

Efecto del pH y calcio en la recuperación de Cu y Mo en Mina La Caridad

P. Coronado Oyarvide^{1*}, G. Soto Gámez¹, J. Lozano Vargas²

¹Servicios de Apoyo Administrativo, S.A. de C.V.

Gerencia de Proyectos Técnicos e Investigaciones Metalúrgicas

²Operadora de Minas de Nacozari, S.A. de C.V.

* pedro.coronado@mm.gmexico.com

Superintendencia de Control Metalúrgico, Unidad La Caridad,

Km 21 Carretera Nacozari-Agua Prieta, Nacozari de García, Sonora

javier.lozano@mm.gmexico.com

RESUMEN

Se realizaron pruebas metalúrgicas para definir las condiciones óptimas de operación en remolienda y primera limpia, concerniente a la adición de cal. La cal se utiliza como modificador de pH y depresor de hierro, sin embargo, no se tiene un control definido sobre la cantidad necesaria para lograr cumplir con la calidad de cobre en el concentrado. Se ha observado que el pH de la sección de limpiadoras se encuentra generalmente por arriba de 12.5, siendo estos valores demasiado altos. Las pruebas metalúrgicas indican que el pH óptimo se encuentra cercano al 12.3, si se encuentra por encima de este valor se comienzan a deprimir valores de interés como Cu y Mo, y a valores más bajos no se deprime efectivamente el hierro.

Es importante mencionar que el pH por sí solo no es suficiente para lograr deprimir hierro, se necesita además de la presencia de iones calcio en el agua de la pulpa. Estos iones se precipitan sobre la superficie del mineral (principalmente de la pirita), dicha precipitación comienza a partir de 12.4, con lo que los iones comienzan a precipitar como $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$, además de disminuir la solubilidad de la cal (lo que significa un desperdicio de reactivo) y la depresión de cobre y molibdeno, por lo cual se recomienda mantener el pH de la flotación de 1ª limpia en 12.3, con el objetivo de evitar pérdidas de valores por colas agotativas, el desperdicio de cal y la recirculación de agua demasiado alcalina.

PALABRAS CLAVE: Cal; Consumo; pH; Recuperación; Depresión; Flotación; Cobre

ANTECEDENTES

Debido a los objetivos de calidad establecidos en Mina La Caridad, el grado del concentrado final de cobre debe ser de 23.5%, sin embargo, en promedio se encuentra en 22.5%. Las leyes de cobre y hierro en la cabeza a concentradora durante los años 2020 y 2021 se muestran en las siguientes gráficas (Figura 1), en las que podemos observar que la relación de Fe/Cu es alta. Esta relación es un indicativo de la dificultad del mineral para lograr el grado de cobre deseado en el concentrado, una relación Fe/Cu baja se relaciona con la obtención de concentrados de buena calidad, pues el hierro presente se reparte entre especies como Pirita y Calcopirita, si el hierro residual ($Fe_{total} - Fe_{Calcop}$) es alto, significa que la mayor proporción de Fe se encuentra en forma de Pirita.

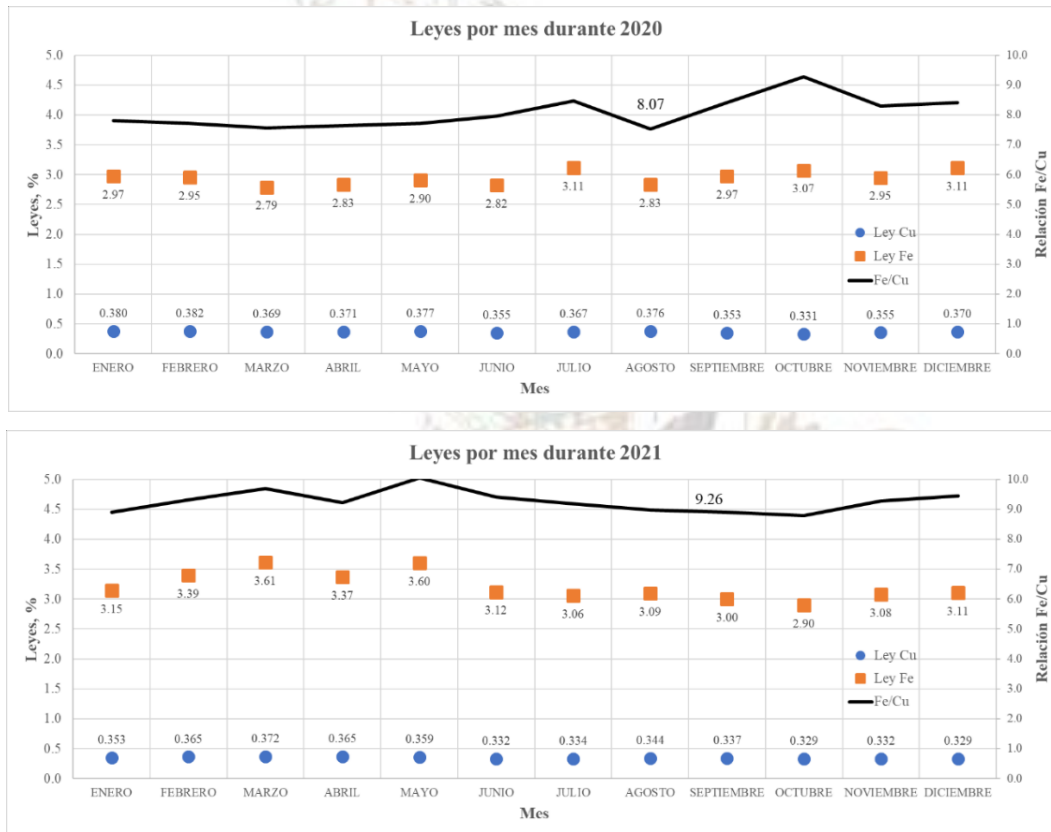


Figura 1. Leyes de cobre y hierro en cabeza.

