	1934	1828	1890	1598	2070	2214	2163	1714
Magnesium Hardness, as CaCO_3 (mg/L)	30	44	77	69	41	79	112	36	38
Iron, as Fe (mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.33	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Copper, as Cu (mg/L)	0.06	6.1	4.5	5.7	13	11	13	9.3	9.8
Zinc, as Zn (mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.27	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sodium, as Na (mg/L)	159	133	136	144	156	177	220	136	107
Potassium, as K (mg/L)	35	22	22	23	26	24	31	24	17
Chloride, as Cl (mg/L)	151	120	116	113	115	123	174	124	95
Sulfate, as SO_4 (mg/L)	1848	1535	1560	1570	1584	1676	2114	1481	1340
Nitrate, as NO_3 (mg/L)	165	107	122	112	115	131	170	95	65
Ortho-Phosphate, as PO_4 (mg/L)	<0.1	0.11	<0.1	0.10	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
Silica, as SiO_2 (mg/L)	11	16	20	17	14	16	11	16	14
Total Phosphate, as PO_4 (mg/L)	24	<2.5	<2.5	<2.5	0.1	1.7	<2.0	<2.0	2.1
Aluminum, as Al (mg/L)	<0.05	0.07	<0.05	0.05	0.15	0.02	0.02	0.02	0.03
Barium, as Ba (mg/L)	0.2	0.08	0.08	0.09	0.02	0.09	0.12	0.09	0.07
Manganese, as Mn (mg/L)	<0.05	<0.05	0.07	<0.05	0.02	0.01	0.01	<0.05	<0.01
Nickel, as Ni (mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Lead, as Pb (mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01	0.01	0.01	<0.05	<0.01

PROCEDIMIENTO

Diseño experimental

Considerando que el agua de proceso es inherente a las condiciones específicas de la ubicación geográfica de la planta beneficio, se realizaron la totalidad de las pruebas dentro de la Unidad.

Con el propósito de obtener resultados que pudieran ser comparados, se mantiene el mismo compósito evaluado durante toda la investigación. El compósito fue obtenido de las bandas de alimentación a molinos y preparado en cargas de 1.01 kilogramos a -10 mallas Tyler.

Las variables que se mantuvieron fijas fueron: cuadro base de reactivos (colectores, depresores, modificadores de pH y sus dosificaciones), niveles de agua, rpm de la máquina de flotación, celdas, impulsores, micropipetas, frecuencia de paleteo, tiempos de molienda, flotación y acondicionamiento.

El agua de proceso fue obtenida de las líneas de canaletas del circuito Pb/Cu que a su vez se obtiene de las piletas de agua recuperada y es bombeada a la planta.

Los antiincrustantes fueron preparados de acuerdo con la recomendación de los proveedores y dosificados a cubetas de 20L con agua de proceso. El agua de proceso con antiincrustante fue utilizada desde la molienda, hasta las pisetas con agua de lavado de escrepas. Una vez terminada cada flotación con la condición deseada, se desecharon los sobrantes y se limpió con agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Derivado de observaciones en campo, es notable que la dosificación de cal en la planta beneficio está excedida; el pH del agua de retorno se encuentra, en promedio, en 10. Aún y cuando se eliminó la dosificación de cal durante horas, el pH se mantiene en los circuitos de Pb-Cu y Zn, lo cual nos habla de un posible efecto buffer, y que, reducir el pH requerirá de rampas de reducción de dosificación para evitar desestabilizar la operación e investigación adicional para demostrar el efecto del agua de retorno en estas condiciones.

Las investigaciones adicionales fueron atendidas en el proyecto integral por lo que no serán presentadas en este informe.

Atendiendo la problemática inicial de incrustación se realizó un barrido de antiincrustantes, probando 6 reactivos a nivel laboratorio bajo el esquema de flotación base de planta (figura 1). La dosificación inicial probada fue de 14 mg/L, sin embargo, se observaron efectos depresores sobre los valores de zinc; es por ello por lo que se seleccionaron los que tenían menor efecto en la depresión para el mineral experimentado los cuales serán identificados por cuestiones de privacidad como “reactivo 1” y “reactivo 2”, se probaron a dosificaciones menores con 8 y 10 mg/L.

