

Recuperación de ortoclasa de los relaves de cobre de la región de Atacama

Luis Chaca Miranda¹

¹Goldfields, Proyecto Salares Norte, Diego de Almagro, Chile;
luis.chaca@goldfields.com

RESUMEN

Debido a la escasez de depósitos de mineral de potasio y la demanda creciente de fertilizantes, la búsqueda de recursos alternativos que contengan este elemento ha aumentado considerablemente y una fuente potencial de feldespato de K son los relaves producidos en el tratamiento de minerales de cobre. En este trabajo se determinan los ángulos de contacto al cuarzo y la ortoclasa. El mayor ángulo de contacto para la ortoclasa fue de $73,6^\circ$, mientras el cuarzo a pH ácidos es casi cero. La muestra de relave de una planta que procesa cobre fue sometida a pruebas de flotación usando una dosis de colector hexamina de 200 g/t y de fluoruro de sodio de 400 g/t, alcanzando una ley de 5,95% K_2O y una recuperación de 41,6% K_2O a pH 6.

Palabras claves: cuarzo, feldespato-K, ángulo de contacto, flotación.

ABSTRACT

Due to the scarcity of potassium ore deposits and the increasing demand for fertilizers, the search for alternative resources containing this element has increased considerably and a potential source of K feldspar is the tailings produced in the treatment of copper ores. In this work the contact angles to quartz and orthoclase are determined. The highest contact angle for orthoclase was 73.6° , while quartz at acidic pH is almost zero. The tailings sample from a copper processing plant was subjected to flotation tests using a 200 g/t dose of hexamine collector and 400 g/t sodium fluoride, reaching a grade of 5.95% K_2O and a recovery of 41.6% K_2O at pH 6.

Keywords: quartz, feldspar-K, contact angle, flotation.

1 Introducción

La búsqueda de recursos alternativos de materias primas que contengan potasio ha aumentado considerablemente, debido principalmente a la escasez de depósitos de mineral de potasio y la demanda creciente de fertilizantes. Una fuente potencial de feldespato de K son los relaves producidos en el tratamiento de minerales de cobre, lo que solucionaría en parte un problema económico, social y ambiental de la minería [9].

Los feldspatos son un grupo de minerales aluminosilicatos de ortoclasa ($KAlSi_3O_8$), albita ($NaAlSi_3O_8$) y albita ($CaAl_2Si_2O_8$), son los más abundantes y comprenden el 60% de la corteza

terrestre. La concentración de los feldspatos se puede realizar por flotación y/o separación magnética para eliminar el cuarzo y los minerales asociados [7].

Existe una correlación universal del ángulo de contacto con la recuperación en la flotación. Varios trabajos han sido realizados para medir el ángulo de contacto del cuarzo y feldespato, ya sea por el método de gota sécil, y por el método de la burbuja cautiva. Los valores de ángulo de contacto obtenidos comprenden un rango, el valor de ángulo de contacto más alto se denomina de avance y el valor más bajo se denomina ángulo de contacto de retroceso. La diferencia entre estos dos se denomina histéresis del ángulo de contacto [1, 6].

La aplicación de la flotación para la separación del feldespatos de los otros minerales, así como la separación de los propios minerales de feldespatos individuales, los diagramas de separación que se utilizan actualmente en la industria son los mismos que se propusieron por primera vez en los años 60, porque los procesos utilizados son eficientes. El circuito general de separación de feldespatos consta de tres etapas secuenciales de flotación, todas ellas realizadas en medio ácido. Por lo general, antes de la flotación, se deslama, eliminando los minerales arcillosos finos presentes. En la primera etapa de flotación, la mica se elimina con un colector de aminas. En la segunda etapa, los minerales de titanio y óxido de hierro, como la ilmenita y la magnetita, se eliminan mediante un colector aniónico. En la tercera etapa, el feldespatos se activa con iones de fluoruro y se flota con una amina. Este procedimiento entrega concentrados de feldespatos que cumplen con las especificaciones del mercado, incluidos los niveles bajos de hierro [4].