El bajo grado de cobre en el concentrado se puede atribuir a los contenidos de hierro, azufre y material insoluble (arcillas) presentes en el concentrado. Estas impurezas son recuperadas durante la flotación primaria y deberían ser deprimidas durante las etapas de limpieza para posteriormente ser eliminadas en las colas del proceso. La selectividad de los colectores, así como su persistencia en las aguas recirculadas, son parte de los factores que impiden lograr una flotación eficiente. Esto se puede observar en las gráficas obtenidas de los lotes de concentrado de cobre (Figura 2).

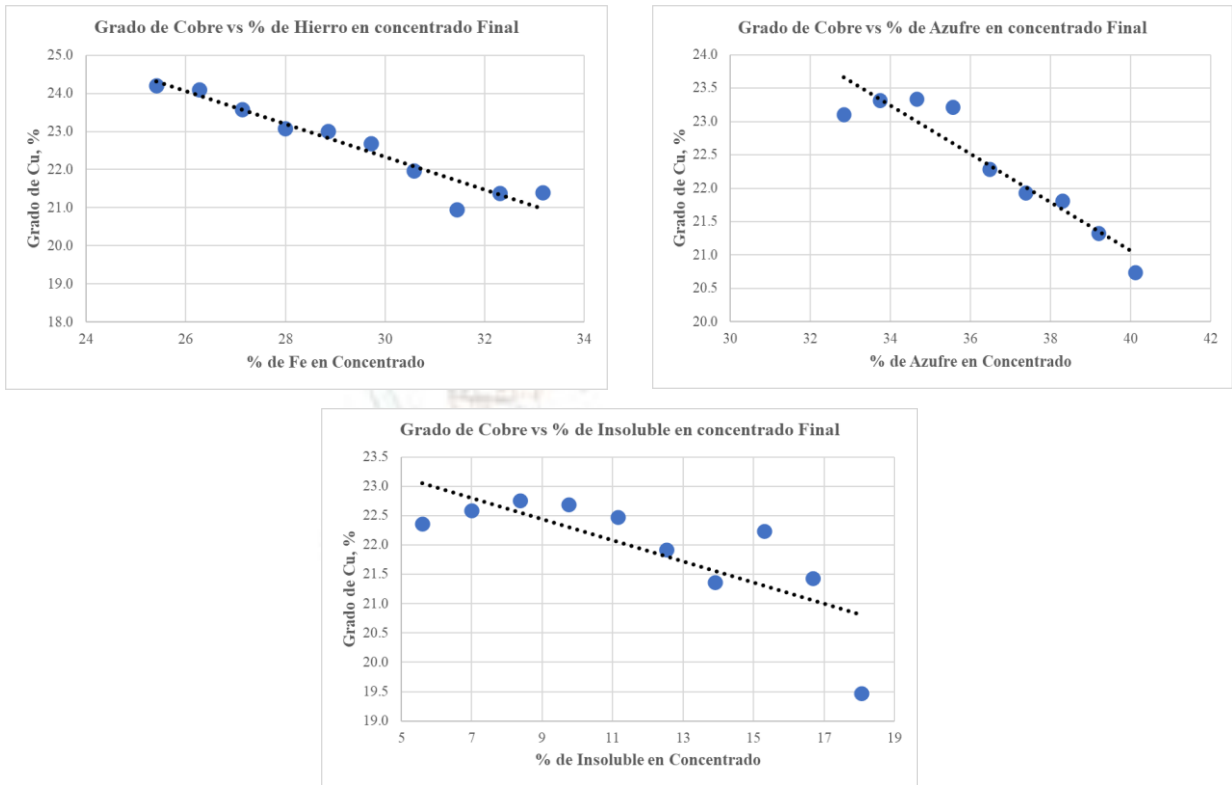


Figura 2. Calidad del concentrado de cobre respecto al: a) % de Hierro, b) % de Azufre, c) % de Insoluble.

Si bien, en los tres casos se observa que a medida que las impurezas incrementan, el grado del concentrado de cobre disminuye, es de notar que existe mayor correlación con el hierro y el azufre; esto se debe a la presencia de pirita, la cual es colectada al mismo tiempo que las especies de valor como la calcopirita, Molibdenita y Covelita. Si bien, la calcopirita contiene hierro y azufre en su estructura, estos son poco comparados con los presentes en la pirita:

CuFeS ₂ :	34.9% Cu;	30.4% Fe;	34.6% S
FeS:	-	46.6% Fe;	53.4% S

Relacionando el grado de cobre y azufre en el concentrado con el porcentaje de pirita presente, se observa una muy fuerte correlación (Figura 3). A mayor contenido de pirita, mayor grado de azufre y menor grado de cobre. Esto, junto con las cantidades de hierro presentes en la cabeza, indican que el principal contaminante es la pirita, la cual es recuperada en la flotación primaria y es difícil deprimir durante las etapas de limpieza. Es por ello, que el objetivo de la presente investigación es determinar las condiciones óptimas de flotación que permitan mantener la recuperación de Cu y Mo, disminuyendo la del hierro mediante la depresión de pirita.

