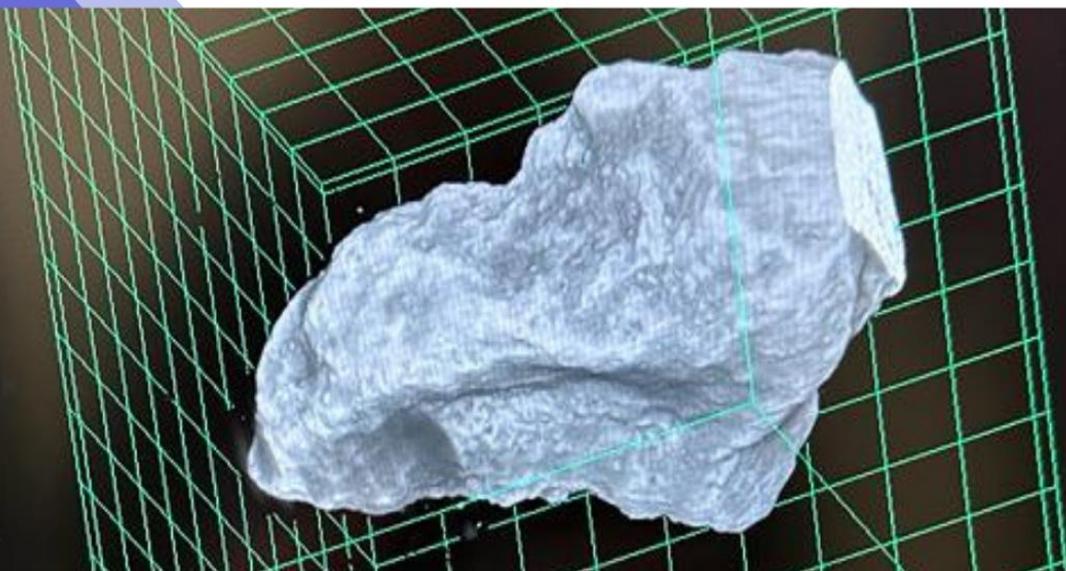




UNIVERSIDAD
DE GRANADA

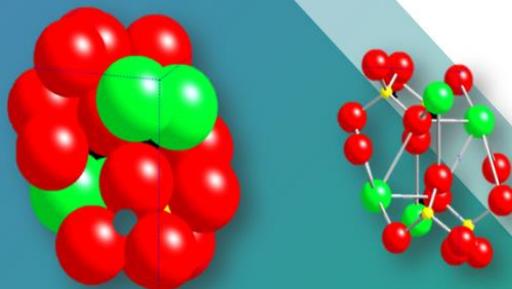
CONCENTRACIÓN DE CELESTINA: CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL Y ESCALADO DEL PROCESO



TESIS
DOCTORAL

PROGRAMA DE
DOCTORADO EN QUÍMICA

MENCIÓN INDUSTRIAL



NOEMI ARIZA RODRÍGUEZ

DIRECTORES:

ALEJANDRO RODRÍGUEZ NAVARRO

MARIO JESÚS MUÑOZ BATISTA





INGENIERÍA QUÍMICA



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

**Concentración de celestina:
caracterización del mineral y escalado
del proceso**

Tesis doctoral

Doctoranda: **Noemi Ariza Rodríguez**

Directores: **Alejandro Rodríguez Navarro, Mario Jesús Muñoz Batista**

Programa de Doctorado en Química, mención Industrial

Enero 2024

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Noemí Ariza Rodríguez
ISBN: 978-84-1195-291-0
URI: <https://hdl.handle.net/10481/91129>



A mi familia.

A las niñas que sueñan ser ingenieras o mineras.

-A veces el universo te **echa un cable**. Si eso pasa, trepa **por él**. **Ve a ver** qué hay **en** lo alto.

(Stephen King)



D. Alejandro Rodríguez Navarro, catedrático del departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, y D. Mario Jesús Muñoz Batista Doctor en Química Aplicada por la Universidad Autónoma de Madrid y Profesor Titular de la Universidad de Granada del Departamento de Ingeniería Química.

MANIFIESTAN:

Que la presente memoria titulada “Concentración de celestina: caracterización del mineral y escalado del proceso”, presentada por D.^a Noemi Ariza Rodríguez para optar al Grado de Doctor en Química con Mención Industrial por la Universidad de Granada, ha sido realizada bajo nuestra dirección y por ello, autorizamos la presentación de la misma.

Granada, a 24 de enero de 2024

Fdo. Alejandro Rodríguez Navarro

Fdo. Mario Jesús Muñoz Batista

Memoria presentada por D.^a Noemi Ariza Rodríguez para optar al Grado de Doctor en Química con Mención Industrial por la Universidad de Granada.

Fdo. Noemi Ariza Rodríguez

DOCUMENTACIÓN

Para la aprobación de esta Tesis por la Comisión Académica del Programa de Doctorado se ha presentado:

- Compromiso de respeto de los derechos de autor.
- Propuesta de tribunal de tesis e informe de idoneidad de cada uno de los miembros propuestos.
- Aceptación por escrito de los coautores de las publicaciones originales de la presentación de los mismas como parte de la Tesis Doctoral.

Además se cumple el requisito:

- Los artículos que configuran la tesis doctoral están publicados o aceptados con fecha posterior a la obtención del título de grado y del máster universitario, no habiendo sido utilizados en ninguna tesis anterior y haciéndose mención a la Universidad de Granada a través de la afiliación del doctorando.

FINANCIACIÓN

La Tesis Doctoral ha recibido financiación de:

-Programa Doctorado Industrial PP19.01, UCE PP 2016.05 (Universidad de Granada), y RNM-938 (Junta de Andalucía). Duración: 2020-2022.

-Programa Marco de Investigación e Innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del Acuerdo de subvención nº 873149 (CELABDEN). Duración: 01/09/2021 - 30/06/2022.

-Programa HORIZON-CL4-TWIN TRANSITION-01-20 de la Unión Europea en virtud del Acuerdo de subvención nº101058651 (ROTATE). Duración: 01/09/2022 - 01/01/24.

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Los trabajos descritos en la presente memoria se encuentran recogidos en las siguientes publicaciones.

PUBLICACIONES INTERNACIONALES

Ariza-Rodríguez, N., Rodríguez-Navarro, A. B., de Hoces, M. C., & Muñoz-Batista, M. J. (2023). Laboratory-scale optimization of celestine concentration using a hydrocyclone system. *Applied Sciences*, 13(18)
doi:10.3390/app131810206

Ariza-Rodríguez, N., Rodríguez-Navarro, A. B., Calero de Hoces, M., Martín, J. M., & Muñoz-Batista, M. J. (2022). Chemical and mineralogical characterization of monteivive celestine mineral. *Minerals*, 12(10), 1261.

AGRADECIMIENTOS

A mi tutora Mónica Calero de Hoces, a mis directores Alejandro Rodríguez Navararro y Mario Jesús Muñoz Batista, por estar presentes en todas y cada una de las etapas de esta Tesis con su amplio conocimiento en sus áreas de investigación, por sus dedicadas correcciones, sus acertadas aportaciones y su ayuda constante. Ellos son mi referente.

A Jens Bruno y Karina Bruno por establecer los medios necesarios para que este trabajo se haya podido llevar a cabo, apostando por cada propuesta de investigación que he planteado a lo largo de estos cuatro años. También a Isabel, que desde Madrid está presente día a día en el desempeño de mi jornada.

A Gordon Parkin, el “padre” de la concentración mineral mediante hidrociclones de medios densos. Por trasmitirme su experiencia y conocimientos técnicos, con su generosidad y su sonrisa.

A los geólogos Carlos Feixas y Antonio Castillo que, con tanta sabiduría, competencia y cariño, me han aclarado cada duda sobre los orígenes de Montevive. También al facultativo de minas de la mina Aurora, Javier Flores. Tanto la geología como la minería eran campos desconocidos para mi, antes de este trabajo, antes de sus contribuciones.

A mis compañeros de Canteras Industriales S.L.: Juan, “Chuchi”, Enrique, Paco, Luis, Rafa, Adolfo, “Lillo”, “Viky”. Hubiera sido imposible llevar a cabo los ensayos en la planta piloto sin su duro trabajo minero. A Fran por mantener su actitud coherente cuando me faltaban las fuerzas y el ánimo durante los ensayos de validación.

A mi madre, mi padre, mi hermana y a Alex. Ellos son los que han creído siempre en mí. Mucho más que yo.

A los programas de DOCTORADO INDUSTRIAL de la UGR, MINE.THE.GAP (CELABDEN) y ROTATE (1011058651) de H2020 por su financiación para llevar a cabo la investigación.

A los que me dijeron que nunca sería doctora, por darme la fuerza y por ponerme el reto.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	10
RESUMEN	19
JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	27
1.CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	35
1.1 Mineral de celestina	35
1.1.1 Aspectos mineralógicos.....	35
1.1.2. Importancia estratégica de minerales críticos.	38
1.1.3 Usos del estroncio en la industria.....	48
1.1.4. Perspectivas de futuro de la minería en general y del estroncio en particular	51
1.2 Yacimiento de Montevive.....	52
1.2.1 Ambiente Geológico.....	52
1.2.2 Estratigrafía.....	54
1.2.3 Tectónica	55
1.2.4 Mineralizaciones	56
1.2.2 Extracción y explotación del mineral por la empresa.....	61
1.3 Métodos de concentración de minerales.	63
Concentrador tipo “Multi Gravity Separator”	72
1.3.2. Concentración por densidades	82
1.3.3. Concentración mediante espirales	92
1.4. Plantas de concentración de celestina.....	100
1.4.1 Descripción del proceso de separación por medios densos. Alternativas tecnológicas	100
1.4.2. Condiciones de operación en la concentración por medios densos. Optimización de productos	107
1.4.3. Indicadores económicos y ambientales.....	109
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	117
2.1 Mineral	117
2.2 Primer acondicionamiento	118
2.3 Análisis granulométricos.....	123
2.4 Microscopía	125
2.5 Termogravimetría (TGA)	130
2.6 Fluorescencia de rayos X (XRF).....	131
2.7 Difracción de rayos X de polvo (DRX)	136
2.8 Estudios de estabilidad.....	139



2.9 Planta de hidrociclones de laboratorio.....	140
2.10 Separación magnética.....	141
2.11 Planta piloto de concentración por medios densos	143
2.12 Ensayos sink float con politungsteno de sodio	151
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	157
3.1 Caracterización química y mineralógica del mineral de celestina de Montevive	157
3.2 Optimización a escala de laboratorio de la concentración de mineral de rechazo de celestina mediante un sistema sostenible de hidrociclón de medios densos.	164
3.3 Validación a escala industrial de la concentración de un mineral de celestina de ley media mediante ciclón de medio denso.....	170
CONCLUSIONES.....	177
REFERENCIAS.....	183
ANEXO. PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA PUBLICACIÓN.....	201

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 1

Tabla 1.1 Producción de estroncio en el mundo	47
Tabla 1.2 Parámetros influyentes en el hidrociclón de medios densos	85

Capítulo 2

Tabla 2. 1 Composición química de las muestras E60, E69, E70, E80, E90y E92 determinadas por XRF.	118
Tabla 2. 2 Especificaciones equipo XCentric XC21	119
Tabla 2.3 Especificaciones de equipo de deslamado	123
Tabla 2.4 Especificaciones del equipo Octagon 2000.....	124
Tabla 2.5 Resumen de los parámetros del hidrociclón de validación.....	150