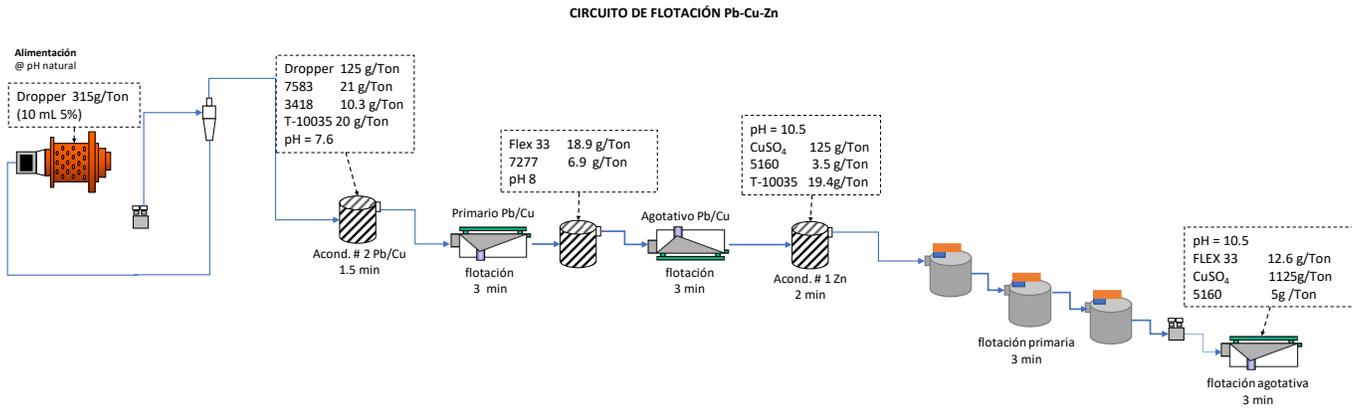


Figura 1. Esquema de flotación.

La figura 2 muestra los resultados de la flotación primaria de Pb-Cu a 14 mg/L. Si bien, el objetivo de las pruebas es no afectar negativamente los circuitos de flotación, se observaron incrementos de distribuciones de Pb y Cu y una ligera reducción de la distribución de Zn en el circuito Pb-Cu.

En el caso del Pb la distribución primaria incrementó de 77.75% a 80.84% respecto a la prueba base, para Cu hay un incremento de 61.5% a 65.2% con el "reactivo 2", sin aumentar la distribución de Zn en la etapa de flotación primaria.

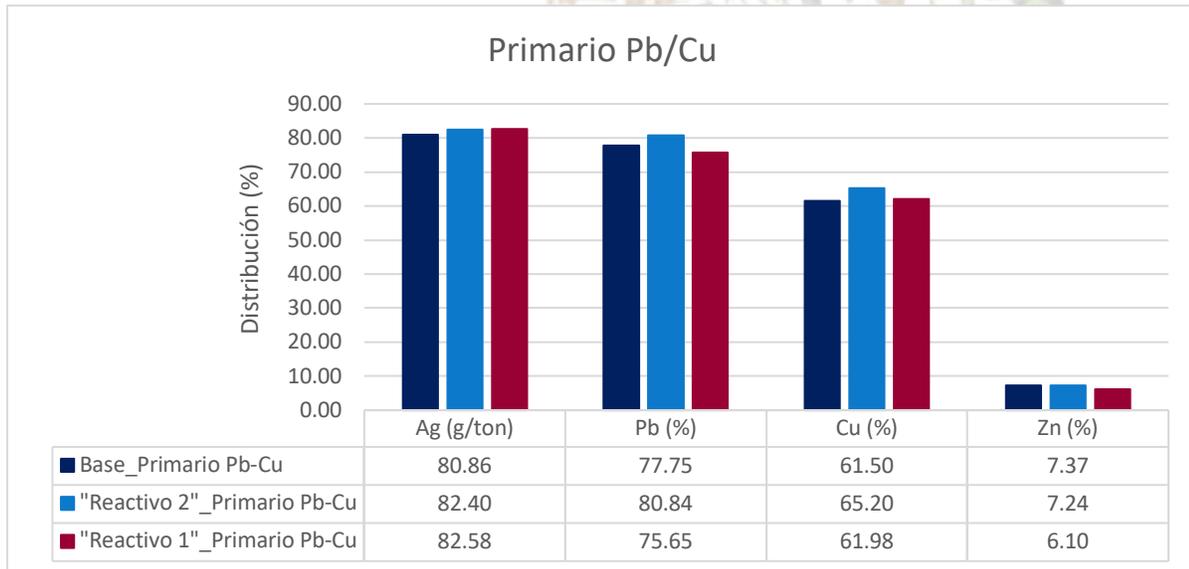


Figura 2. Evaluación de antiincrustantes a dosificación de 14 mg/L en primario Pb-Cu.

Para la etapa agotativa, figura 3, muestra que la distribución de Pb y Cu es menor, esto se debe al aumento de la distribución en etapa primaria con el uso de este reactivo.

Con el uso del “reactivo 1” las distribuciones de Pb y Cu son muy similares a las obtenidas en la prueba base.