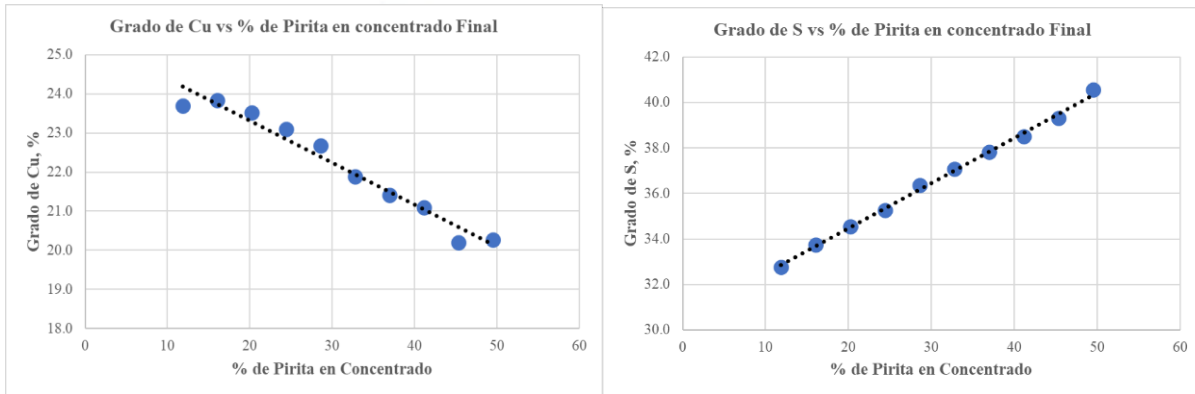


Figura 3. Grados de Cobre y Azufre respecto al contenido de pirita en en el concentrado.

La flotación de minerales aprovecha la diferencia de las propiedades superficiales de los minerales para separarlos mediante un proceso fisicoquímico. Para mejorar dichas propiedades superficiales, se pueden utilizar diferentes reactivos, los cuales se clasifican como: colectores, modificadores, depresores, espumantes.

La cal (CaO ; pH 12.5) es probablemente el reactivo más común utilizado en la extracción de minerales, es un modificador de pH efectivo y económico que se utiliza ampliamente en los procesos de flotación selectiva de los principales sulfuros (Calcopirita, Galena, Esfalerita, Pirita). Además de la cal, se suelen utilizar otros reactivos como la sosa cáustica (NaOH ; pH 14) y el carbonato de sodio (Na_2CO_3 ; pH 10.5).

El comportamiento de la flotación de los sulfuros y su interacción con los colectores es fuertemente dependiente del pH. La flotación selectiva de un mineral respecto a otro puede ser lograda variando el pH de la pulpa. Por ejemplo, la calcopirita puede ser flotada selectivamente de sulfuros de hierro (pirita) en un medio altamente alcalino (pH >11.5), mientras que a valores de pH menores la pirita rápidamente adsorbe colectores y es flotada.

La cal, principalmente agregada como lechada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como modificador de pH, tiene un rol importante en la flotación selectiva y depresión de sulfuros. La flotación de sulfuros generalmente se lleva a cabo en condiciones alcalinas, en las que los colectores son más estables. Es importante aclarar que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ generado en la lechada es solo ligeramente soluble en agua (1.4 g/L) y que son los iones Ca^{2+} y OH^- y no la fase sólida $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ los que participan en las reacciones superficiales con los sitios activos de las partículas de mineral. Además, en condiciones extremadamente alcalinas, y en altas concentraciones de ion calcio, este se precipita sobre la superficie del mineral como CaSO_4 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, generando una capa pasivante que impide la interacción con los colectores, como se puede apreciar en las Figuras 4 y 5.

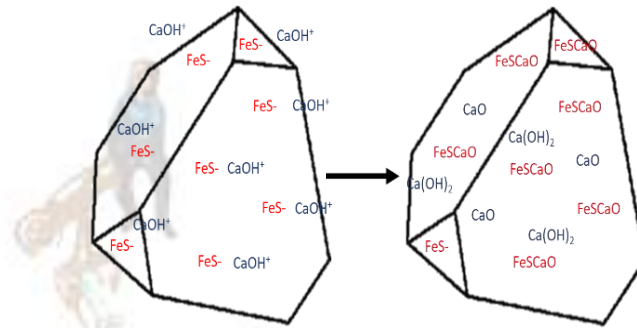


Figura 4. Precipitación de los iones calcio en la superficie del mineral.

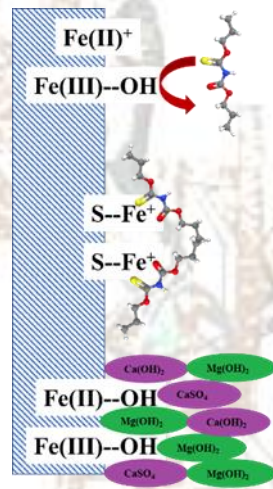


Figura 5. Impedimento de adsorción de colectores en la superficie pasivada de mineral.

Debido a la presencia de especies minerales que contienen azufre (sulfuros de cobre y hierro), la superficie del mineral está cargada por sitios parcialmente oxidados, donde se encuentran iones como el SO_4^{2-} , Fe^{++} , Cu^+ ; es en estos sitios donde los iones Ca^{2+} y OH^- se precipitan, impidiendo que los colectores se adsorban. Los mecanismos de interacción entre el mineral y los iones calcio en función del pH se ilustran en la Figura 6.

Otro factor de suma importancia, el cual no fue evaluado durante la presente investigación, es el tamaño de partícula, pues entre menor sea el tamaño de esta, mayor es el área externa y mayor es la cantidad de sitios activos expuestos, con esto se favorecen las reacciones superficiales entre colectores y iones presentes en la pulpa. Si bien la molienda y remolienda son esenciales para lograr una buena recuperación y grado, una molienda excesiva implica una alta generación de partículas finas, sobre todo de molibdeno el cual es mineral de baja dureza (1.5 en escala de Mohs).

rendimiento de un proceso, por lo tanto, es importante comprender los efectos provocados por las interacciones de estos minerales.