Capítulo 3

Tabla 3. 1 Factores óptimo.....	173
---------------------------------	-----



ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura. 1.1 Celdilla unidad del cristal de celestina;	36
Figura. 1.2 Empaquetamiento iónico (izquierda), enlace iónico (derecha);	37
Figura. 1.3 Yacimientos de celestina en el mundo	38
Figura 1.4. Mapa de recursos.....	39
Figura 1.5. Mapa de recursos estratégicos 2023	40
Figura. 1.6 Mapa de recursos estratégicos de España	45
Figura. 1.7 Producción de estroncio a nivel internacional	48
Figura. 1.8 Aplicaciones directas y derivadas de la celestina	50
Figura. 1.9 Imagen de la cantera.....	53
Figura. 1.10 Imagen de la cantera.....	53
Figura. 1.11 Mapa simplificado de la Cuenca de Granada	57
Figura. 1.12 Corte geológico 1 Cuenca de Granada	58
Figura. 1.13 Corte geológico 2	60
Figura. 1.14 Corte geológico 3.....	61
Figura. 1.15 Equipos de explotación mineral actuales.....	63
Figura. 1.16 Esquema de clasificadores	65
Figura. 1. 17 Partes del tromel de cribado	66
Figura. 1.18 Partes de un ciclón de clasificación	69
Figura. 1.19 Principio de funcionamiento del escurridor vibrante	71
Figura. 1.20 Ejemplo de criba vibrante (Vibroflux)	71
Figura. 1.21 Ejemplo Multi gravity separator.	73
Figura. 1.22. Clasificación hidráulica.	74
Figura. 1.23 Esquema de Clasificador TBS	77
Figura. 1.24 Clasificador de flujo cruzado.	78
Figura. 1.25 Esquema de fluidización A) Convencional B) Invertido	80
Figura. 1.26 Esquema de clasificador Allflux.....	81
Figura. 1.27 Esquema de hidrociclón de medios densos.....	84
Figura. 1.28 Esquema de equipo Knelson (A) Falcon (B).....	88
Figura. 1.29 Separador por densidad tipo FDS	89
Figura. 1.30 Clasificador Reflux (Fuente: FLSmidth REFLUX®).....	91
Figura. 1.31 Esquema interno de espiral.....	92
Figura. 1.32 Elección de espirales según usos	94
Figura. 1.33 Esquema distribuidor y espirales.	95
Figura. 1.34 Esquema de flotación.....	97
Figura. 1.35 Equipos accesorios al hidrociclón de medios densos	101
Figura. 1.36 Diagrama de proceso.....	102
Figura. 1. 37 Ejemplo de disposición en planta	105
Figura. 1.38 Esquema flotación.	107
Figura. 1.39 Precios normalizados del mineral de según el grado.....	111
Figura. 1.40 Evolución y precios del estroncio	112
Figura. 1.41 Empleo y producción de celestina hasta 2019	113

Capítulo 2

Figura 2. 1 Muestras de mineral de celestina del yacimiento de Montevives seleccionadas para este estudio. Arriba (sin tratar) y abajo (muestras molidas y separadas por tamaños).....	117
Figura 2.2 Equipo de molienda de mandíbulas XCentric XC21	119

Figura 2.3 Ilustración en la que se muestra un esquema del equipo de cribado Fintec 542 con sus dimensiones	120
Figura 2.4 Ilustración del equipo de cribado Fintec 542 indicándose las diferentes partes que lo componen	121
Figura 2.5 Unidad de tamizado del equipo de cribado Fintec 542.....	122
Figura 2.6 Equipo de deslamado AMP S49 600 1s	123
Figura 2.7 Equipo Octagon 2000	124
Figura 2.8 Descripción del microscopio óptico Nikon LZM 1000.....	126
Figura 2.9 A) Microscopio SEM B) Generación de señales tipo SEM	128
Figura 2.10 Quanta 400.....	128
Figura 2.11 Equipo TALOS F200X	130
Figura 2.12 Equipo METLER-TOLEDO.....	131
Figura 2.13 Esquema técnica XRF	132
Figura 2.14 Haz de emission XRF	133
Figura 2.15 Equipo S2 Ranger	133
Figura 2.16 Preparación para la técnica XRF	135
Figura 2.17 Configuraciones del equipo de difracción en polvo.....	137
Figura 2.18 Equipo Xpert Pro-X-ray powder diffractometer	139
Figura 2.19 Partes de la planta piloto a escala laboratorio	141
Figura 2.20 Equipo de separación magnética a escala laboratorio.....	142
Figura 2.21 Esquema conjunto concentración escala semiindustrial.	143
Figura 2.22 Planta compacta.	144
Figura 2.23 Planta compacta.	145
Figura 2.24 Despiece de bomba tipo MG	146
Figura 2.25 Bomba tipo MG	146
Figura 2.26 Escurridor planta piloto	147
Figura 2.27 Vibración producida por motovibradores.....	148
Figura 2.28 A) Funcionamiento de hidrociclón; B) Imagen hidrociclón real	149
Figura 2.29 A) Esquema de las medidas del hidrociclón.....	150
Figura 2.30 Equipo de separación magnética a escala semi industrial A) esquema de flujo magnéticos y no magnéticos B) equiporeal.....	151
Figura 2.31 Realización de ensayos con politungstato de sodio	153

RESUMEN



Resumen

Resumen

RESUMEN

El objetivo de la Tesis ha sido el diseño de un método secundario de concentración del mineral de celestina (SrSO_4) de Montevive. Para ello, se ha realizado un estudio en detalle de la mineralogía mediante su caracterización con diferentes métodos analíticos. Por otro lado, se han evaluado diferentes métodos de concentración, relacionados con la química y la ingeniería de operaciones de separación. La finalidad última de la Tesis es la adquisición de los conocimientos necesarios para el diseño e instalación de una planta industrial de concentración de mineral de celestina con las características del mineral del yacimiento de Montevive.

A continuación, se detalla el plan de trabajo llevado a cabo para la realización de la Tesis Doctoral.

Capítulo 1. Introducción. Revisión bibliográfica y estado del arte sobre la preconcentración y concentración de mineral de celestina

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica exhaustiva en las principales bases de datos bibliográficas (Scopus, Web of Science...) para determinar el estado del arte del tema abordado desde los conceptos más generales a los específicos. En primer lugar, se ha realizado una revisión de los aspectos mineralógicos del mineral de Montevive, usos e importancia estratégica y perspectivas de futuro de la minería de estroncio en particular. En segundo lugar, se han abordado temas relacionados con el contexto y ambiente geológico de los depósitos de Montevive. Posteriormente, se ha profundizado en los diferentes métodos de concentración que pueden aplicarse al mineral de celestina motivo de la Tesis. Por último, se describe una planta de concentración

Resumen

de celestina en funcionamiento actualmente.

Esta revisión resultó de especial importancia debido a los muchos avances que ha habido en la ingeniería de separación de minerales y concentración de celestina en los últimos años.

Capítulo 2. Metodología y métodos

Se detallan en este capítulo todas las técnicas analíticas, equipos de laboratorio y semiindustriales, métodos de cálculo, software que se han utilizado en la experimentación.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de diversos minerales de la mina mediante métodos analíticos

En este apartado, se han aplicado técnicas analíticas de caracterización (FRX, DRX, MO, TGA) a ciertas pilas (E60, E69, E92) del mineral de Montevive. Se añaden otros resultados obtenidos relacionados con la validación del método analítico usado en mina (FRX) y otros aspectos relacionados con el contexto geológico del yacimiento de Montevive. A partir de las conclusiones obtenidas en el estudio de estos aspectos, se han establecido las pautas para la caracterización de minerales no estudiados de la propia mina a partir de los métodos previamente validados.

3.2 Optimización paramétrica de planta piloto de concentración de mineral de celestina

De la información obtenida en el apartado 3.1 se identificó el método de

Resumen

separación por medios densos (DSM) como el método de concentración más idóneo para concentrar el mineral más abundante en la mina. De esta manera se pudo pilotar en laboratorio el proceso de eliminación al máximo de minerales ganga (principalmente calcita y arcillas) presente en el mineral original y enriquecerlo en minerales de estroncio (celestina, estrocionita). Se estudió el efecto de diferentes factores que influyen en el proceso (tipo de medio denso, presión del hidrociclón, densidad de la pulpa e inclinación del hidrociclón). Para minimizar la cantidad de agua y medio denso empleado, se decidió optimizar el medio denso en una planta de hidrociclones a escala de laboratorio, en las instalaciones de la empresa AMP (Advanced Mineral Processing). Este estudio se ha financiado con una ayuda de la Universidad de Granada (CNT 5589) y de la Unión Europea (Proyectos MineTheGap y CELABDEN-Grant Agreement 873149).

3.3. Escalado de una planta de concentración de mineral de celestina a partir de ensayos en planta piloto

Para validar los resultados obtenidos con la planta piloto a escala de laboratorio se acordó con la dirección de la mina implantar una planta de medios densos que se adecuara a las características de liberación y concentración del mineral de celestina por el método de medios densos. Se instaló en mina una planta piloto a nivel semi-industrial, cuyos resultados se pudiesen aplicar a una planta industrial. Para ello fue necesario la autorización ambiental por parte de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. La realización de ensayos en la planta piloto se financió con el Proyecto ROTATE (Grant Agreement 1011058651) del programa Horizon Europe 2020.

Resumen

Los resultados de obtenidos a partir de la toma de muestra y monitoreo de diversas etapas de concentración dentro de la planta piloto, permitieron estudiar las demás variables que influyen en el proceso y que no se estudiaron a escala laboratorio.

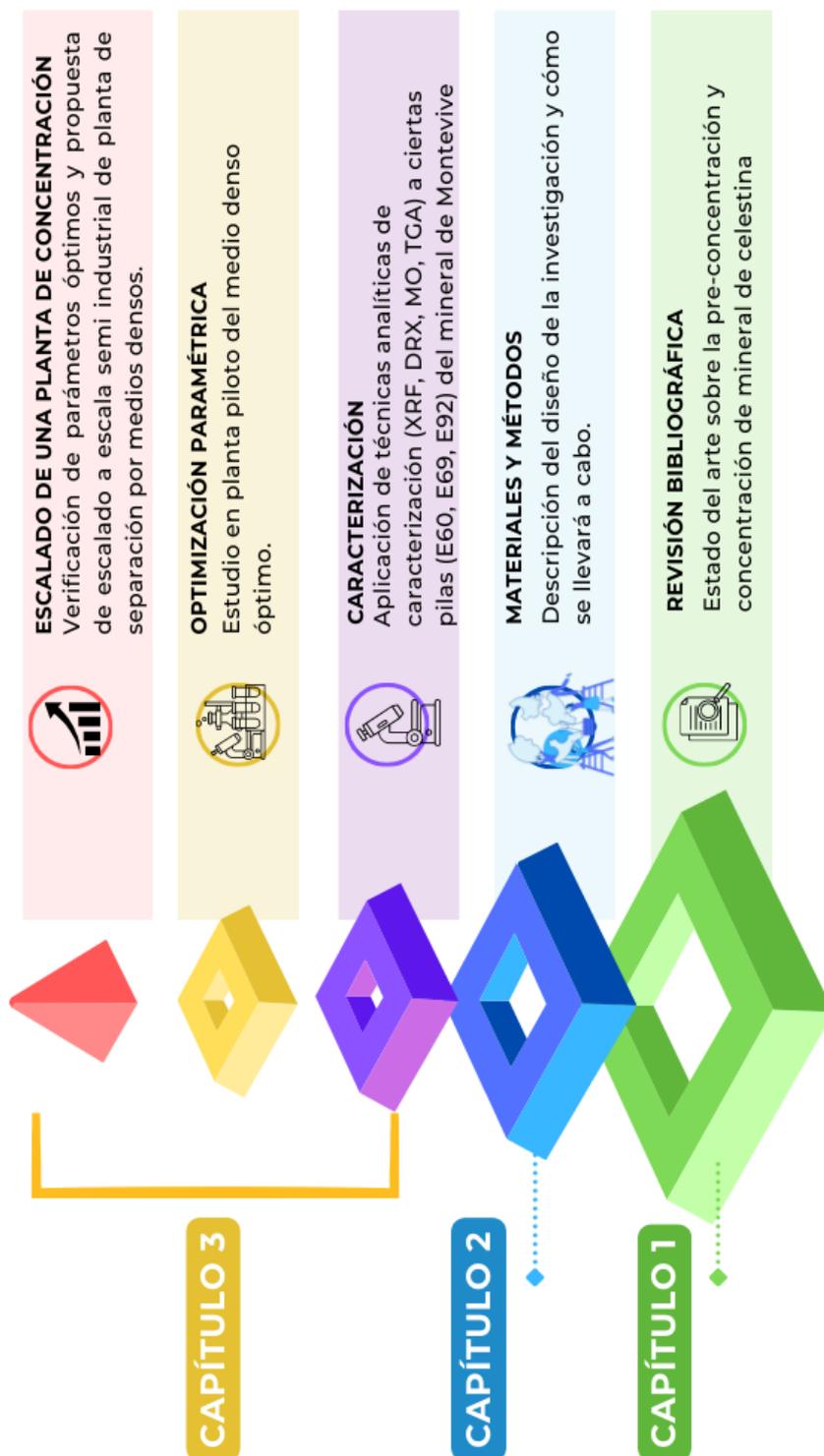
Capítulo 4. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas de los estudios que se detallan en el Capítulo 3 se recopilan en este capítulo y serán el punto de partida para el diseño de una planta de concentración de minerales industrial que pueda adaptarse a los diferentes materiales de los que se dispone en cantera. Se establecerán y escalarán las variables que intervienen en el proceso para que se maximice el rendimiento a escala industrial. Deberán de tenerse en cuenta, además de criterios económicos, de producción y de adecuación al mineral requerido en el mercado, las diferencias entre los equipos a los diferentes niveles piloto e industrial. Es esencial, controlar posibles nuevas variables influyentes que surjan.