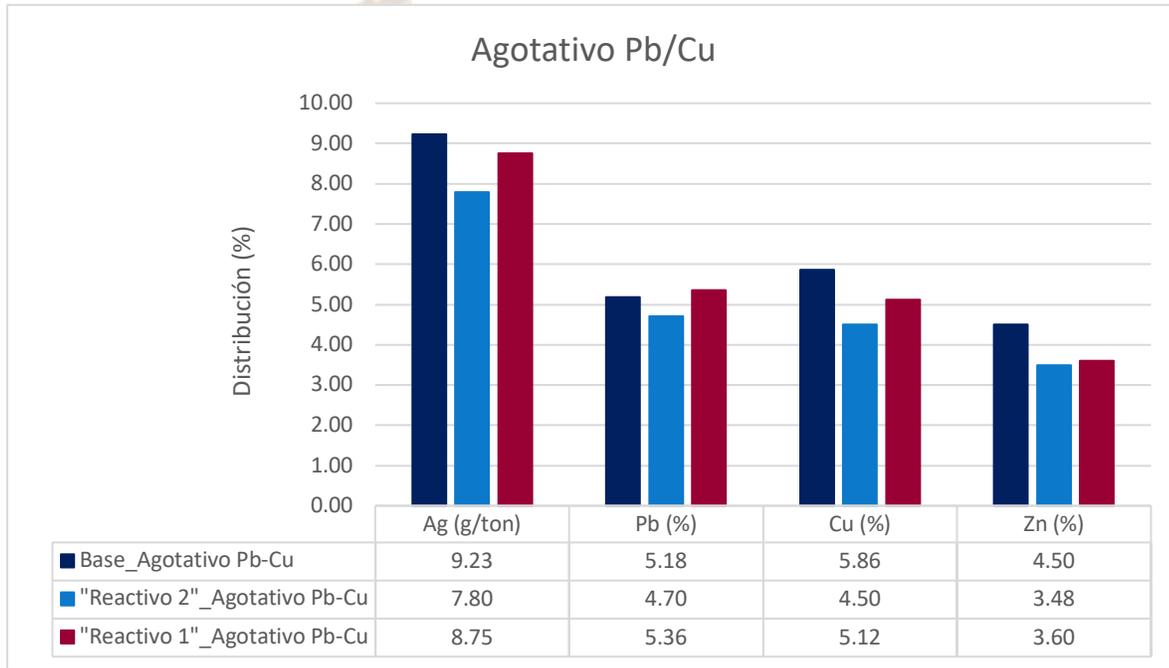


Figura 3. Pruebas a dosificación de 14 mg/L etapa agotativa Pb-Cu.

Para el circuito de zinc, se muestra la figura 4 con los resultados obtenidos en el primario; la distribución de Zn con el “reactivo 2” disminuye 2%, respecto a la prueba base. En el caso del “reactivo 1” hay una reducción del 26.65% que se ve compensado en el concentrado agotativo, figura 5, con un claro efecto sobre la cinética de flotación de Zn.

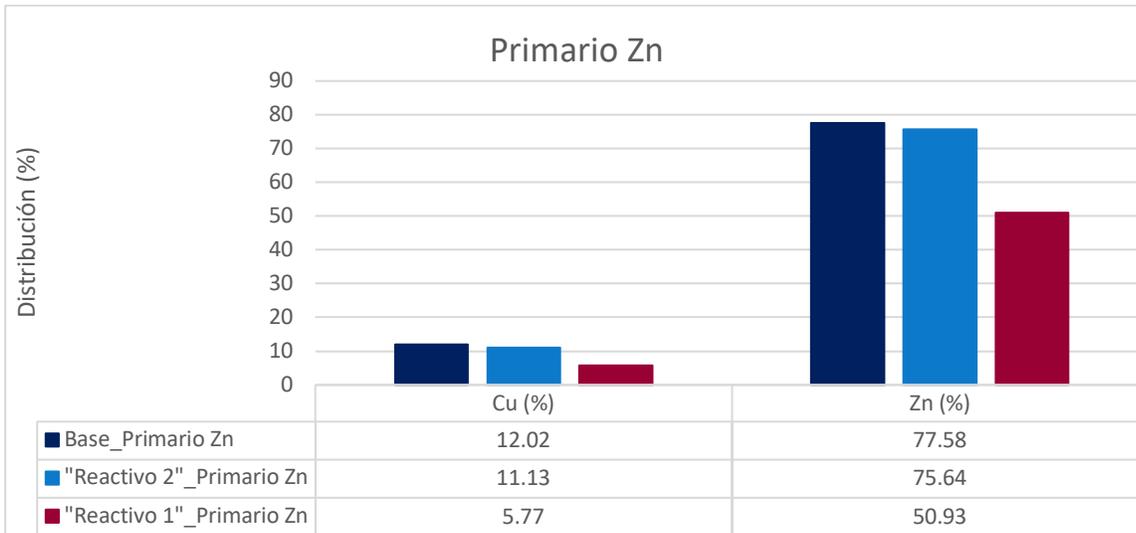


Figura 4. Pruebas a dosificación a 14 mg/L primario de Zn.