Una manera de evitar los problemas ambientales cuando se utilizan iones de fluoruro para activar el feldespatos en la flotación, se han desarrollado condiciones de flotación sin fluoruro que utilizan una combinación de colectores aniónicos y catiónicos, además el ácido fluorhídrico es caro y corrosivos en las celdas de flotación [5, 10].

Fue estudiada la separación de la clorita, lizardita y cuarzo, activando con Cu (II) y Ni (II) y flotando con xantato entre pH 7 a 10. En esta región de pH, los hidróxidos de cobre y níquel son las especies estables y, al adsorberse/precipitarse sobre la superficie del mineral. El cobre es un activador de estos minerales mucho más fuerte que el níquel entre pH 7 y 10 [2].

Se analizó el efecto del pretratamiento con ácido fluorhídrico (HF) en la flotación de feldespatos y cuarzo utilizando dodecilamina como colector en pruebas de microflotación. Las pruebas de indicaron que existía poca diferencia en la flotación de feldespatos y cuarzo a pH 2; después del pretratamiento con HF, la flotabilidad del feldespatos aumentó significativamente mientras que la flotabilidad del cuarzo no mostró cambios. El pretratamiento con HF permitió una mayor adsorción electrostática entre DDA y Na, K, Al en la superficie del feldespatos, lo que aumentó efectivamente su hidrofobicidad y, como resultado, mejoró la flotabilidad del feldespatos [8].

En el presente trabajo se investigó que la variación del ángulo de contacto afecta la hidrofobicidad de los minerales y por lo tanto afectaría la unión de las partículas en las burbujas, por lo tanto, incrementaría la recuperación de la flotación.

2 Desarrollo Experimental

2.1 Obtención y caracterización de las muestras

El cuarzo utilizado en la determinación de ángulo de contacto fue obtenida en la planta M.A. Matta de la ENAMI. La muestra fue cateada para obtener muestras más puras. Luego se limpiaron con ácido clorhídrico para eliminar el hierro. El cuarzo lixiviado se enjuagó en agua destilada en forma sucesiva hasta que el pH del agua indicó ausencia del ion cloruro. Muestra de cuarzo con planos basales y aristas bien definidos fueron escogidos y montados en epóxido para determinar el ángulo de contacto. La ortoclasa se obtuvo de la mina feldespatos, distrito el Roble de la provincia de Copiapó ubicada en la región de Atacama. Luego de ser triturada y seleccionada para la determinación de ángulo de contacto.

El relave utilizado en las pruebas de flotación se obtuvo de planta Manuel Antonio Matta, perteneciente a la empresa ENAMI. Este relave fue caracterizado físico, química y mineralógicamente para realizar las pruebas de flotación.

El análisis granulométrico fue realizado en seco usando un rotap y una batería de tamices compuesta de 8 tamices desde la malla 65 a 400 malla A.S.T.M. El análisis se ejecutó por un tiempo de 10 minutos, luego se pesó el mineral contenido en cada tamiz. De esta manera se obtiene la distribución granulométrica para cada muestra.

Los análisis químicos fueron realizados usando la técnica colorimétrica, volumétrica, espectroscopia de absorción atómica y el azufre usando el Leco.

El análisis mineralógico del relave fue realizado mediante la tecnología QEMSCAN™, que significa en inglés Evaluación Cuantitativa de Materiales mediante Microscopio Electrónico de Barrido. Es un sistema que difiere de los sistemas de análisis de imágenes en que está configurado para medir la variabilidad mineralógica basándose en la química a escala micrométrica.

La diamina es un colector catiónico (1,3-diaminopropano suministrado por Akzo Nobel, Suecia. Tiene un peso molecular de 330 g/mol. Este colector se usa en la flotación de silicatos en dosis moderada y es eficaz en modificar y reforzar la espuma.