En el Panel 1, se resumen los contenidos de cada capítulo de la Tesis y la relación entre los mismos.

Resumen

Panel 1. Estructura de la Tesis doctoral.





JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Justificación y objetivos

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

El sector de la minería ha cambiado notablemente en los últimos cinco años en España, volviéndose, además de más seguro, más rentable y avanzado tecnológicamente. Las técnicas extractivas han avanzado para un mejor aprovechamiento de las menas y una mejor gestión de los residuos para disminuir su impacto en el medio ambiente.

En las minas de Andalucía y España se están usando métodos de producción cada vez más sostenibles en las que se utilizan plantas de tratamiento para concentrar, secar o inertizar los minerales extraídos.

En Granada, el sector de la minería y explotación de canteras se encuentra bastante reducido. Existen canteras de calizas (Sierra Elvira) y de áridos (Moraleda de Zafayona, Jun y Viznar), habiendo sido abandonada la explotación de lignitos (Arenas de Rey) (Jiménez-Perálvarez, 2008). También se han hecho algunos sondeos en la cuenca para evaluar una posible extracción de hidrocarburos con resultado negativo. En cambio, en el Cerro de Montevive, localizado en la intersección de los municipios de Las Gabias, Alhendín y La Malahá, a 16 Km de la capital, se encuentran uno de los depósitos de celestina más importantes de Europa. Las primeras labores de extracción de celestina se iniciaron en 1940 y en la actualidad continúa la actividad.

La celestina (SrSO_4) cuenta con aplicaciones importantes en la industria química, precisándose en la fabricación de carbonatos y nitratos de estroncio. Además, tiene múltiples usos en las industrias cerámicas, farmacéutica y de vidrio. Tiene también algunos usos en la industria electrónica y se usa como combustible en cohetes espaciales. Últimamente, tiene importantes

Justificación y objetivos

aplicaciones en la fabricación de imanes permanentes y semiconductores, electrólisis de zinc, medicina dental, cosmética, nanoestructuras, semiconductores, en la fabricación de materiales luminiscentes y en fotografía y electrofotográfica que han hecho que se recobre el interés científico en la temática (que se vio afectado en 2011 debido a la desaparición de televisiones de tubo catódicos que eran su principal uso).

La empresa que opera los depósitos, Canteras Industriales S.L., fue fundada en 1972 y cuenta en la actualidad con 8 empleados en plantilla. Es titular de las concesiones “Grupo Minero Aurora nº 99012”, conocidas como “Minas de Montevive. Abastece de celestina con diferentes concentraciones a clientes en España, en Europa y en Asia (China). La actividad minera de Montevive ha tenido bastante altibajos (Cohen, 2002). En los años 70 en la mina trabajaban más de 50 obreros y la producción se transportaba al puerto de Motril, sin más tratamiento que un estriado manual y la trituración de los fragmentos de mayor ley (Jiménez-Perálvarez, 2008). A principio de este siglo comenzó la exportación a la R.P China. En 2007, se interrumpió la producción y se retomó en el año 2011. En 2020, el estroncio, y por ende la celestina fue declarada por la Unión Europea, mineral crítico, por sus aplicaciones.

Canteras Industriales S.L apuesta por garantizar la actividad de la Mina Aurora y mejorarla. Con este fin está realizando diferentes actuaciones entre las que se destaca la colaboración con los Departamentos de Ingeniería Química y de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Esta colaboración pretende mejorar la caracterización del mineral de la mina y el diseño de una planta piloto de concentración del mineral para optimizar las condiciones de concentración para que puedan ser escalados en una planta a nivel industrial.

Justificación y objetivos

El enfoque actual de la empresa pasa por establecer los medios necesarios para una concentración o preconcentración y aprovechamiento de mineral de celestina de ley media-alta y escombreras a partir de las operaciones de separación adecuadas.

La Tesis, se contextualiza en las instalaciones mineras de la empresa Canteras Industriales S.A. de la Mina Aurora del Cerro de Montevive (Alhendín, La Malahá, Las Gabias), que es la mina de celestina más grande de Europa, y en los respectivos Departamentos de Ingeniería Química y de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

El trabajo que se ha planteado afectaría positivamente a la actividad tradicional minera de la mina, que actualmente explota la cantera mediante voladuras contraladas esporádicas y el simple cribado en seco de la escombrera de media ley para eliminar finos. De esta forma, se podría obtener un mayor aprovechamiento del mineral de escombrera y una concentración más alta que podría derivarlo directamente al mercado, evitando la explotación directa de la cantera lo que reduciría la producción de residuos. Además, mejorando como se propone el proceso de concentración, podrían evitarse voladuras, desmontes del cerro y otros impactos negativos medioambientales derivados de la práctica minera. Se lograría, por tanto, una mayor producción del mineral de alta ley, una mejor utilización de los recursos y un aumento del rendimiento y beneficios, realizando una práctica de aprovechamiento sostenible de los recursos endógenos de base territorial.

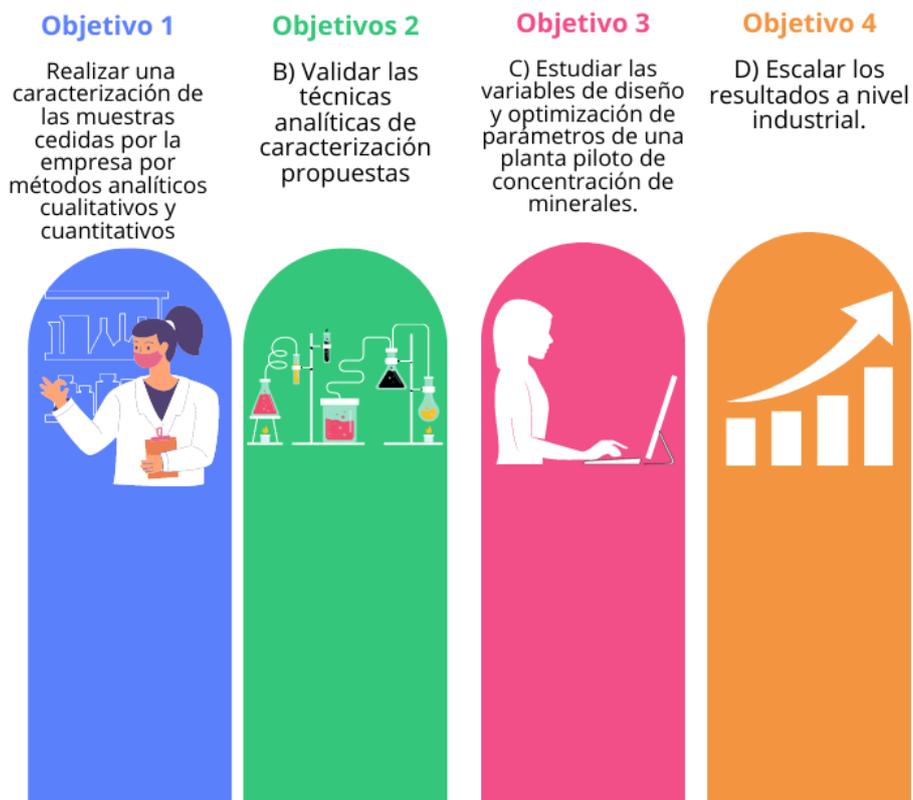
El estudio que se ha llevado a cabo tiene con objeto profundizar en los métodos de concentración del mineral de celestina. Se han realizado ensayos y se ha experimentado en dos áreas diferenciadas, una relacionada con la

Justificación y objetivos

naturaleza geológica de las muestras y otra relacionada con los métodos de concentración, más relacionada con la química y la ingeniería de las operaciones de separación. La finalidad última del proyecto ha sido la adquisición de los conocimientos necesarios para el diseño e instalación de una planta industrial de concentración de mineral de celestina.

En resumen, los objetivos específicos que se han desarrollado son (Panel 2):

Objetivos



Panel 2. Objetivos de la Tesis doctoral.

- Realizar un estudio de caracterización exhaustivo del mineral original a concentrar, mediante técnicas analíticas (análisis cualitativos y cuantitativos) que permitan conocer la distribución de celestina en el

Justificación y objetivos

material extraído, cómo y con qué otros minerales están asociados para determinar qué métodos físicos o químicos son los más adecuados para su liberación o separación.

- Validar las técnicas analíticas de caracterización propuestas.
- Estudiar las variables de diseño y optimización de parámetros de una planta piloto de concentración de minerales.
- Escalar los resultados a nivel industrial. Diseñar e implantar en mina una planta piloto a nivel semiindustrial cuyos resultados sean susceptibles de ser escalados a una planta industrial que está proyectada, a la espera de la autorización ambiental correspondiente por parte de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

Además, estos objetivos se enmarcan en las Prioridades para la Especialización Inteligente (RIS3 Andalucía) de la Junta de Andalucía. En particular se ajusta a la prioridad 3 “Aprovechamiento sostenible de los recursos endógenos de base territorial” en la que se incluyen diferentes acciones relacionadas con el sector de la minería:

- Investigación e innovación en el tratamiento de los recursos mineros, procesos químicos y desarrollo de tecnologías metalúrgicas con potencial en Andalucía.
- Minería sostenible y recuperación minera.
- Actividad industrial relacionada con la transformación y puesta en valor de recursos minerales, desarrollo de nuevos materiales y aplicaciones.



Capítulo 1: Introducción

CAPÍTULO 1



Capítulo 1: Introducción

Capítulo 1: Introducción

1. CAPÍTULO 1: Introducción

En este capítulo se detallan, en un primer apartado, aspectos mineralógicos del mineral de celestina, usos en la industria e importancia estratégica a nivel nacional e internacional. Además, se explican los retos a los que se enfrenta la minería. El segundo apartado se centra en detallar la geología del yacimiento de celestina de Montevive y las formas de extracción y explotación actuales. El siguiente apartado es un compendio de los métodos de concentración tradicionales de minerales en general y de mineral de celestina en particular. Por último, se describe el proceso de concentración (equipos, esquema de procesamiento y condiciones de operación), discutiéndose indicadores económicos y ambientales de influencia en el mismo.

1.1 Mineral de celestina

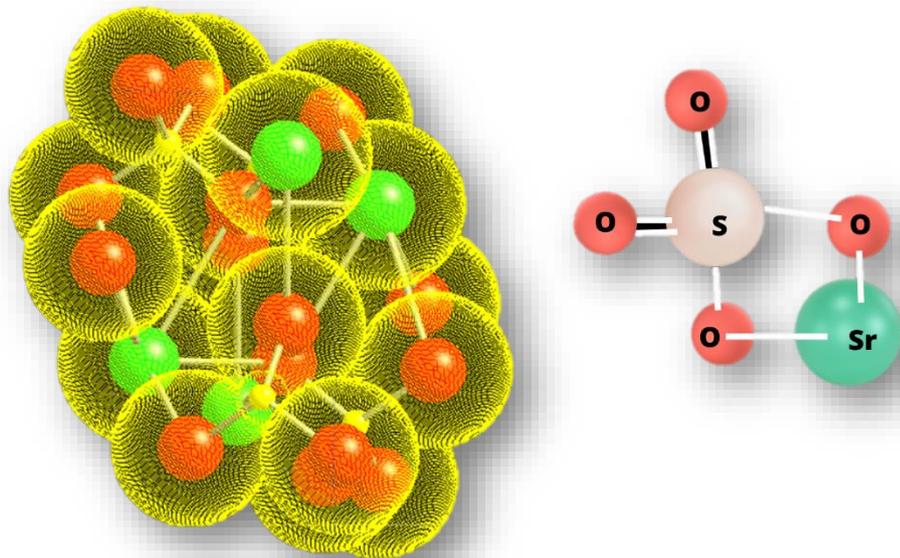
1.1.1 Aspectos mineralógicos.