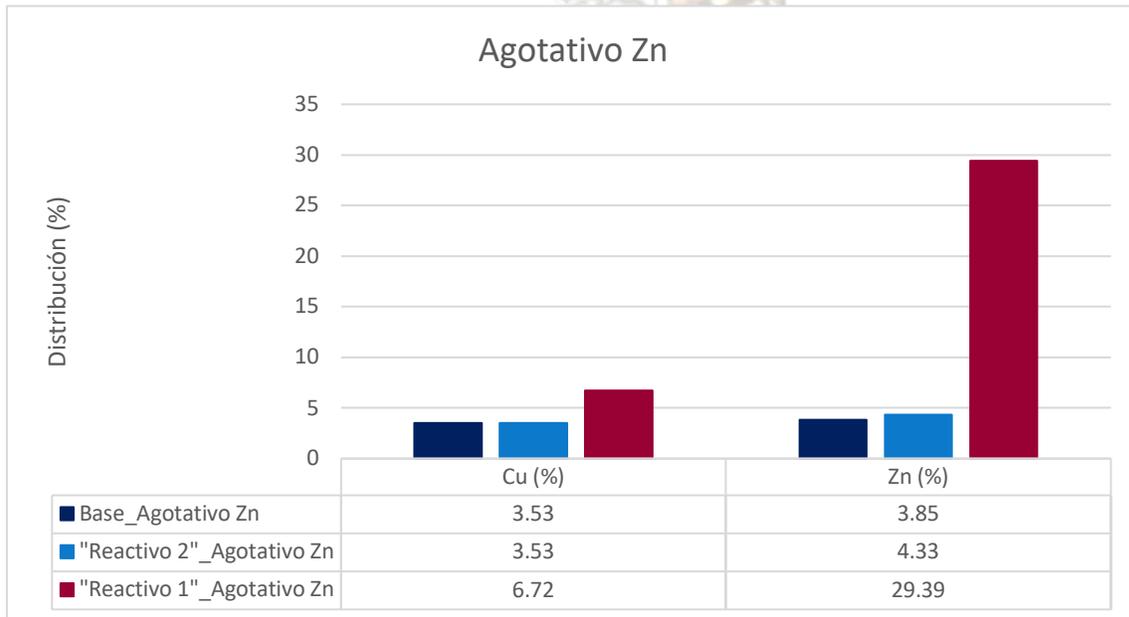


Figura 5. Pruebas a dosificación a 14 mg/L agotativo de Zn.

Debido al cambio en la cinética de zinc se decidió experimentar a dosificaciones menores con 8 y 10 mg/L, se proponen con base en las recomendaciones de los proveedores, ya que, dosificaciones menores en otras aplicaciones no mostraron impacto respecto al efecto del antiincrustante.

La figura 6 muestra los resultados del barrido de dosificación para el "reactivo 1", la menor dosificación de 8 mg/L incrementa la recuperación de Pb un 1% respecto a la prueba base, sin embargo, el cobre disminuye un 2.78%. La distribución de zinc en Pb-Cu se observa con variaciones no mayores al 1% a cualquier dosificación

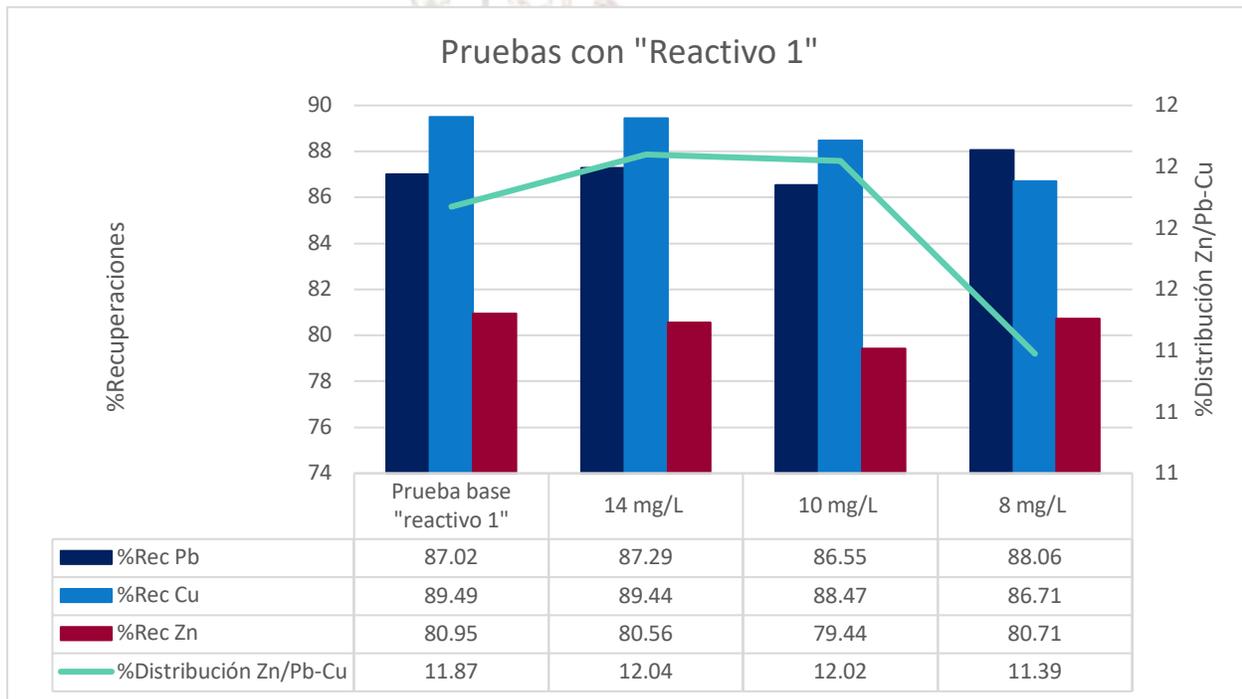


Figura 6. Variación de dosificación con "reactivo 1".

La figura 7 muestra los resultados del barrido de dosificación con el reactivo 2. Con una dosificación de 8 mg/L las recuperaciones de Pb mejoran respecto a la prueba base sólo un 1%, para el cobre la recuperación incrementa con cualquier dosificación del reactivo 2.