2.2 Medición de ángulo de contacto

Las mediciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo utilizando el goniómetro Ramé-Hart, este equipo incluye el software, así como un iluminador de fibra óptica con fuente de luz halógena y una cámara digital. El tamaño de la gota de líquido se mantuvo constante en $5\mu\text{L}$ por el uso de una microjeringa. Los ángulos de contacto se calcularon a ambos lados de las gotitas y se utilizó el valor medio de seis mediciones. La variación experimental los valores del ángulo de contacto era de $\pm 1^\circ$. Todas las medidas se llevaron a cabo a una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Las muestras se montaron primero en resina epoxi, se pulieron en un papel abrasivo giratorio con un tamaño de grano de 600, 800, 1200 y 2500 (número de granos por pulgada) bajo agua corriente usando. El pulido final se realizó en un paño fino para pulir textiles utilizando pasta de alúmina de $0,03\ \mu\text{m}$. Luego, las muestras se lavaron minuciosamente con agua destilada.

Los modificadores de pH usados fueron ácido clorhídrico e hidróxido de sodio preparados a concentración de 1N para ambos. El colector hexamina se preparó con agua destilada a las concentraciones de $1 \times 10^{-3}\ \text{M}$, $1 \times 10^{-4}\ \text{M}$ y $5 \times 10^{-4}\ \text{M}$. El barrido de pH elegido fue de 2, 4, 6, 8 y 10.

La medición del ángulo de contacto se realiza introduciendo la muestra con la ayuda de una pinza, dentro de un recipiente de cuarzo, luego se agrega la solución preparada con las tres diferentes concentraciones sobrepasando la superficie superior del cuarzo. La jeringa se llena con aire y se forma una burbuja de aire en la parte superior de la muestra, teniendo cuidado de formar la burbuja donde se encuentra el mineral y no en su resina, luego se calcula el ángulo formado si se adhiere la burbuja a la superficie del mineral.

2.3 Pruebas de flotación

Las pruebas de flotación se realizaron en una máquina de flotación Denver D-12 con una celda

de 2,5 L. En cada prueba de flotación, se agregaron a la celda 2,26 L de pulpa de relave con 25% de sólido a pH $9,6 \pm 0,4$ y se agitó a una velocidad de rotación del impulsor de 900 rpm. Luego, se ajustó el pH de la pulpa mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico 0,1 M. Posteriormente, se agregaron el reactivo fluoruro de sodio (400 g/t), hexamina (200 g/t) y silicato de sodio (50 g/t) y se acondicionaron durante el período de tiempo de 10 minutos. Después del proceso de acondicionamiento, la pulpa se flotó durante 10 min con un flujo de aire de 4,0 L/min. Durante esta etapa la espuma mineralizada se recuperó raspando la capa de espuma cada 15 segundos, y se añadió agua a la prueba cada 2 minutos 40 mL de agua para mantener el nivel de pulpa. Finalmente, al terminar el tiempo de flotación, el concentrado y relave obtenidos fueron filtrados y secados en la estufa a 80°C . Secas las muestras, se disgregaron y se pesaron y se enviaron para análisis químico.

3 Resultados y Discusiones

3.1 Caracterización de las muestras

La Tabla 1 se muestra el análisis químico de la muestra de feldespato y cuarzo, se observa que la muestra tiene una pureza bastante elevada, para la ortoclasa 93,2%, lo que confirma que la muestra es un feldespato de potasio y corresponde a una ortoclasa, también en la tabla se observa que la pureza del cuarzo es bastante elevada de 94,4%.

Table 1: Composición química de las muestras de ortoclasa y cuarzo

Mineral	Ley (%)				
	K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO
Ortoclasa	15,75	0,02	17,22	60,43	0,12
Cuarzo	0,14	0,13	0,17	94,4	0,26

El análisis químico realizado al relave de planta M. A. Matta después de realizarle la prueba de concentración magnética, para eliminar la magnetita contenida en la muestra de relave son indicadas en Tabla 2.

Table 2: Análisis químico del relave de alimentación a la flotación

Análisis	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Ley [%]	3,62	58,85	8,96	6,78	3,64	2,38	1,78

La tabla muestra que el relave resultante contiene menor concentración de hierro, indicando esto, que

la concentración magnética fue eficiente, y posiblemente este hierro se encuentra como hematita y/o limonita y en silicatos por lo cual no fue posible recuperarlo en el concentrador magnético.