En la Tabla 1 se muestra la composición de las principales especies minerales, y se puede observar que la pirita y pirrotita contienen mayor cantidad de azufre que las especies de cobre, por lo que la cal es un reactivo efectivo para deprimir estas especies de hierro. Sin embargo, al incrementar la concentración de calcio en la pulpa, es más probable que este reaccione con otras especies como la calcopirita y molibdenita. Entre mayor sea el contenido de azufre en la especie mineral, esta se verá más afectada por el uso de la cal, disminuyendo su recuperación.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Alcalinidad del agua

Se realizó una prueba de solubilidad de cal, en la que se disolvieron diferentes cantidades de cal en matraces de 100 ml con agua desionizada, después de agitar vigorosamente los matraces y permitir la disolución de la cal en agua, se midió el pH de cada matraz, además se tomó una alícuota para medir el calcio disuelto, con esta información se determinó la eficiencia de solubilidad de la cal, y se resume en la Figura 2 se muestran las eficiencias de solubilidad de la cal respecto al pH medido en cada matraz. La cantidad de calcio disuelto se analizó mediante una titulación con EDTA e indicador de calcio, agregando KOH para precipitar metales que causen interferencia durante el análisis.

Flotación Primaria

Las cargas procesadas para las pruebas de flotación se obtuvieron de minerales alimentados a planta, los cuales se quebraron, secaron, homogeneizaron y cuartearon hasta obtener 1 Kg de mineral, se embolsaron y almacenaron para posteriormente ser utilizadas. El esquema de la prueba de flotación estándar de laboratorio se ilustra en la Figura 7. En esta, se muestran los tiempos de flotación y los reactivos utilizados. En las pruebas de laboratorio, la dosificación de reactivos se mantuvo constante, variando solamente la dosis de cal necesaria para mantener el pH deseado, ya que como se mencionó anteriormente, las condiciones de la pulpa influyen en gran medida a la selectividad y recuperación de las especies de valor.

Flotación Primaria

El circuito de limpiadoras comprende desde la remolienda del concentrado primario y las cargas circulantes hasta el concentrado final. Para realizar las pruebas con limpias, el concentrado obtenido en la flotación primaria (laboratorio) se deslama por la malla 325, el retenido pasa a remolienda con agua recuperada y cal. La única variable por modificar en estas pruebas es el pH, que se controla mediante la adición de cal.

y sulfato de calcio (este último debido a la presencia de sulfuros) sobre el mineral, este efecto se ilustra en las Figuras 8 y 9.

Tabla 2. Concentración de iones calcio y solubilidad de cal en agua en función del pH

pH	Ca ²⁺ , ppm	Solubilidad, %
7.45	0	-
11.583	66	93.0
12.071	184	85.9
12.232	306	85.5
12.358	424	84.8
12.451	533	74.5
12.603	901	42.0
12.616	925	25.9
12.629	965	19.3
12.649	993	13.9

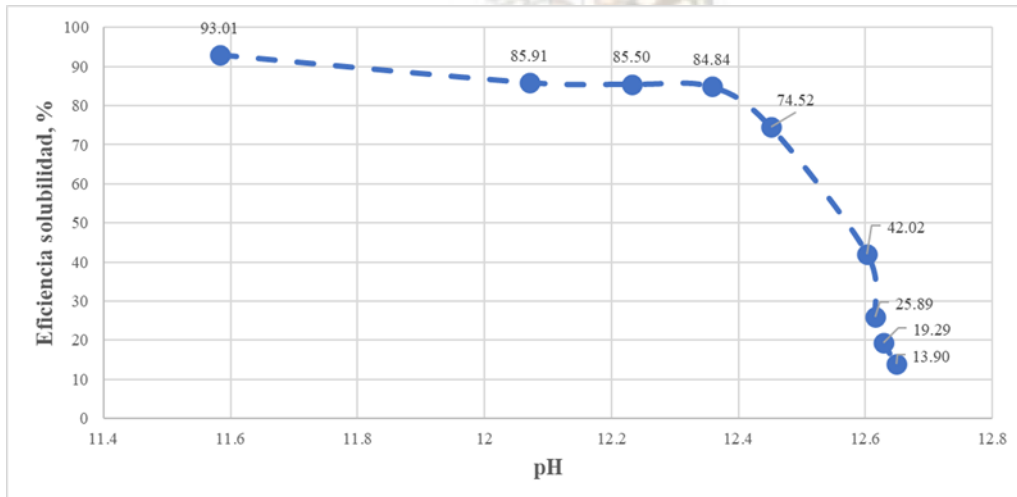


Figura 8. Solubilidad de cal en agua desionizada respecto al pH obtenido al disolverse.

En la Tabla 3 se muestran los valores promedio de recuperación de Cu, Mo y Fe respecto al pH para distintos minerales. La tendencia observada es que a medida que el pH disminuye, la recuperación de estos metales se incrementa; sin embargo, conforme disminuye el pH, se ve afectada la estabilidad de la cama de espuma, además que al existir baja concentración de iones calcio (Tabla 2), la pirita adquiere la capacidad de adsorber colectores, compitiendo con las especies de Cu y Mo presentes, es por lo que, en cierto punto comienzan a disminuir las recuperaciones. El efecto del pH tiene una tendencia fuertemente

marcada en el hierro, y podemos observar que en valores entre 11.6 y 11.8 tenemos una buena recuperación de Cu y Mo, manteniendo bajo el Fe. Esto se ilustra en la Figura 10.