La celestina (SrSO_4) es uno de los minerales de los sulfatos más comunes en la corteza terrestre. En los minerales de los sulfatos, el grupo anión sulfato (SO_4^{2-}) actúa como un elemento estructural discreto que se unen entre sí por cationes (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). En la estructura de la celestina, los grupos sulfatos se disponen en planos paralelos a las caras (010) y están unidos lateralmente por cationes (Sr^{2+}) en posiciones con coordinación 12 con los oxígenos, con diferentes longitudes de enlace Sr-O (**Figura 1.1 y 1.2**). La celestina forma cristales prismáticos con simetría ortorrómbica ($2/m\ 2/m\ 2/m$). La celdilla unidad tiene por constantes de red $a=8,36$, $b=5,35$ y $c=6,87$ Å y contiene cuatro moléculas por celdilla (Chang L.L.Y, 1996; Colville A.A., 1967; Garske D., 1964; Nesse, 2000).

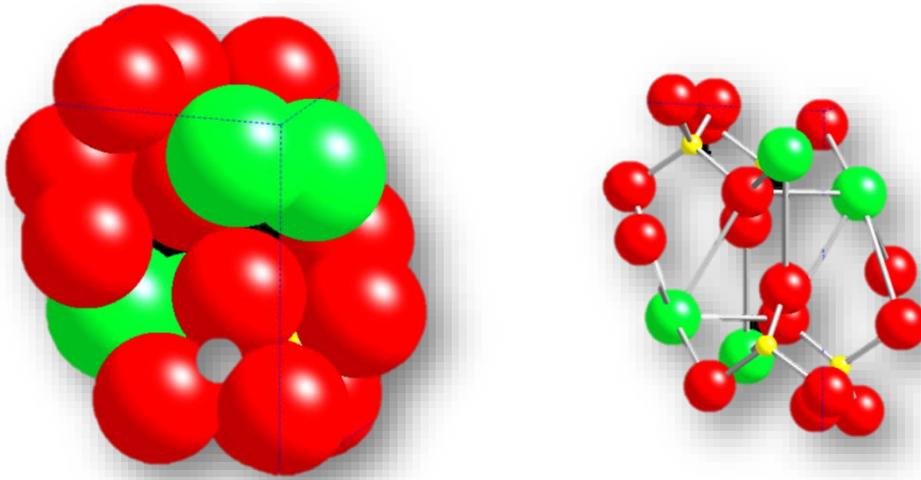
Capítulo 1: Introducción

Las compresibilidades a lo largo de los ejes cristalográficos son máximas según el eje a (eje más largo), y mínima para el eje b (eje más corto) (Chen et al., 2009; Chen et al., 2010; Ye et al., 2019) . La estructura de la celestina es estable al menos a presiones inferiores a 22 Gpa, y la presión de transición de fase del SrSO_4 es superior a 35 Gpa.

La celestina (SrSO_4) tiene una composición normalmente cercana a la ideal, aunque existen una solución sólida completa hasta la barita (BaSO_4). El Ba se intercambia con el Sr en la estructura de la celestina (Britannica, 2019). Las relaciones Sr/Ba dependen más de la naturaleza y características del sustrato orgánico que de la composición de la solución. El grado de sustitución de estroncio en la barita marina es típicamente del orden de 1-4 mol% (Britannica, 2019; Wallace, 2019).



*Figura. 1.1 Celdilla unidad del cristal de celestina;
(imagen creada con CrystalMaker)*



*Figura. 1.2 Empaquetamiento iónico (izquierda), enlace iónico (derecha);
(imagen creada con CrystalMaker)*

Aunque la celestina es un mineral relativamente común en ambientes sedimentarios, los grandes depósitos económicamente explotables son raros (Nesse, 2000). El contenido de estroncio en la celestina, suponiendo una ley mineral del 92% es del 43,88% y las reservas mundiales de estroncio superan el billón de toneladas repartidas entre EE.UU, Argentina, China, Irán, México y España.

Estos yacimientos se asocian comúnmente a yacimientos marinos costeros de carbonatos y evaporitas, como es el origen de Montevive, yacimiento objeto de estudio en esta Tesis Doctoral (Hanor, 2004; Martin, J. M. et al., 1984). Los principales yacimientos de celestina en el mundo se muestran en la **Figura 1.3**, y son: la mina de Montevive¹ (Las Gabias, La Malahá; Granada, España), la mina de Escúzar² (Escúzar; Granada, España), Mina Machow³ (Tarnobrzeg, Polonia), Sicilia⁴ (Bristol, Reino Unido), Scofield Quarry⁵ y Newport Quarry⁶ (Michigan,

Capítulo 1: Introducción

EE. UU.) Lafarge Quarry Dundas⁷ y Deeforest Quarry Inglewood⁸ (Ontario, Canada), Mina Mojna⁹ (Chihuahua, México) y Mina Tule¹⁰ (Coahuila, México) (Britannica, 2019).

Precisamente, la mineralización de Montevive se asienta en la Cuenca de Granada en una secuencia evaporítica marina del Messiniense que interfiere con depósitos de yeso. Está formada principalmente por carbonato estromatolítico que ha sido parcialmente reemplazado por celestina. El entorno local con la presencia de organismos vivos y/o materias orgánicas en descomposición puede ser necesario para explicar la formación de baritas marinas enriquecidas en estroncio (Martin, JosèM et al., 1984; Wallace, 2019).



Figura. 1.3 Yacimientos de celestina en el mundo (creación propia)

1.1.2. Importancia estratégica de minerales críticos.

El término de “material crítico” apareció en el léxico oficial estadounidense

Capítulo 1: Introducción

justo antes de la segunda guerra mundial cuando se pronunciaba la Ley de Almacenamiento de Materiales Estratégicos y Críticos de 1939 (López Vega, 2020). Desde ese momento hasta la actualidad estos términos han cobrado importancia hasta convertirse en objeto de estudio para el desarrollo político, social y económico de las principales potencias (El orden mundial, 2022).

Los recursos o materias primas que se consideran estratégicos a nivel mundial (**Figura 1.4 y 1.5**) son el cobalto, el cobre, el litio, el corindón, el oro, los diamantes, las tierras raras, así como los hidrocarburos y el uranio (Ortega Huertas, 1973). En 2023, se actualizó el mapa de recursos en el estudio “Study on Critical Raw Material for the EU 2023”, incluyéndose los porcentajes de producción de cada mineral estratégico respecto a la producción mundial (Commission et al., 2023).

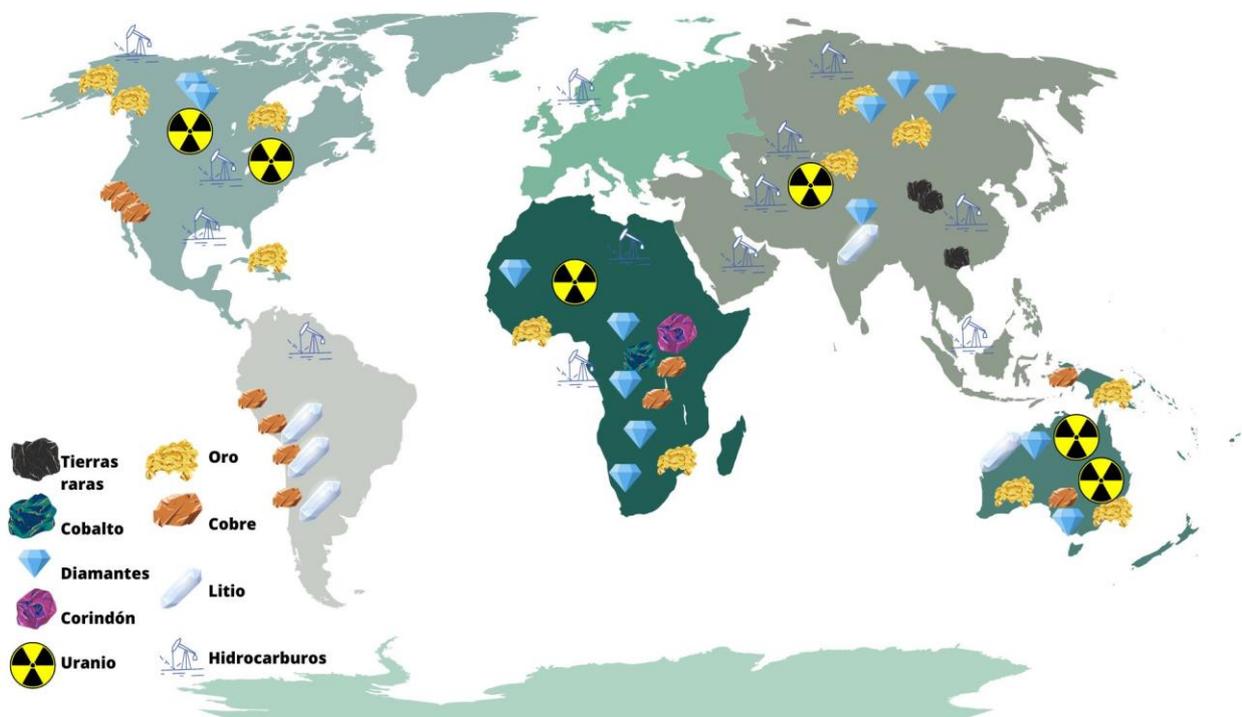


Figura 1.4. Mapa de recursos (creación propia a partir de información en (Ortega Huertas, 1973).

Capítulo 1: Introducción

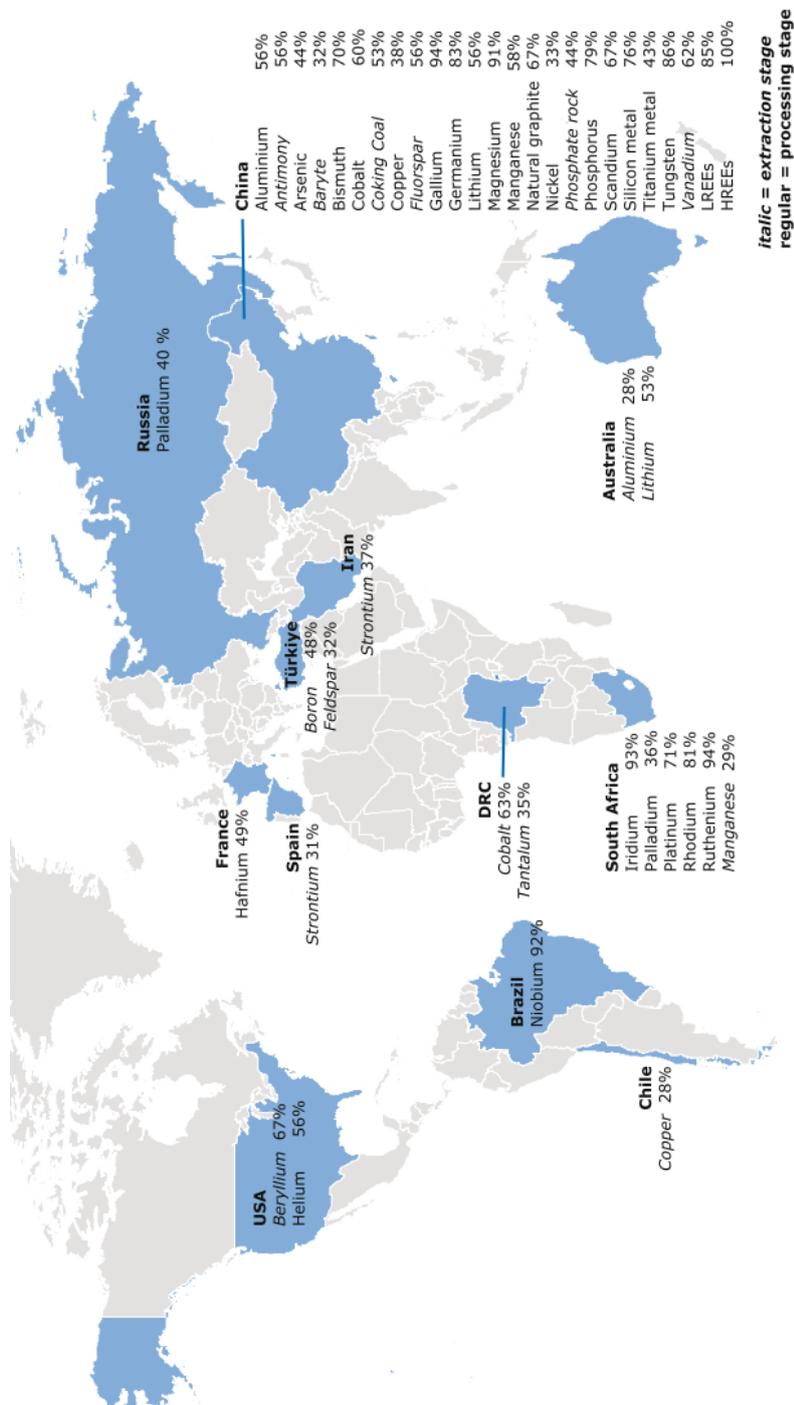


Figura 1.5. Mapa de recursos estratégicos 2023 (Fuente: (Commission et al., 2023))