El Zn se observa afectado a la dosificación de 14 y 10 mg/L disminuyendo a 78.78% y 79.5% respectivamente contra la prueba base, la dosificación de 8 mg/L es la que menos impacta, disminuyendo sólo un 1%.

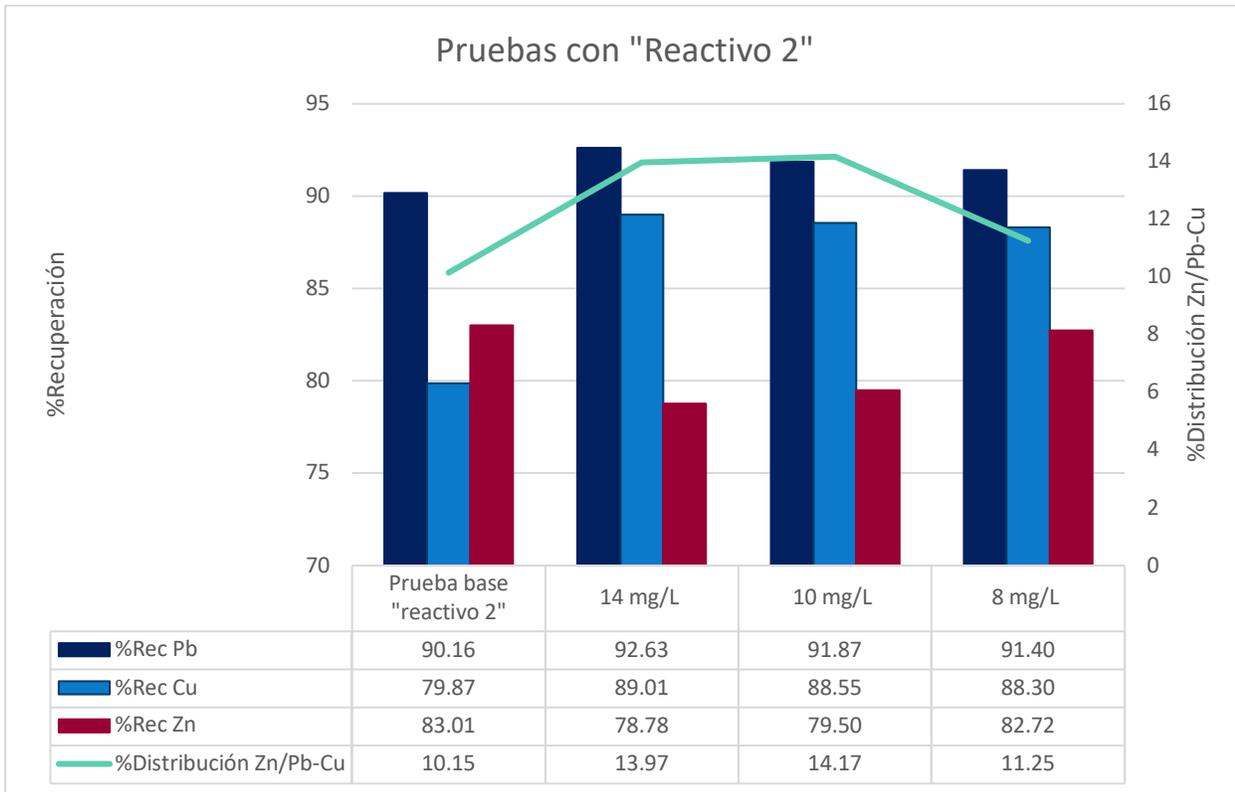


Figura 7. Pruebas con variación de dosificación de "reactivo 2".

Es de especial interés que estas pruebas tuvieron resultados diferentes en sus pruebas base, es decir, en la prueba sin antiincrustante. Las pruebas fueron realizadas con 3 días de diferencia debido a la disponibilidad de equipo y personal; es decir, las pruebas con el "reactivo 1" fueron realizadas el día de toma de muestra de agua de proceso, mientras que las pruebas para el "reactivo 2" se realizaron con la misma agua de proceso, en reposo.

Estos resultados podrían indicar que el tiempo de reposo del agua de proceso tuvo influencia sobre los resultados, considerando que el agua fue almacenada sin reactivos. Una vez identificada esta nueva variable, se procedió a repetir las pruebas con condiciones invertidas en tiempo de reposo, iniciando el análisis con las pruebas base, figura 8.

En el caso de las pruebas base, se observa que en Pb la recuperación incrementa en 4.5% y 2.1%; mientras que en Zn existe una disminución en recuperación de 2.6% y 4.7%. El cobre no mostró una tendencia definida, pues en la primera tanda de pruebas hay una reducción en recuperación de 2.6%, sin embargo, en la segunda tanda de pruebas la recuperación incrementó en 8.5%.