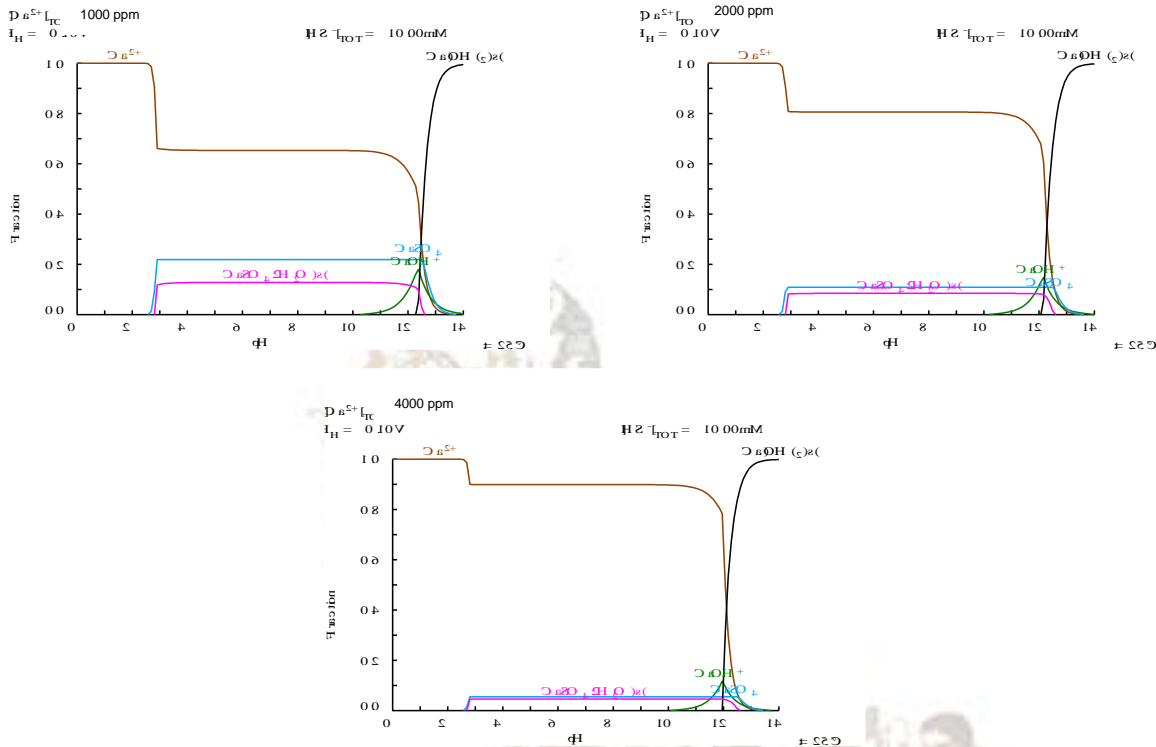


Figura 9. Efecto del calcio presente en pulpa en su especiación respecto al pH.

En la Tabla 4 se indican los valores promedio de recuperación de Cu, Mo y Fe respecto al pH para distintos minerales. Al igual que con la flotación primaria, el incremento de pH (y iones calcio) por adición de cal, afecta de manera negativa las recuperaciones de cobre y molibdeno. Se puede observar en la Figura 11, que un pH entre 12.1 y 12.3 deprimen de buena manera el hierro sin causar demasiadas pérdidas de Cu y Mo.

Tabla 3. Recuperación de valores respecto al pH de la pulpa.

pH	Recuperación, %		
	Cu	Mo	Fe
10.6	84.7	84.4	20.7
10.8	86.0	87.0	21.4
11	84.5	87.3	19.9
11.2	85.0	90.8	19.2
11.4	83.9	88.6	17.8
11.6	83.7	88.6	16.8
11.8	83.2	87.1	17.0
12	83.1	86.5	16.4

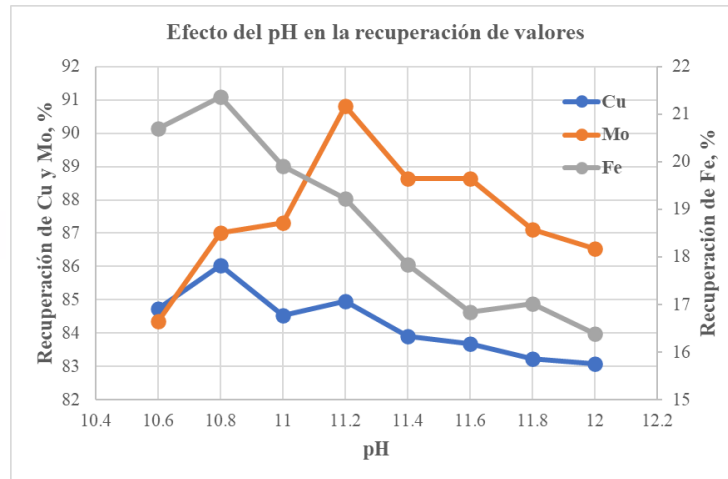


Figura 10. Efecto del pH en la recuperación de valores.

Tabla 4. Eficiencia de separación en limpiadoras respecto al pH

Recuperación, %			
pH	Cu	Mo	Fe
12.5	74.0	83.2	28.8
12.3	78.5	83.3	29.5
12.1	79.8	84.4	32.8
11.9	80.5	84.7	34.5
11.7	85.8	88.1	38.0

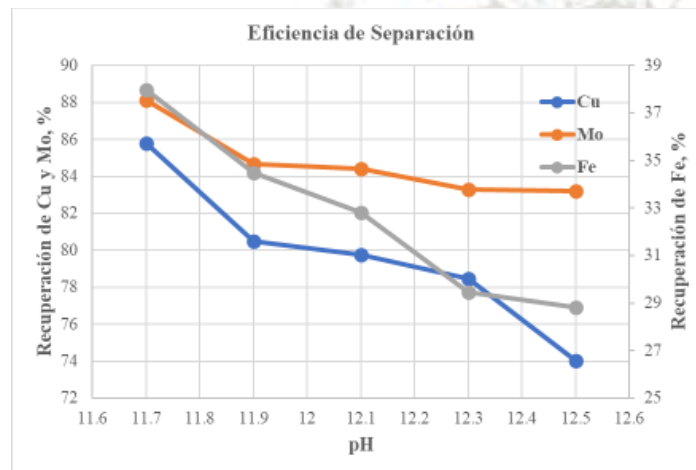


Figura 11. Efecto del pH en la eficiencia de las limpiadoras.