Capítulo 1: Introducción

Actualmente, la Comisión Europea trabaja en un Plan de Acción para materias primas críticas. Uno de los principales objetivos de la Unión Europea, desde la crisis sanitaria originada por el coronavirus y la Guerra de Ucrania, ha sido poder lograr un suministro seguro de materias primas y en especial de materiales minerales estratégicos para los sectores relacionados con las energías renovables, movilidad y aeroespacial (García, 2021). Es por ello por lo que se está dando cada vez más importancia a identificar qué tipo de materiales y minerales son potencialmente necesarios para el desarrollo sostenible, social y económico a nivel mundial (Ramos, 2010). A través del informe Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EUA Foresight Study publicado en 2020, se ha hecho pública la situación de vulnerabilidad de la UE en su dependencia con los minerales críticos y en su posicionamiento como potencia tecnológica. En este contexto, la Unión Europea ha definido como materias primas críticas (CRM) 30 materiales, incorporando por primera vez en el año 2021 la bauxita, litio, titanio y estroncio (Jimeno & González, 2022). De los minerales estratégicos establecidos por la Comisión, la celestina (fuente de estroncio) y la fluorita (fuente de fluor), se producen en España y en concreto en Granada (Rodríguez & de la Torre Palacios, 2022). El resto son tántalo y wolframio (**Figura 1.6**).

En noviembre de 2023, la UE alcanza un acuerdo provisional relativo al Reglamento de Materias Primas Fundamentales, debido a la importancia económica que presentan para la UE y para evitar con el mismo riesgo de interrupciones. Este reglamento tiene por objeto aumentar y diversificar el suministro de materias primas fundamentales de la UE, reforzar la circularidad y apoyar la investigación e innovación en el uso eficiente de recursos. Y es que

Capítulo 1: Introducción

se tiene previsión de un aumento exponencial de materiales para baterías y tierras raras a medida que se vaya prescindiendo de combustibles fósiles y en vías de conseguir aplicar sistemas de energía limpia mediante una transición ecológica (Europa.eu, 2023).

La autonomía estratégica y la transición energética que se pretende fruto de este Plan se construye a partir de capacidades materiales. Europa se plantea si es posible lograr una transición energética sin necesidad de obtener minerales y metales de otros países fuera de la Unión. La transición energética requiere cambiar el sistema actual de uso intensivo de combustibles fósiles por energías renovables en el que el uso de materiales críticos es fundamental. La Agencia Internacional de Energía alerta del hecho de que, aunque haya recursos minerales suficientes, no se garantiza que se puedan conseguir fácilmente. La asequibilidad y sostenibilidad de materiales críticos se encuentra amenazada por la gran concentración geográfica de la producción, las incertidumbres tecnológicas y políticas de la demanda, el desajuste entre los cambios en la demanda y el tiempo de desarrollo de los proyectos mineros, entre otros factores (Jimeno & González, 2022).

Es importante considerar que, para cualquier potencia mundial, el consumo de minerales estratégicos tiene en general cinco etapas que son infraestructura, industria ligera (cobre), industria pesada (aluminio y acero), bienes de consumo (uso de minerales industriales) y servicios (tasas estáticas de consumo de minerales) (Bruckmann, 2012). Estas etapas conforman un ciclo, que tiene una duración de 20 años, incrementándose exponencialmente en las tres primeras etapas de desarrollo el consumo de minerales. Además, en la actualidad prevalecen esquemas estrictos de transferencia de riqueza desde la periferia

Capítulo 1: Introducción

hacia los países metropolitanos. A esto se unen los problemas medioambientales y sociales, como efectos más visibles, que llevan a los estados a reflexionar y modificar la política de gestión de sus recursos minerales (Ramos, 2010).

La mayor parte de las compañías mineras más grandes del mundo son originarias de Australia, Canadá, EEUU, Reino Unido, Sudáfrica y Brasil (Alberich, 1952), variando su predominio según el tipo de mineral y región (Ramos, 2010) aunque tres cuartas partes de los productos estratégicos provienen de países subdesarrollados.

En América Latina, la situación actual, manifiesta un claro descontento y lucha social, con prácticas capitalistas e imperialistas relacionadas con las presentes formas de gestión de recursos materiales y minerales. Más de la tercera parte de las mayores empresas que operan en América Latina, están vinculadas al sector extractivo (Vera Ramírez, 2023) Los minerales explotados en América Latina, clave para la economía mundial, son los relacionados con los elementos plata y oro (México y Perú), litio (Bolivia, que cuenta con el 98% de las reservas mundiales de este mineral estratégico) (Bruckmann, 2012), cobre (Chile y Perú). Destaca, además, la disponibilidad de importantes reservas de hidrocarburos en esta región (Ortega Huertas, 1973). De América del Sur provienen los principales recursos minerales que utilizan países como EEUU, Canadá y China que hace que esta región sufra un importante daño ecológico descrito como “despeje minero” que además va en aumento (Ramos, 2010). Se tiene que trabajar para desarrollar una acción estratégica que deje de producir materiales estratégicos para grandes potencias que está causando un gran deterioro ambiental y que genera un bajo valor añadido. Este objetivo debe de

Capítulo 1: Introducción

ir acompañado de un desarrollo científico e industrial, que cree instrumentos para una gestión más eficiente de los recursos mediante un inventario dinámico regional, la construcción de modelos analíticos para elaborar tasas de agotamiento y medición del impacto ambiental (Bruckmann, 2012). En resumen, en estos países sudamericanos, se están haciendo esfuerzos por revertir proyectos con impactos ecológicos y sociales negativos, que atenten directamente contra los pueblos y el entorno natural (Ramos, 2010).

Por otro lado, el continente africano es rico en diamantes industriales, así como minerales relacionados con manganeso, cobre, plomo, zinc, cobalto, aluminio, vanadio, cromo y tierras raras. Por su gran abundancia en minerales de alto valor añadido, las potencias occidentales tienen muchos intereses en África (Alberich, 1952). Los materiales de los que disponen los países africanos son críticos para la industria de armamentos, lo que es un aspecto que destacar en épocas como la actual. Los EE.UU. tienen fuertes lazos estratégicos y económicos en la región, en particular por su gran dependencia en minerales como la covalita (fuente de cobalto), diamantes industriales, tantalita (Congo Belga), colombita (fuente de neodimio y tantalio) (Nigeria), cianita (África oriental inglesa), nódulos de manganeso (Costa de Marfil) y bauxita (óxidos e hidróxidos de aluminio) (África del Sur) (Alberich, 1952; Bruckmann, 2012). Ocurre lo mismo con otras potencias como Francia, que cubren gran parte de sus necesidades de materiales críticos (antimonio, cromo, cobalto, manganeso, titanio, tungsteno, molibdeno y vanadio) de territorios del antiguo Protectorado en África. Bélgica también produce minerales de interés estratégico que contienen materiales críticos (antimonio, cadmio, cobre, cobalto, plomo, manganeso, níquel, platino, paladio, radio, selenio, estaño, uranio y cinc) en sus

Capítulo 1: Introducción

antiguas colonias africanas (Alberich, 1952).

Los países asiáticos tienen una alta disponibilidad de recursos de tierras raras, cobre, oro e hidrocarburos. China por su parte, es un gran productor y consumidor de minerales. La producción de minerales solo satisface su demanda interna (y no la de otras economías). En el caso de cobre produce dos tercios de lo que consume. De aluminio, la cantidad en volumen que produce es la misma que consume, a partir de bauxita y alúmina importadas de países latinoamericanos. Esta potencia es el primer productor mundial de carbón, cemento, fluorita, piedras preciosas, aluminio, antimonio, magnesio, acero, estaño, tungsteno y zinc y tiene bastante protagonismo en el mercado de cobre, oro, plomo y molibdeno (Bruckmann, 2012). Arabia Saudí y Kazajstan destacan por su disponibilidad de hidrocarburos (Ortega Huertas, 1973).

Por último, Rusia es un país rico en hidrocarburos, uranio, oro y diamantes al igual que Australia, que además dispone de litio (Ortega Huertas, 1973).



Figura. 1.6 Mapa de recursos estratégicos de España. Fuente:(Estadística minera 2021)

Capítulo 1: Introducción

En España, la situación en torno a la minería ha cambiado en las últimas décadas, teniendo este sector una clara apuesta por el abastecimiento industrial interno, así como el desarrollo social. Incluso se ha introducido como fundamental el concepto de clúster o aglomeración productiva como herramienta para asegurar el desarrollo sostenible, en el que estén contemplados la sostenibilidad tanto económica como ambiental y la calidad del desarrollo minero (Rodríguez & de la Torre Palacios, 2022). Se ha contemplado por ende un agrupamiento de depósitos de minerales estratégicos referido a sus usos, definiéndose como metales básicos el aluminio, el cobre (junto con las tierras raras), los metales base (Cu-Zn-Pb), minerales escasos (relacionados con el grupo W-Sn-Ta-Li), metales preciosos (Au Ag) y minerales no metálicos (calcita, fluorita y celestina) (Kesler & Simon, 2015). Es importante tener en cuenta, la diferencia entre lo que se define como minerales metálicos y no metálicos pues, estos últimos usualmente se suministran en grandes cantidades, no suelen requerir procesos de concentración, se explotan a cielo abierto y no son contaminantes. La aportación de metales producidos en la península ibérica (especialmente en España) es indispensable en la política de aseguramiento del suministro de parte de las materias primas que necesita la Unión Europea (Rodríguez and de la Torre Palacios, 2022).

En cuanto a la lista de mayores productores de estroncio, son los que aparecen en la **Tabla 1.1**, estimándose las reservas de mineral de estroncio superiores al billón de toneladas (siendo las de China 16.000.000 toneladas) (Geological Survey, 2023).

Capítulo 1: Introducción

Tabla 1.1 Producción de estroncio en el mundo (Fuente: (Geological Survey, 2023))

	Producción	
	2021	2022
España	130.000	130.000
China	110.000	110.000
Argentina	80.000	80.000
México	21.400	22.000
EEUU	700	700

La explotación de estroncio-celestina en España, es una de las más importantes del mundo, produciéndose unas 90 mil toneladas de estroncio a partir de sus depósitos (**Figura 1.7**). Sus recursos superan los 10 millones de toneladas, localizándose los depósitos en explotación en la provincia de Granada. El yacimiento de Escúzar, corresponde a rellenos de celestina mezclados con yesos. La explotación concentra mineral con 35%-50% de celestina mediante medios densos y flotación. Su propiedad pertenece a Kandelium. Sin embargo, el yacimiento de Montevive surge del reemplazamiento diagenético de calcita y dolomita por celestina. Canteras Industriales S.L., la empresa que opera la mina, concentra escombreras actualmente, suministrando mineral a la española Química del Estroncio S.A, que produce carbonato de estroncio, para clientes de diferentes nacionalidades como por ejemplo China.