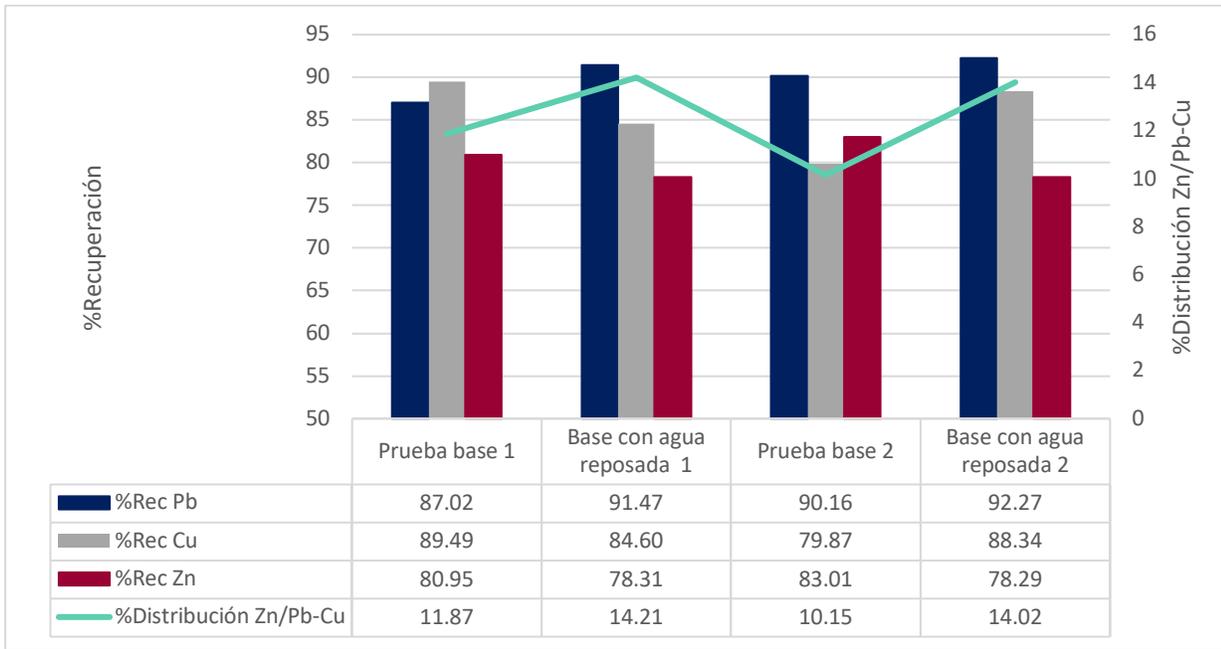


Figura 8. Comparativo de pruebas base.

Las pruebas base fueron realizadas en meses diferentes: la prueba 1 se realizó en enero y la prueba 2 en julio; revisando el histórico del análisis del agua, la única diferencia significativa se encuentra en las ppm's de Ca^{2+} las cuales aumentaron de 1598 ppm (prueba 1) a 2163 ppm (prueba 2), el resto de los valores se mantienen con variaciones mínimas.

Las reacciones que suceden en el agua de reposo no son del todo claras, sin embargo, es evidente que hay un efecto en la flotación. Se sospecha de precipitaciones de sales que alcanzan estabilidad con el reposo, formando así compuestos que interaccionan de diferente manera con el mineral en la pulpa.

Considerando los efectos del tiempo de reposo en las flotaciones, se decidió que los siguientes pasos de la investigación fueran analizados con agua de proceso fresca, sin reposo, para tomar una decisión respecto a la química a utilizar y su dosificación.

Los resultados con el reactivo 2 utilizando el agua sin reposo se muestran en la figura 9. La variación en recuperación de Pb es mínima, siendo sólo la más notoria con 10 mg/L la cual reduce la recuperación de 90.16% a 88.47%.

En el caso de cobre la recuperación puede aumentar de 79.87% a 87.38% con una dosificación de 14 mg/L, y aumenta a un 86.17% con 8 mg/L.

La recuperación de zinc no varía más de un 1% a ninguna dosificación, su distribución en Pb-Cu tampoco tiene variaciones mayores al 1%.