Las series de pruebas con pulpa de planta fueron a condiciones de pH de 12.1, 12.3, 12.5 y 12.7. Las pruebas realizadas a pH 12.3 muestran un comportamiento atípico, esto es debido a la oxidación de la pulpa, pues para hacer un comparativo se debe utilizar mineral a las mismas condiciones, aun así, la tendencia es similar a las demás series, observando una fuerte depresión de valores conforme incrementa el calcio en solución. En la figura 12 podemos observar el efecto depresor de los iones calcio, tanto para hierro como para cobre y molibdeno. Esto corrobora lo mencionado anteriormente y esquematizado en la Figura 3, el pH por sí solo no deprime eficientemente el hierro, que es la principal impureza; para esto se necesita de la presencia de iones calcio, los cuales se precipitan en las partículas de pirita, llevando a cabo la depresión de hierro. Sin embargo, es de notar que un exceso de calcio y pH's elevados inducen la depresión de cobre y molibdeno. Es importante mencionar, que además de los efectos depresivos para Cu y Mo, mantener pH's elevados conlleva a un alto consumo de cal. En la Figura 13 se muestran los consumos de cal en primera limpia para mantener un determinado pH, en esta se observa que la relación Consumo de cal/pH es del tipo exponencial.

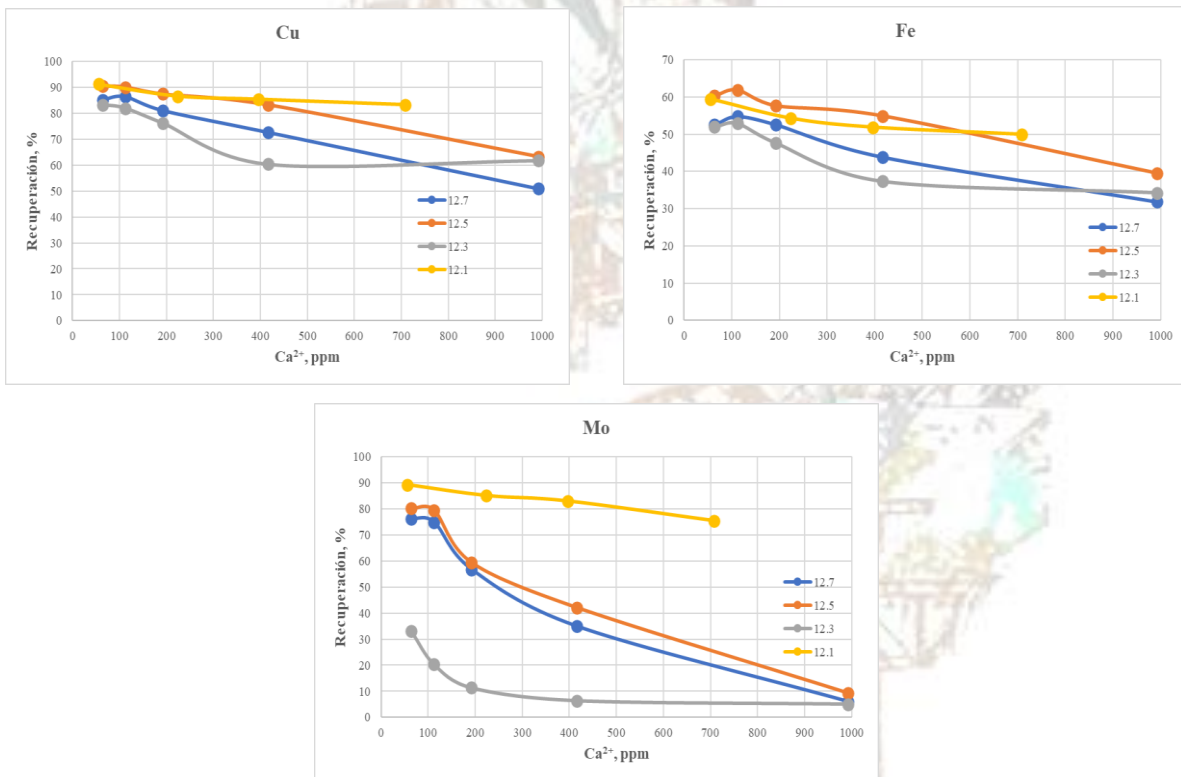


Figura 12. Efecto del pH en la recuperación de Cu, Fe y Mo y saturación de calcio en flotación de primera limpia.

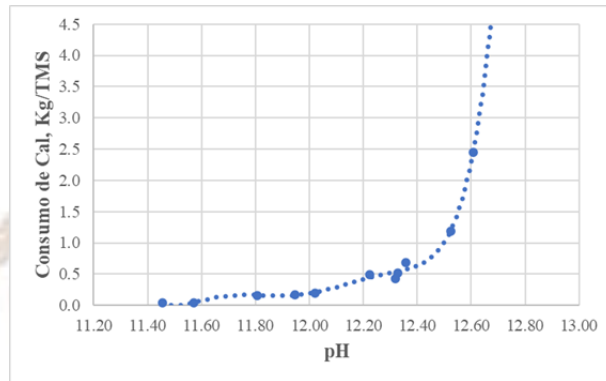


Figura 13. Relación entre consumo de cal y pH en primera limpieza.