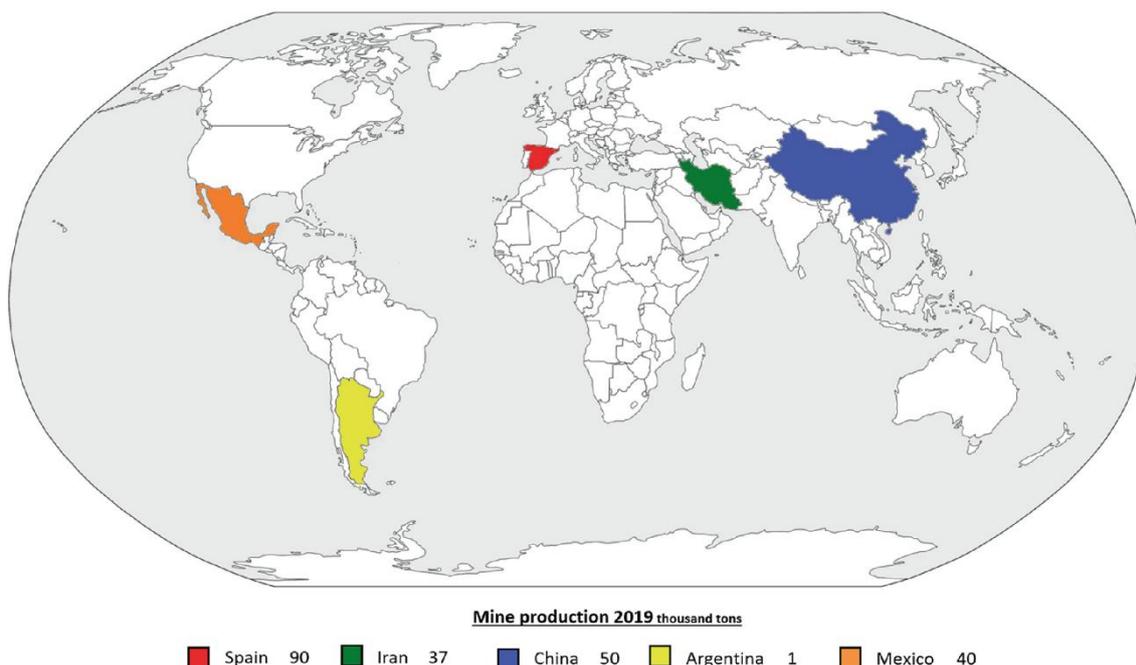


Figura. 1.7 Producción de estroncio a nivel internacional (Fuente: (Sanz et al., 2022))

1.1.3 Usos del estroncio en la industria

Las aplicaciones y usos del estroncio más importantes son los relacionados con sus isótopos, y con los minerales ricos en este elemento que se encuentran en los yacimientos.

En cuanto a los isótopos de estroncio, estables y radioactivos tienen importantes usos en la ciencia y la tecnología. En la naturaleza, existen dos minerales que son fuente de estroncio en cantidad suficiente, la celestina (SrSO_4) (**Figura 1.8**), que es la principal fuente de estroncio y la estroncianita (SrCO_3) (Sanz et al., 2022).

Los isótopos estables tienen aplicaciones basadas en la desintegración radioactiva del ^{87}Rb natural en ^{87}Sr estable que permite identificar rocas ricas en Rb, mientras que los isótopos radiactivos se usan en medicina nuclear, en

Capítulo 1: Introducción

ambos casos con potenciales crecientes a largo plazo (Semenishchev & Voronina, 2020).

Las aplicaciones directas tradicionales conocidas para el estroncio procedente de minerales son como aditivos de cerámicas (para revestimientos especiales), aditivos en pinturas de alta estabilidad térmica (Calero de Hoces, 1994) y en pirotecnia ya que los compuestos de estroncio confieren un color rojo brillante a los fuegos artificiales (Gaft et al., 2015; Sanz et al., 2022). Además, el estroncio mejora las propiedades del vidrio de las pantallas de cristal líquido. También ha tenido aplicaciones destacables en electrónica nuclear (Calero de Hoces, 1994; Pina Martínez et al., 2015) (**Figura 1.8**). Por otro lado, todo el mineral de celestina consumido en EEUU desde 2006 tiene como única aplicación la de aditivo en los fluidos de perforación de petróleo y gas natural (Geological Survey, 2023).

Debido a su alta densidad, se puede usar en lodos de sondeo en explotaciones de petróleo y como carga en la industria del papel. Sin embargo, su principal uso es la fabricación de SrCO_3 , que, a su vez, debido a su reactividad y afinidad químicas con el plomo tiene aplicaciones en la electrólisis del zinc (ya que elimina las impurezas de plomo del mineral (Sanz et al., 2022)), en vidrios especiales por su alto índice de refracción (óptica) (Mukherjee, 2011), en imanes de ferrita para pequeños motores auxiliares eléctricos y magnéticos (automoción y robótica) (Navas, 1990). Además, el carbonato de estroncio se utiliza en la industria de tratamiento de aguas residuales y otras industrias como la de nanopartículas y recubrimientos ópticos para producir pantallas planas LCD y LED orgánicas (Ube Industries, 2015).

Capítulo 1: Introducción

Actualmente hay un gran interés en el estudio de celestina dopada por sus propiedades de luminiscencia estimulada térmicamente (TSL), o luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) (Gaft et al., 2015) y su capacidad para la detección de niveles de radiactividad muy bajos (Abubakr et al., 2022). Se usa también en polvo como lubricante en motores de alta temperatura (Abubakr et al., 2022). Incluso existen ciertas publicaciones que describen su aplicación como material catalítico de ciertas reacciones, ya que la introducción de una cantidad adecuada de celestina aumenta el área superficial (SBT) y proporciona al material catalítico más sitios activos en una reacción catalítica (Liras et al., 2019; Mukherjee, 2011).

Tiene también aplicaciones en la producción de ciertas sondas fluorescentes basadas en fenoxazina, Celestine Blue B (CB), que se utiliza para la detección de HOCl en células vivas y para el análisis de la actividad colorante de la enzima mieloperoxidasa (MPO) (Reut et al., 2022).

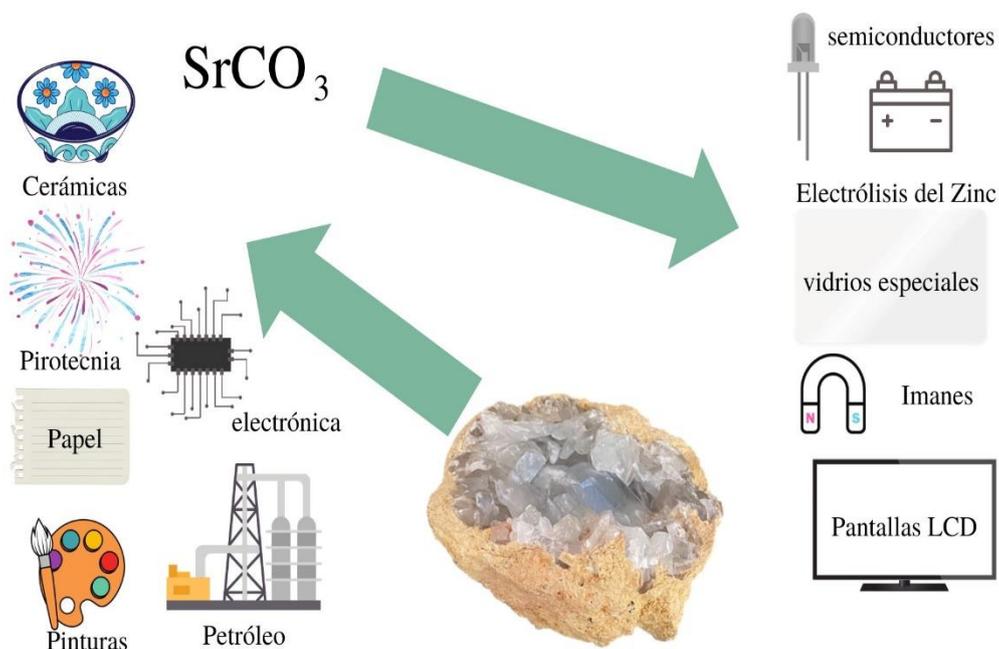


Figura. 1.8 Aplicaciones directas y derivadas de la celestina (elaboración propia)

Capítulo 1: Introducción

En cuanto a las alternativas, el bario puede sustituir al estroncio en los imanes cerámicos de ferrita; sin embargo, el compuesto de bario resultante tendrá una temperatura máxima de funcionamiento reducida en comparación con la de los compuestos de estroncio. La sustitución del estroncio en pirotecnia presenta la dificultad de obtener el brillo y la visibilidad deseados que produce el estroncio y sus compuestos. Como aditivo de perforación, la barita podría ser considerada una alternativa, aunque la diferencia de precios es elevada (Geological Survey, 2023).

1.1.4. Perspectivas de futuro de la minería en general y del estroncio en particular

El desarrollo sostenible y la existencia de Internet ha modificado el concepto de minería e industria en general. Los sistemas de producción complejos pueden simplificarse con una mínima intervención humana, aumentando la tasa de producción, valorización de materias primas, seguridad en la mano de obra y disminución de la contaminación. Estos últimos aspectos suponen un impacto positivo en la cultura y la sostenibilidad que se enfrentan a retos de futuro relacionados con la mejora de infraestructuras, maquinaria y creación de nuevos puestos de trabajo (Pouresmaieli et al., 2022). Es esencial crear nuevas normas y leyes para proteger a la población local, distribuir adecuadamente la riqueza y mejorar las infraestructuras en las zonas mineras (Pouresmaieli et al., 2022).

La demanda de materias primas está en aumento constante, ya que se necesitan extraer mayores volúmenes de minerales primarios para la industria. Este aumento en la producción requiere plantear políticas de gestión de

Capítulo 1: Introducción

residuos y del agua para evitar problemas irreparables en el futuro.

Es imprescindible, por tanto, reflexionar sobre los actuales métodos de explotación de minerales, que en algunos casos consumen un exceso de agua y energía, y que se podrían mejorar usando tecnologías de optimización controlada con un mínimo consumo de insumos. En este sentido se proponen actualmente diferentes soluciones como usar métodos de preconcentración del mineral para eliminar residuos estériles, usar métodos energéticamente más eficientes (a la par de rentables) y sustituir el agua por otros disolventes en la lixiviación (Luukkanen et al., 2022).

1.2 Yacimiento de Montevive

1.2.1 Ambiente Geológico

El Yacimiento de Montevive (**Figura 1.9 y 1.10**), se encuentra situado en la Depresión de Granada desde el punto de vista geológico. La Depresión de Granada forma parte del conjunto de cuencas sedimentarias que se desarrollan a partir del Mioceno en el entorno de las Cordilleras Béticas.

La Depresión de Granada es una Cuenca intramontañosa postorogénica Neógena, situada en el límite entre las zonas internas y externas de la Cordillera Bética, en el centro de la cadena Bética que se formó y evolucionó a medida que las montañas Béticas emergían y se elevaban. Se encuentra rellena con sedimentos Neógenos y Pleistocenos, que se superponen discordantemente sobre rocas de basamento, constituido por rocas metamórficas Paleozoicas y Triásicas de las zonas internas Béticas en las partes sur y este (rocas de los complejos Nevado-Filábride y Alpujárride), y por rocas sedimentarias

Capítulo 1: Introducción

Mesozoicas de las zonas externas en las partes norte y este (rocas de la zona Subbética).



Figura. 1.9 Imagen de la cantera. Fuente: Javier Flores, Facultativo de minas Canteras Industriales



Figura. 1.10 Imagen de la cantera. Fuente: Javier Flores, Facultativo de minas Canteras Industriales

Capítulo 1: Introducción

1.2.2 Estratigrafía

Los sedimentos de la Depresión de Granada muestran una evolución de marinos a continentales y durante el Cuaternario, el levantamiento continuo ha cambiado las condiciones de la cuenca de depósito a erosión neta.

La secuencia estratigráfica de la Depresión de Granada está condicionada por la emersión de los relieves circundantes. En general se pueden distinguir dos unidades sedimentarias.

La unidad inferior es de naturaleza claramente marina donde se observan además un par de ciclos sedimentarios bien desarrollados. Uno inferior claramente transgresivo que comienza con el depósito de materiales costeros (areniscas calcáreas bioclásticas, con facies arrecifales) sobre el sustrato de las zonas internas de las Cordilleras Béticas, parcialmente denudado y evoluciona a un medio claramente marino con facies más pelágicas (margas azules).

El ciclo superior se establece de forma regresiva y de forma progresiva ya que la depresión tiende a cerrarse y confinarse formándose un medio claramente evaporítico donde se desarrollan cinturones de facies bien diferenciados, distinguiéndose del borde de la cuenca hacia el interior de esta un cinturón detrítico, favorecido por la elevación de Sierra Nevada, un cinturón carbonatado y un cinturón evaporítico que termina con el depósito de una salmuera.