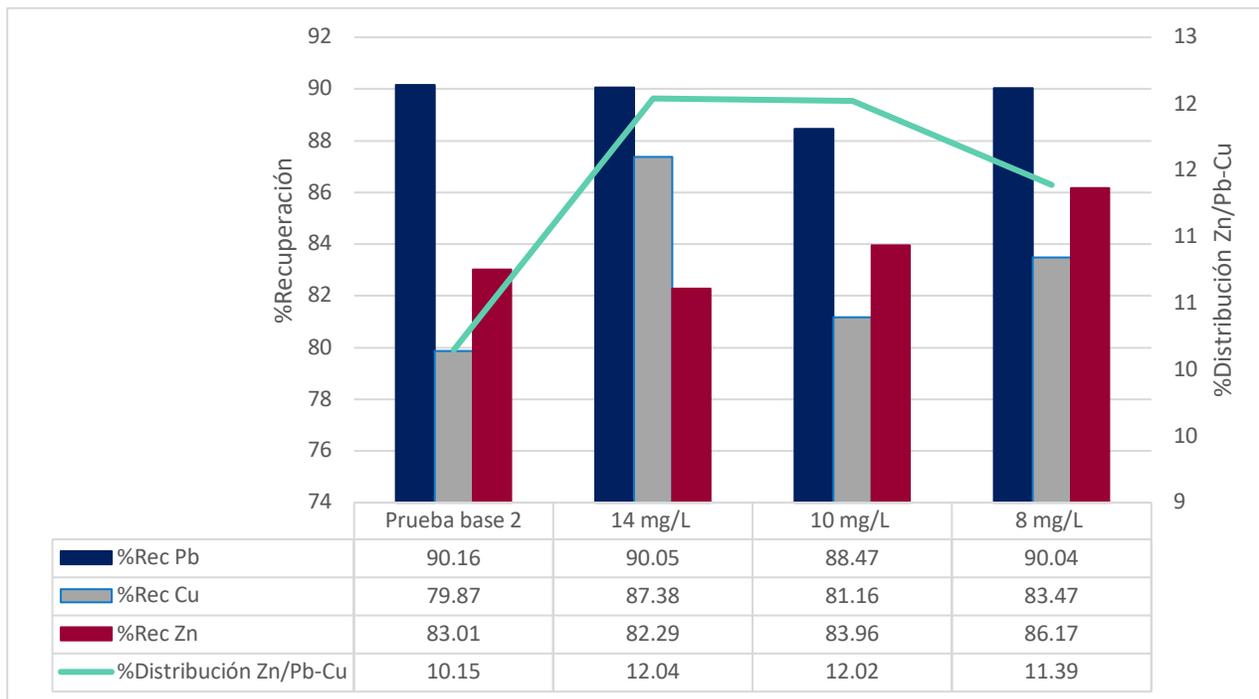


Figura 9. Barrido de dosificación con reactivo 2, agua de proceso sin reposo.

En el barrido de dosificación con el reactivo 1, figura 10, se observó estabilidad en los resultados independientemente de la dosificación, la mayor variación fue de 1% tanto en Pb, Cu y Zn.

En ambos casos, reactivo 1 y 2, la distribución de Zn en Pb/Cu incrementó entre un 1% y 2%; esto se atribuye al incremento de dosificación de modificador de pH debido a la disolución de calcio por el uso de antiincrustante. El uso de antiincrustante en el proceso mantiene en disolución los iones, es probable que se requiera menor dosificación de cal en el circuito y, por ende, menor dosificación de modificador de pH en el circuito Pb-Cu. Esta línea de investigación fue probada y confirmada dentro del proyecto integral, no se presentarán los resultados en este informe.

La variación en recuperación bajo las dosificaciones experimentadas obtiene resultados muy similares para 14 y 8 mg/L, por costos operativos se decidió la dosificación de 8 mg/L para la propuesta económica y prueba en planta.

Debido a las variaciones que se observaron por el efecto del agua de proceso con y sin reposo, la figura 11 muestra un comparativo de las pruebas a 8 mg/L con agua reposada y no reposada.

El uso de agua reposada tiene un efecto directo en la recuperación de Pb y Zn, para ambos reactivos la recuperación fue mayor en Pb y menor en Zn respecto a las pruebas sin reposo, confirmando el efecto del

reposo. El cobre disminuye un 3% su recuperación en la prueba con el reactivo 2, sin embargo, este efecto no se observa con agua reposada.

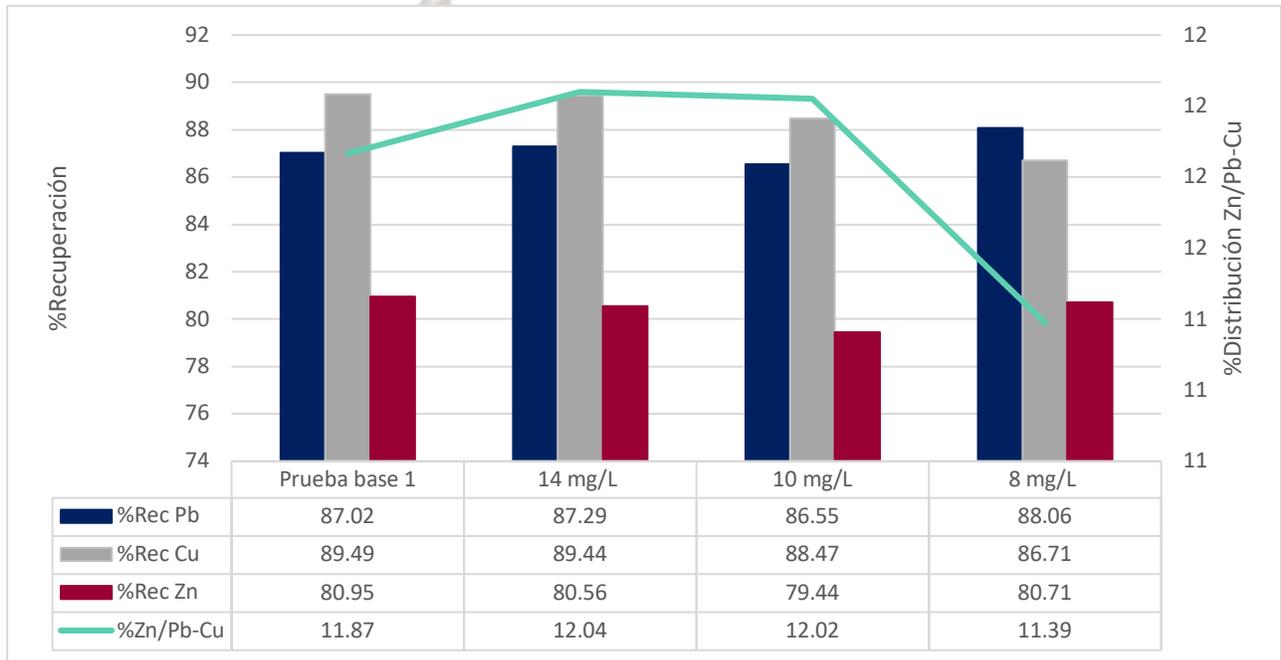


Figura 10. Barrido de dosificación con reactivo 1 y agua sin reposo.