En las Figuras 14 y 15 se plasma el sistema de flotación de planta concentradora y la sección de limpiadoras respectivamente, en estas se ilustran las alimentaciones y salidas a cada etapa del proceso, desde el mineral fresco hasta el concentrado y colas. Podemos observar que una de las principales recirculaciones son las colas agotativas, las cuales provienen de reflotar las colas de la primera limpieza para reducir sus contenidos de cobre y molibdeno y después son enviadas a la flotación primaria, con el mismo fin de obtener mayores contenidos.

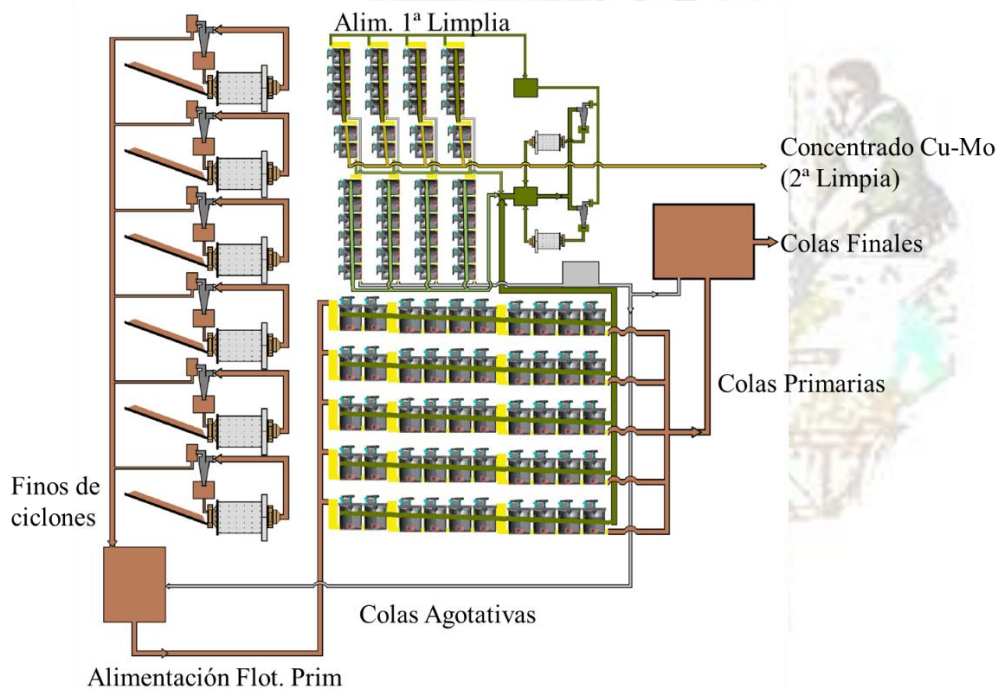


Figura 14. Planta Concentradora, Flotación Primaria y de limpieza.

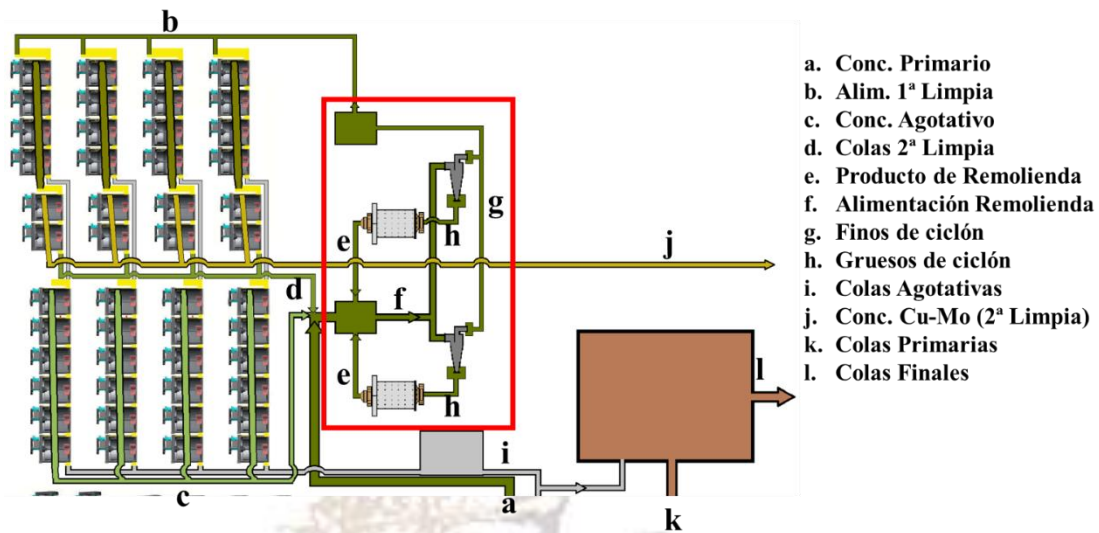


Figura 15. Planta Concentradora, sección de limpiadoras.

Estas colas agotativas (flujo “i”) poseen una alta alcalinidad y saturación de calcio, por lo que tienden a incrementar el pH del agua de proceso, que pasa a los espesadores y reingresa como agua recuperada a la flotación primaria. Una práctica operativa común es el “abrir” el circuito, liberando las colas agotativas hacia las colas finales, esto por el exceso de carga circulante, principalmente hierro, que impide dar la calidad deseada. Esta carga circulante se da por la alta recuperación de hierro desde las etapas primarias, en las cuales, si bien el objetivo es recuperar cobre y molibdeno, suelen recuperar altos contenidos de hierro. Este hierro es flotado por la falta de cal en la molienda, la cual se agrega en pocas cantidades por el pH demasiado alcalino del agua de alimentación a molinos (la mayor proporción es del agua recuperada de espesadores y bombes posteriores). Por lo tanto, existe un ciclo vicioso del uso de cal:

- Alta recuperación primaria de hierro significa mayor cal en la flotación de limpieza.
- Alto consumo de cal en limpias, alta carga circulante.
- Alta carga circulante, mayor consumo de cal y necesidad de liberar el sistema.
- Más consumo de cal, agua recirculada más alcalina.
- Agua recirculada con mayor alcalinidad, menor necesidad de cal en molienda primaria.
- Bajo consumo de cal en molienda primaria, alta recuperación de hierro.