La unidad superior presenta base erosiva y se sitúa en "on lap" progresivo sobre cualquiera de los términos de la unidad inferior en los bordes de la Depresión mientras que en la zona central se establece como una disconformidad.

Capítulo 1: Introducción

Sobre este tramo, y también en "on lap" erosivo, aunque menos patente que el anterior dada su posición dentro de la cuenca, se dispone un tramo de finas alternancias de niveles de alabastro de 1 cm a 10 cm con margas y limos amarillos. Aunque en muchos sectores el proceso de alabastrización no permite ver la textura original de las facies evaporíticas observaciones realizadas en otros sectores de la Depresión permiten inferir que se trata también de facies turbidíticas lacustres en las que los cantos gruesos proceden de la desmantelación de las facies evaporíticas inferiores. También se observan secuencias granoclasificadas, huellas de corrientes.

Antes del depósito de la unidad superior lacustre media una etapa de erosión importante, se produce una fuerte karstificación y el desmantelamiento de gran parte de la unidad evaporítica inferior.

Sobre estas facies, también evaporítica, se produce la sedimentación de carbonatos lacustres. La sedimentación actual es fluvial detrítica.

1.2.3 Tectónica

Al igual que con la secuencia estratigráfica, los materiales de la Depresión se pueden dividir en dos grandes grupos, los materiales pertenecientes al substrato, constituidos por las unidades pertenecientes a las Unidades Internas de las Cordilleras Béticas y los pertenecientes a las Unidades Externas que han sido afectados por la Orogenia Alpina y los materiales de relleno de la Depresión de Granada de edad Mioceno Superior Cuaternario depositados con posterioridad a las etapas compresivas de la orogenia.

En el Mioceno Medio, aún se producen nuevas deformaciones y comienza una

Capítulo 1: Introducción

etapa distensiva que da lugar a la formación de depresiones intramontañosas, como se ha comentado anteriormente, una de las cuales es la Depresión de Granada, como consecuencia de movimientos laterales y verticales que producen una densa red de fracturas que provocan importantes movimientos subsidentes y de surrección.

Estos movimientos de las principales fracturas son importantes desde el punto de vista de la individualización de relieves que hacen que se produzcan zonas, dentro de la propia Depresión, de diferente batimetría y como consecuencia diferencias sustanciales en los materiales que se depositan.

Es de señalar que los movimientos de las principales fracturas de dirección SE-NO, producen otras de direcciones ortogonales que cortan a las anteriores y que complican la estructura de la Depresión, produciendo relieves individualizados, como es el caso de del relieve que ha dado lugar al “Cerro de Montevive”, en el que se ha producido un juego de fracturas que ha dado lugar a un “abobamiento” de los materiales postorogénicos, en los que podemos medir buzamientos próximos a los 40°.

Por último, hay que señalar que los movimientos tectónicos a los que nos referimos no se circunscriben a etapas tardías del plegamiento Alpino, sino que han continuado hasta la actualidad en que siguen produciéndose movimientos y fenómenos de Neotectónica en la cuenca como demuestran multitud de fracturas que afectan a materiales cuaternarios.

1.2.4 Mineralizaciones

Las mineralizaciones de celestina de la Depresión de Granada se encuentran

Capítulo 1: Introducción

asociadas a los cinturones de facies antes reseñados. Se distribuyen en un conjunto de afloramientos situados en la localidad de Escúzar, en la Malahá en el Cerro de Monte vive (**Figura 1.11 y 1.12**).

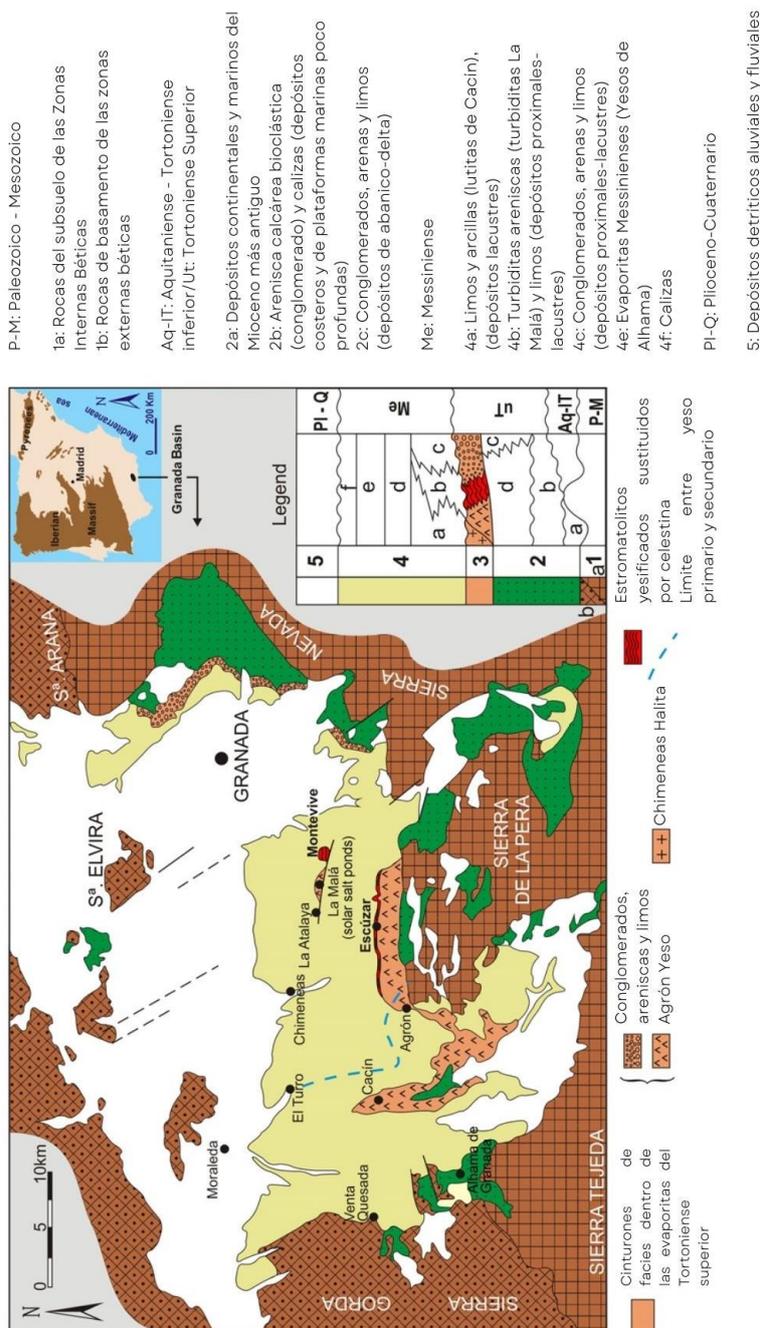


Figura. 1.11 Mapa simplificado de la Cuenca de Granada modificado a partir de (López-Quirós et al., 2016)

Capítulo 1: Introducción

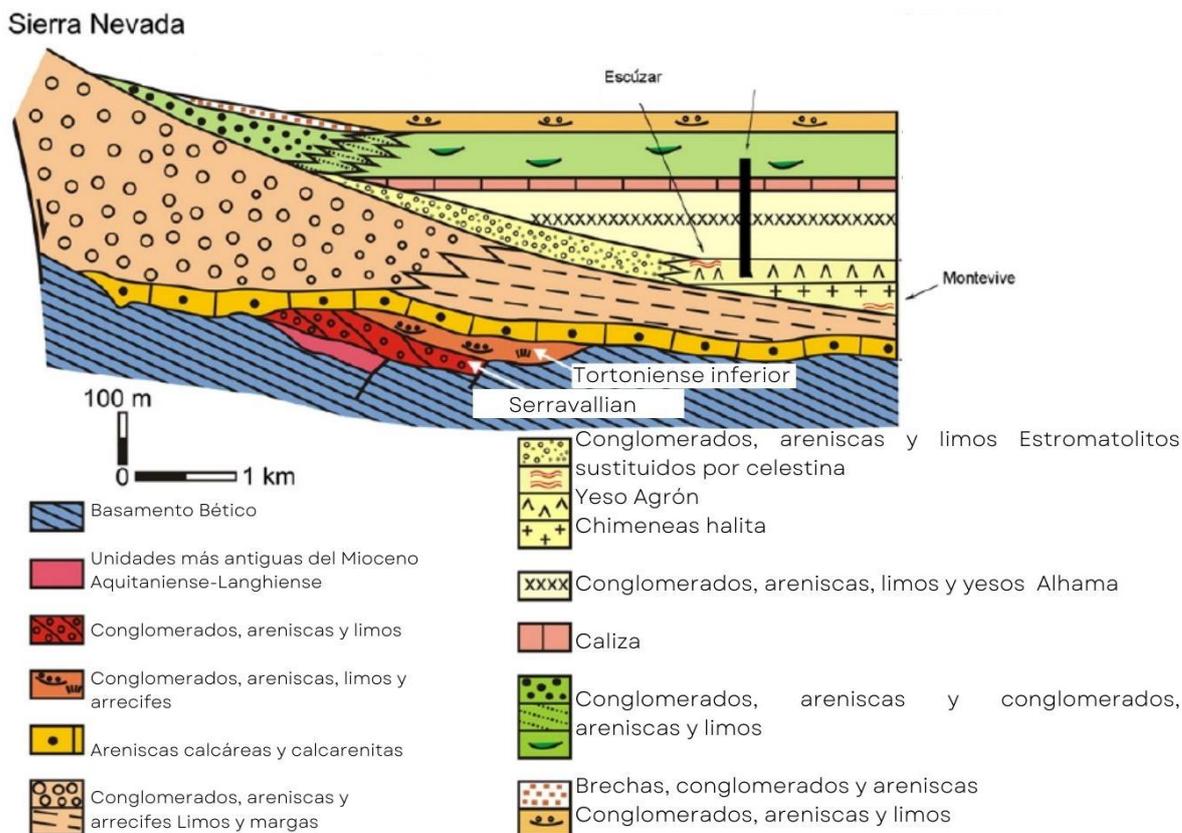


Figura. 1.12 Corte geológico de la Cuenca de Granada 1 modificado a partir de (López-Quirós et al., 2016)

El origen de la mineralización se debe al remplazamiento de carbonatos estromatolíticos (Martin, J. M. et al., 1984) del cinturón de facies carbonatadas. Sin embargo, otros estudios sugieren (García-Veigas et al., 2015) que la mineralización se produjo esencialmente por remplazamiento de estromatolitos de yeso, aunque nosotros no encontramos evidencias claras en Montevice, pero si en Escuzar (Ariza-Rodríguez et al., 2022). Muchas de las capas de mineralización laminadas del depósito de Montevice revelan una litología original del protolito, constituida originalmente por:

-Láminas alternantes de micrita y cristales de yeso de tamaño de micras en la parte inferior y

Capítulo 1: Introducción

-Cristales de yeso selenítico rodeados por micrita en la parte superior.

El carbonato dolomicrítico ha permanecido preservado en su mayor parte, mientras que los cristales de yeso fueron completamente remplazados por celestina o disueltos y cementados por celestina y una generación tardía de calcita.

Las texturas micropeloidales que componen las láminas de micrita entre láminas de yeso en las capas de celestina de Montevive son interpretadas como biofilm microbiales (García-Veigas et al., 2015). Los mismos autores interpretan la roca de caja de la celestina de Montevive como un estromatolito yesificado en el sentido de (Rouchy & Monty, 2000). Los estromatolitos se consideran un tipo de microbialita con estructura interna laminada.

(García-Veigas et al., 2015) interpretan estos grandes peloides como pellets fecales de “brine shrimp” que fueron atrapados en los cristales de yeso durante su crecimiento.

Los depósitos de yeso de la cuenca de Granada (**Figura 1.13**), que incluyen las mineralizaciones de celestina, se formaron a partir de aguas no marinas, o por mezcla de una pequeña proporción de agua marina residual con aguas meteóricas. Además, sugieren que la principal fuente de Sr^{2+} podría ser salmueras ascendentes como aguas hidrotermales diagenéticas ricas en CaCl_2 .