Las muestras de ortoclasa y cuarzo fueron analizadas mediante difracción de rayos X (XRD) y sus espectros se muestran en Figura 1. Se muestra que el principal mineral del feldespato purificado es el feldespato de potasio $KAlSi_3O_8$ (pdf No. 80-1049), y la muestra de cuarzo es SiO_2 (pdf No. 46-1045).

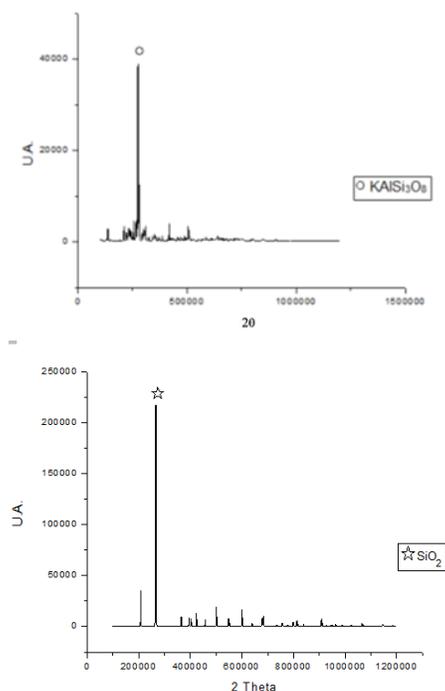


Figure 1: Gráfico Superior - Difracción de rayos X de ortoclasa. Gráfico Inferior - Difracción de rayos X del cuarzo.

El análisis mineralógico realizado al material del relave es: silicatos duros (52,8%); filosilicatos (19,9%); óxidos e hidróxidos de Fe-Ti (7,2%); carbonato (6,3%); ortoclasa (2,3%); sulfuros (0,2%), arcillas (0,85%), yeso (0,50%); apatita (0,6%) y otros (3,4%). El análisis granulométrico del relave que será alimentado a las pruebas de flotación se muestra en Tabla 3.

Se puede observar en la tabla que el 62,5% de las partículas tiene una granulometría menor a 105 micrómetros, y que el 20,5% de las partículas tiene una granulometría menor a 37 micrómetros, esto indica supone la mayoría de los minerales se en-

Table 3: Análisis granulométrico del relave

Abertura (μm)	Peso		Acumulado (%)	
	(g)	(%)	Retenido	Pasante
210	44,9	3,9	3,9	96,1
149	164,4	14,3	18,2	81,8
105	220,8	19,3	37,5	62,5
74	192,5	16,8	54,3	45,7
53	176,5	15,4	69,7	30,3
44	72,8	6,3	76,0	24,0
37	40,5	3,5	79,5	20,5
-37	234,6	20,5	100,0	0,0

cuentran liberados.

3.2 Resultados de las pruebas de ángulo de contacto

Las medición de ángulos de contacto para la ortoclasa se realizaron con hexamina a las concentraciones de 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M y 5×10^{-4} M y a pH de 2, 4, 6, 8 y 10. Los modificadores de pH utilizados fueron el HCL y NaOH. Para una mayor exactitud de la medición se realizaron en triplicado obteniendo un promedio de los tres valores de cada prueba, los cuales fueron graficados como se muestra la Figura 2.