Es por estos motivos, que se recomienda mantener una adición controlada de cal en la remolienda, manteniendo valores lo más cercanos a 12.3 (12.25 - 12.35), para recibir agua recuperada con pH's no tan alcalinos y controlar efectivamente la adición de cal en la molienda primaria (pH 11.6 – 11.8), logrando así

la depresión de hierro desde la etapa primaria, lo cual ayudará a disminuir el uso excesivo de cal en la remolienda, rompiendo el ciclo de agua recuperada fuertemente alcalina.

Realizando un seguimiento al comportamiento del pH en las aguas de proceso se observa en la Tabla 5 el pH y calcio disuelto en el agua de Alimentación a Molinos (AAM), Bombeo 8 (obtenido de la descarga del espesador de colas), Bombeo 5 y Agua Cruda, indicando que las cantidades de cal adicionada durante la flotación primaria y de limpieza es ineficiente, pues el agua adicionada a la flotación primaria tiene una alcalinidad demasiado elevada, afectando en la recuperación de valores y depresión de gangas.

Tablas 5. pH y Calcio disuelto en aguas de proceso (Promedio mensual).

AAM			Bombeo 8		
Mes	pH	Ca(OH) ₂	Mes	pH	Ca(OH) ₂
ENERO	11.60	882	ENERO	12.07	1098
FEBRERO	11.45	719	FEBRERO	11.75	951
MARZO	11.46	712	MARZO	11.74	835
ABRIL	11.99	911	ABRIL	12.22	1166
MAYO	11.96	910	MAYO	12.15	1055
JUNIO	11.92	885	JUNIO	12.19	1121
	11.73	836.5		12.02	1037.7

Bombeo 5			Agua Cruda		
Mes	pH	Ca(OH) ₂	Mes	pH	Ca(OH) ₂
ENERO	11.07	495	ENERO	8.68	132
FEBRERO	10.99	431	FEBRERO	8.74	108
MARZO	11.13	417	MARZO	8.29	127
ABRIL	10.28	717	ABRIL	8.76	99
MAYO	10.53	673	MAYO	8.86	114
JUNIO	9.76	842	JUNIO	8.48	127
	10.63	595.9		8.64	117.9

CONCLUSIONES

El uso de cal como modificador de pH es una manera económica y efectiva para deprimir pirita en la flotación de minerales de cobre y molibdeno. Sin embargo, el mal uso de este reactivo conlleva a problemas operativos que se traducen en bajas recuperaciones y/o mala calidad del concentrado. Los principales mecanismos de acción de la cal son: 1) la adsorción iones calcio sobre los sitios activos de las especies minerales, para luego formar hidróxidos de calcio; 2) Precipitación de iones calcio sobre las partículas de mineral a pH's demasiado alcalinos.

Por estos motivos se debe evitar la adición innecesaria de cal en la flotación primaria y de limpieza, para ello se recomienda realizar las siguientes acciones:

- Controlar el pH de la flotación primaria y de limpieas mediante la adición de cal, utilizando electrodos calibrados para tener una medida real de las condiciones del proceso. Mantener el pH de la flotación primaria en el rango de 11.6 a 11.8
- Controlar el pH de la sección de limpiadoras en un pH de 12.3. El uso eficiente de la cal como modificador de pH evitará la saturación del agua recuperada en los espesadores, permitiendo el control efectivo de adición de cal mediante el monitoreo de pH.

REFERENCIAS

- Gerson AR, Smart RSC, Li J, Kawashima N, Weedon D, Triffett B, et al. (2012). Diagnosis of the surface chemical influences on flotation performance: copper sulfides and molybdenite. *Int J Miner Process.* 106–109; 16–30.
- Zanin M, Ametov I, Grano S, Zhou L, Skinner W (2009). A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *Int J Miner Process;* 93:256–66.
- Gaosong Yi, Eloy Macha, Jeff Van Dyke, Rafael Ed Macha, Tim McKay, Michael L. Free (2021). Recent progress on research of molybdenite flotation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science.* 295: 102466.
- Suyantara GPW, Hirajima T, Miki H, Sasaki K (2018). Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater. *Miner Eng;* 115:117–30.
- Li Y, Lartey C, Song S, Li Y, Gerson AR (2018). The fundamental roles of monovalent and divalent cations with sulfates on molybdenite flotation in the absence of flotation reagents. *RSC Adv;* 8:23364–71.
- Wan H, Qu J, He T, Bu X, Yang W, Li H (2018). A new concept on high-calcium flotation wastewater reuse. *Minerals;*8.
- Jeldres RI, Arancibia-Bravo MP, Reyes A, Aguirre CE, Cortes L, Cisternas LA (2017). The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores. *Miner Eng;* 109:10–3.
- Fatai K Ikumapayi, Björn Johansson and Kota Hanumantha Rao (2010). Recycling of process water: Effect of calcium and sulphate ions in sulphides flotation. En *Konferens i mineralteknik 02/02/2010-03/02/2010. Luleå tekniska universitet. p. 51-61.*
- Wanzhong Yin, Bin Yang, Yafeng Fu, Fudong Chu, Jin Yao, Shaohang Cao, Zhanglei Zhu (2018). Effect of calcium hypochlorite on flotation separation of covellite and pyrite. *Powder Technology.*