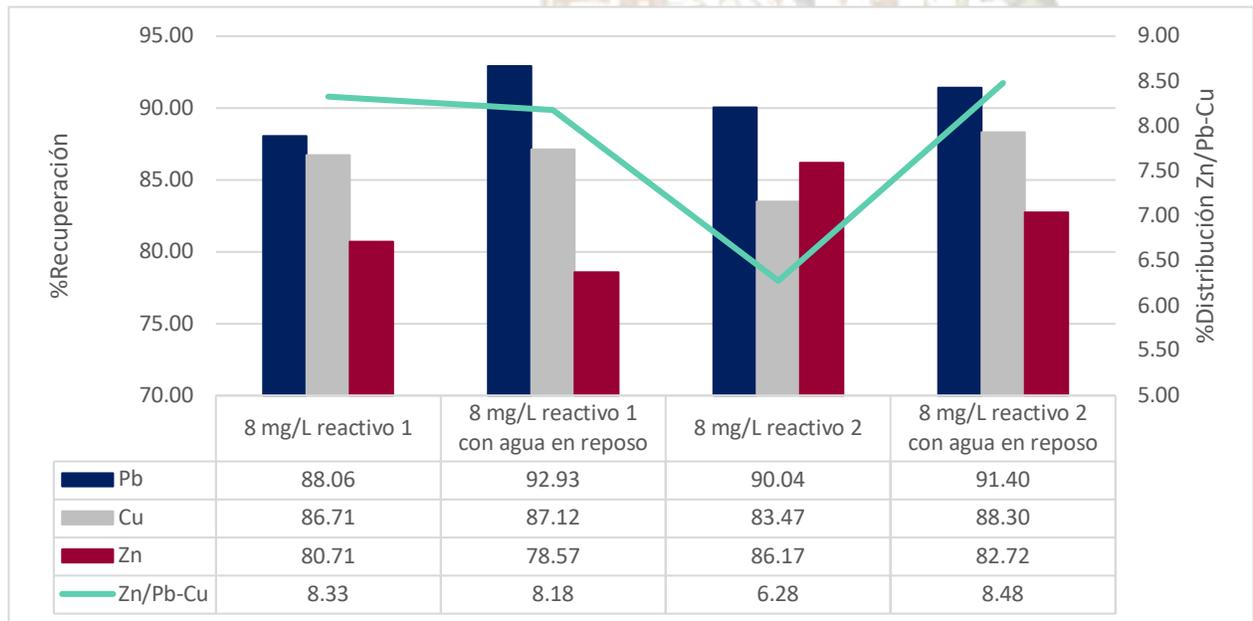


Figura 11. Comparativo a dosificación de 8 mg/L.

CONCLUSIONES

- El efecto del agua de proceso con reposo en las evaluaciones para este caso de estudio tiene un impacto directo sobre la recuperación de zinc disminuyéndola hasta un 2%. Para el caso de Pb, puede aumentar la recuperación hasta un 4%; el efecto en el Cu no es claro.
- La causa del cambio en la flotación con el uso de agua de proceso reposada podría ser debido a la precipitación de compuestos como sales que alcanzan estabilidad con el reposo, formando así compuestos que interaccionan de diferente manera con el mineral en la pulpa.
- Las 2 químicas de antiincrustantes probadas para este proceso, no presenta variaciones mayores a las recuperaciones de Pb-Cu y Zn en más de un 1 a 2 % en dosificaciones de 8 mg/L-
- La dosificación de 14 mg/L afecta la cinética de zinc haciéndola más lenta, por lo que no se recomiendan dosificaciones mayores.
- Para la evaluación de reactivos a nivel laboratorio, se sugiere considerar los efectos observados en la recuperación de los metales de interés en flotación al utilizar agua de proceso almacenada, ya que, podrían arrojar resultados erróneos, siendo al momento de escalarse a nivel planta no reproducibles.

REFERENCIAS

1. Elizondo-Álvarez, M. A., Flores-Álvarez, J. M., Dávila-Pulido, G. I., & Uribe-Salas, A. (2017). Interaction mechanism between galena and calcium and sulfate ions. *Minerals Engineering*, 111, 116-123
2. Ojeda-Villegas, S. D., & Uribe-Salas, A. (2023). Remoción de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} de las aguas de flotación de sulfuros complejos mediante la adición de carbonato de sodio. *EPISTEMUS*, 17(34)
3. Drelich, J., & Hwang, J. Y. (Eds.). (2012). *Water in mineral processing*, SME, pp. 207, 225.