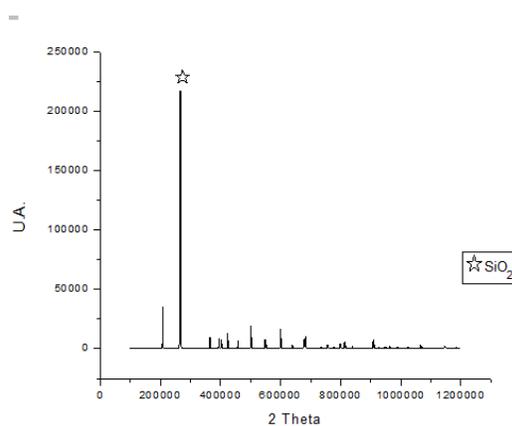


Figure 2: Ángulos de contacto de la ortoclasa en función del pH con hexamina

Se puede observar en la figura que los valores del ángulo de contacto se incrementan a medida que el pH se hace más básico, independiente de la dosis del colector. El valor del ángulo de contacto para las dosis mayores es cero hasta pH 4, alcanzando los valores más altos a pH 8. Por lo tanto, el reactivo hexamina cambia las propiedades superficiales

del mineral, logrando hacerlo más hidrofóbica, como lo indica [3].

La Figura 3 muestra que mientras más básico es el pH mayor será el valor del ángulo de contacto. Para pH ácidos es casi nula la flotabilidad del mineral de cuarzo a las diferentes dosis del reactivo. Los valores más altos se encuentran a pH 10 independiente de la dosis de hexamina. Por lo tanto, el reactivo cambia las propiedades superficiales del mineral, logrando hacerlo más hidrofóbico.

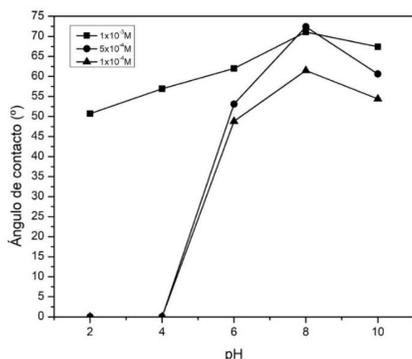


Figure 3: Ángulos de contacto de la sección del cuarzo en función del pH, con hexamina.

De igual manera que las pruebas realizadas anteriormente, se varió la concentración de reactivo hexamina a diferentes molaridades, y pH de 2 a 10 con intervalo de 2. Los modificadores de pH utilizados fueron el HCL y NaOH. Para una mayor exactitud de la medición se realizaron las pruebas en triplicado para cada valor de pH, obteniendo el promedio de los tres valores.

La Figura 4 ilustra que al igual que el cuarzo de sección basal, mientras más básico es el pH mayor será el valor del ángulo de contacto. Para pH ácidos es casi nula la flotabilidad del cuarzo a las distintas dosis. Su diferencia está en los valores máximos del ángulo de contacto obtenidos, siendo la sección transversal la que obtiene ángulos de contacto más altos. Otra diferencia es, por la dependencia de la cantidad del reactivo, a mayores concentraciones se obtienen valores más altos de ángulo de contacto a distintos pH. Sus valores más altos se encuentran con una concentración de reactivo de 1×10^{-3} , con valores de 75° y $74,8^{\circ}$. Por lo tanto, el reactivo hexamina cambia las propiedades superficiales del mineral, logrando hacerlo más hidrofóbica.

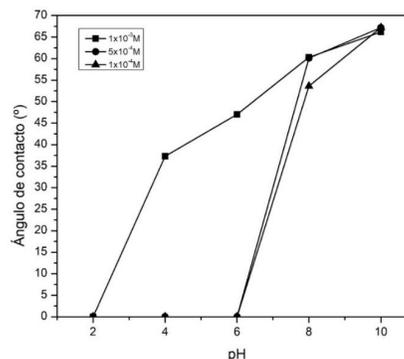


Figure 4: Ángulos de contacto de cuarzo de sección transversal en función del pH.

3.3 Resultados para las pruebas de flotación

En base a los resultados obtenidos en la medición del ángulo de contacto, se determinó realizar pruebas de flotación a distintos pH. La dosis usada de colector hexamina fue de 200 g/t y de fluoruro de sodio de 400 g/t. La Figura 5 se presenta los análisis químicos y los resultados de recuperación de SiO_2 y K_2O , para el pH 3; 4,5 y 6, usando las mismas condiciones operacionales en las pruebas.

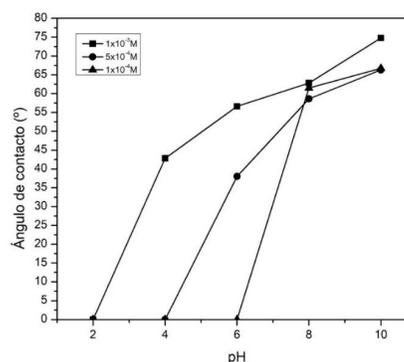


Figure 5: Ley y recuperación de SiO_2 y K_2O en función del pH, con hexamina y fluoruro de sodio.

Se puede observar que medida que el pH se hace más neutro la ley y la recuperación de K_2O se incrementa, alcanzando un valor máximo a pH 6,0 con una ley de 5,95% K_2O y recuperación de 41,6%. Esto posiblemente se debe a que el colector forma un complejo o precipitado en la superficie de la ortoclasa, produciendo un incremento en la

ley y recuperación de la ortoclasa [11].

4 Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Según los resultados de los ángulos de contacto, para lograr una buena separación de la ortoclasa del cuarzo las pruebas de flotación se deben realizar a pH ácidos (pH 3, 4, 5 y 6) donde la ortoclasa será el concentrado y el cuarzo el relave.
- Las pruebas de flotación realizadas donde solamente se variaron el pH manteniendo constante la dosis de hexamina, fluoruro de sodio y silicatos de sodio. Se puede observar que a medida que el pH se hace más neutro la ley y la recuperación de K_2O se incrementa, alcanzando un valor máximo a pH 6,0 con una ley de 5,95% K_2O y una recuperación de 41,6%. Esto indica que es posible recuperar el potasio de los relaves de cobre.

5 Agradecimientos

El autor agradece al Departamento de Ingeniería en Metalurgia de la Universidad de Atacama, en especial al académico Dr. Luis Valderrama por el apoyo entregado en finalizar mi trabajo de titulación.

References

- [1] DENG, Y., XU, L., LU, H., WANG, H., AND SHI, Y. Direct measurement of the contact angle of water droplet on quartz in a reservoir rock with atomic force microscopy. *Chemical Engineering Science* 177 (2018), 445–454.
- [2] FORNASIERO, D., AND RALSTON, J. Cu (ii) and ni (ii) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite. *International Journal of Mineral Processing* 76, 1-2 (2005), 75–81.
- [3] GAO, S., MA, L., WEI, D., AND SHEN, Y. Wettability of quartz particles at varying conditions on the basis of the measurement of relative wetting contact angles and their flotation behaviour. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 55, 1 (2019), 278–289.
- [4] HEYES, G., ALLAN, G., BRUCKARD, W., AND SPARROW, G. Review of flotation of feldspar. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 121, 2 (2012), 72–78.
- [5] KATAYANAGI, T. A new feldspar flotation process without hydrofluoric acid. *Ceramics Japan* 8, 1 (1973), 58–61.
- [6] RAO, S., DENG, Y., CAI, W., LI, Z., YE, J., AND LU, H. Study of the contact angle of water droplet on the surface of natural k-feldspar with the combination of ar+ polishing and atomic force microscopy scanning. *Chemical Engineering Science* 241 (2021), 116705.
- [7] SCOTT, J., AND SMITH, R. Diamine flotation of quartz. *Minerals Engineering* 4, 2 (1991), 141–150.
- [8] SEKULIĆ, Ž., CANIĆ, N., BARTULOVIĆ, Z., AND DAKOVIĆ, A. Application of different collectors in the flotation concentration of feldspar, mica and quartz sand. *Minerals engineering* 17, 1 (2004), 77–80.
- [9] SERNAGEOMIN. Geoquímica de superficie de depósitos de relaves de Chile, 2018.
- [10] SHEHU, N., AND SPAZIANI, E. Separation of feldspar from quartz using edta as modifier. *Minerals Engineering* 12, 11 (1999), 1393–1397.
- [11] VIDYADHAR, A., AND RAO, K. H. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system. *Journal of Colloid and Interface Science* 306, 2 (2007), 195–204.