De acuerdo con estos mismos autores, el escenario considerado para la formación de la celestina comienza con el depósito del yeso de Agrón en un ambiente lacustre, alimentado por agua meteórica rica en SO_4Ca . Los Valores homogéneos de los isótopos de azufre sugieren un reciclaje de evaporitas

Capítulo 1: Introducción

Mesozoicas más antiguas, de las cuales hay presencia en la depresión.

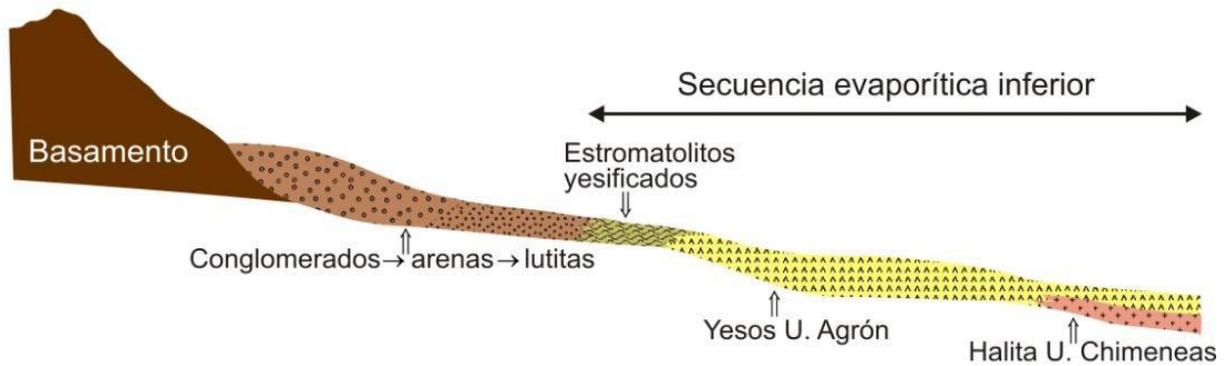


Figura. 1. 13 Corte geológico 2 tomado de J Torres 2.016 y Modificado de (Martin et al., 1984)

La precipitación de yeso tuvo lugar en los márgenes de la cuenca, mientras en el centro de la cuenca se formaron depósitos de halita durante episodios hipersalinos del lago.

Durante periodos secos el influjo meteórico declina y el lago es alimentado esencialmente por salmueras hidrotermales diagenéticas ricas en Cl_2Ca elevándose a través de fracturas subsuperficiales. En ocasiones, estos contextos lacustres evolucionaron a charcas marginales alimentadas por aguas subterráneas ricas en Cl_2Ca (García-Veigas et al., 2015).

Los bajos contenidos en sulfatos ($\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-}$) de las aguas hidrotermales diagenéticas produjeron la disolución, carstificación, y generación de brechas colapso de los estromatolitos yesificados previamente formados.

La combinación de altas concentraciones de Sr^{2+} en las aguas ricas en Cl_2Ca y el incremento de la concentración de sulfato debido a la disolución del yeso de los estromatolitos yesificados condujo a la precipitación de la celestina (**Figura 1.14**) por remplazamiento del yeso, y al relleno de espacios abiertos por

Capítulo 1: Introducción

celestina (C. Feixas, comunicación personal, 12 de abril de 2023).

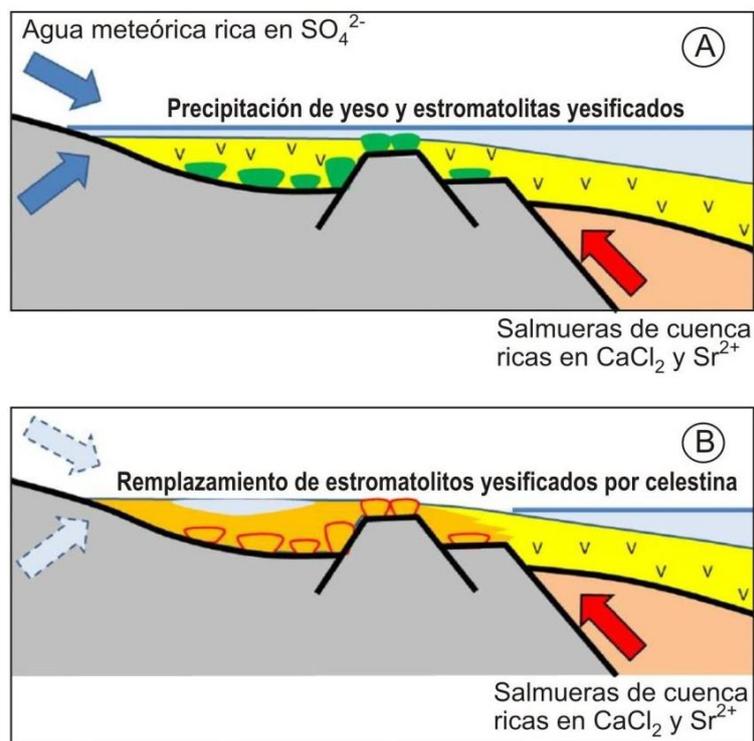


Figura. 1.14 Corte geológico 3 tomado de J. Torres 2016 y Modificado de García-Veigas et al. (2015)

1.2.2. Extracción y explotación del mineral por la empresa

La explotación del mineral de Montevive, se realiza en la denominada Mina Aurora y otras del Grupo Minero N° 99012. Tiene una superficie de 332 Has, o de 11 cuadrículas mineras. En este conjunto de concesiones se explota el mineral de celestina a cielo abierto desde 1946, con titularidad en vigor hasta 2080.

En 2006, se presentó ante la Administración el proyecto de explotación para el periodo 2006-2015, en el que se incluyó el Plan de Restauración y Estudio de

Capítulo 1: Introducción

Impacto Ambiental. Este proyecto fue aprobado en 2012, aunque la Declaración de Impacto Ambiental fue favorable ya en 2008.

Este proyecto, se vio afectado por la caída brusca de la demanda de los concentrados de celestina, debido a la desaparición de las televisiones de tubo de imagen, ralentizándose los trabajos de explotación del yacimiento e incluso paralizándose a partir de 2008, por lo que quedo en vigor el Proyecto de Explotación de 2012.

A partir de 2019, la demanda de celestina aumentó por los nuevos usos descritos en el apartado 1.1.3. Desde que en 2020 fuese incluido en la lista de materiales estratégicos para la UE, se aprecia un aumento de interés en el mercado que pretende gestionar de una manera más sostenible y ecológica este importante recurso.

En la actualidad el tratamiento que recibe el mineral se basa en las actividades mineras tradicionales de trituración y molienda, selección y clasificación y transporte y carga, con los equipos de la **Figura 1.15**.

Los recursos naturales de los que se dispone actualmente son: Escombrera y Frente Cantera. Con los equipos de minería actuales se consigue recuperar el 80% del mineral de la escombrera, manteniendo un pasivo ambiental del 20%. La producción actual se estima en 350 t/día.

Es importante destacar el consumo de agua que es de 12 m³/día para riego de pista y 4 m³/día que se destina a humedecer el material en periodos secos. La empresa Canteras Industriales S.L. posee una concesión a 20 años otorgada el 17.09.2012 en vigor hasta 17.09.2032 con limitación de volumen a 39.590

Capítulo 1: Introducción

m³/año.

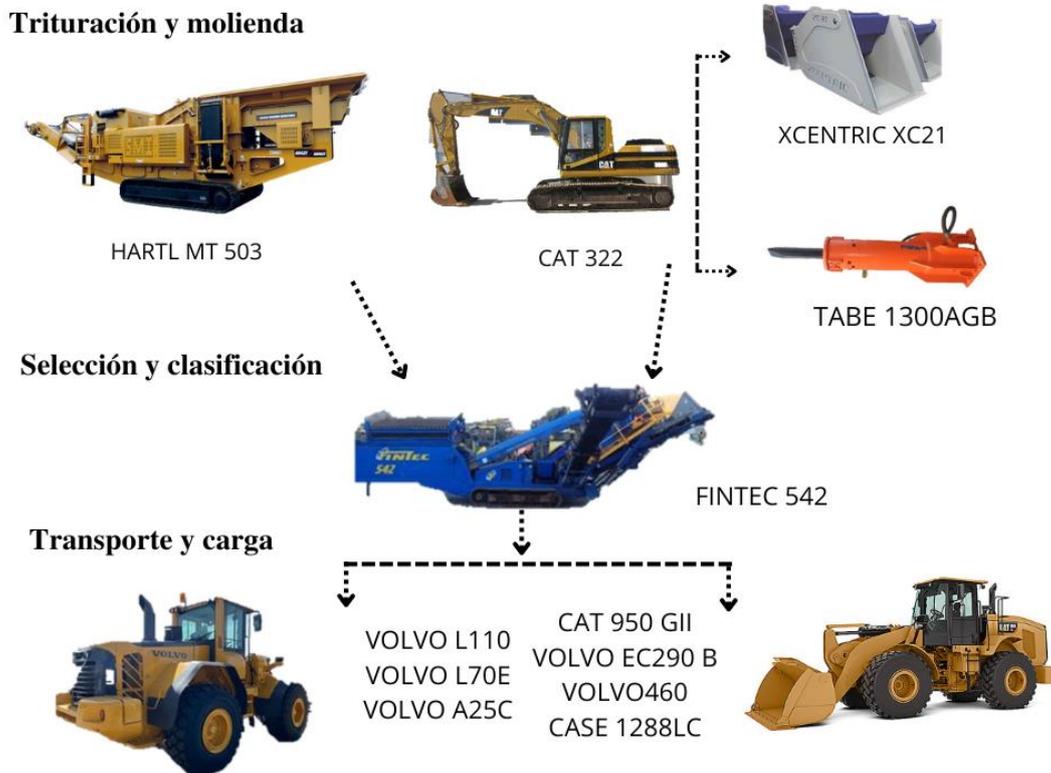


Figura. 1.15 Equipos de explotación mineral actuales (creación propia)

1.3 Métodos de concentración de minerales.

Los métodos empleados para la concentración de minerales son varios y diversos, pero todos tienen como objetivo separar la mena o mineral de interés de la ganga. Para ello se aplican diferentes equipos y metodologías dependiendo de (Ballester et al., 2014):

- Diferencia del tamaño de las partículas entre la mena y la ganga (clasificación).

Capítulo 1: Introducción

- Diferencias en la densidad entre la fase mineral de interés y el resto de las fases (concentración gravimétrica).
- Diferencia de las propiedades superficiales de las diferentes especies minerales (flotación).
- Diferencia de susceptibilidades magnéticas (separación magnética).
- Diferencia de conductividades electrostáticas (separación electrostática).

1.3.1. Concentración por clasificación

Cuando la concentración se hace atendiendo al tamaño de partícula se denomina clasificación (Ballester et al., 2014; Briceño Arangurí & Mariños Reyes, 2015) y suelen emplearse para controlar el intervalo de tamaños de partículas necesario (Sobhy, 2022). El tamaño de partícula es un parámetro crítico en minería y la industria de procesamiento de minerales que además de tener aplicación para concentración de los minerales dicta la elección de procesos posteriores en plantas de beneficio (van Schaik et al., 2004) (al igual que el deslamado). La concentración por clasificación separa además minerales de diferentes gravedades específicas, teniendo en cuenta la respuesta de la gravedad y la resistencia al movimiento que ofrece un fluido (aire o agua) (Chatterjee, 1998). Si tomamos el material como uniforme, la separación debe de estar basada en el tamaño de partículas y/o forma de esta (Briceño Arangurí & Mariños Reyes, 2015).

Los separadores más comunes en la concentración por clasificación, en los que se tiene como base el tamaño de partícula son las cribas (Sobhy, 2022). Otros tipos de separadores cuyo funcionamiento depende del tamaño de

Capítulo 1: Introducción

partícula, pero también de la densidad y el tamaño de fricción interna son el jigs, mesas vibradoras o neumáticas (Chatterjee, 1998) y ciclones de aire (Briceño Arangurí & Mariños Reyes, 2015).

Por otro lado, teniendo en cuenta el medio empleado para la clasificación, los clasificadores se pueden dividir en vía seca y vía húmeda, siendo estos últimos los clasificadores más usados para separar minerales demasiado finos para ser clasificados por cribado (UPC, 2011), dividiéndose a su vez en clasificadores centrífugos y gravitacionales (**Figura 1.16**).

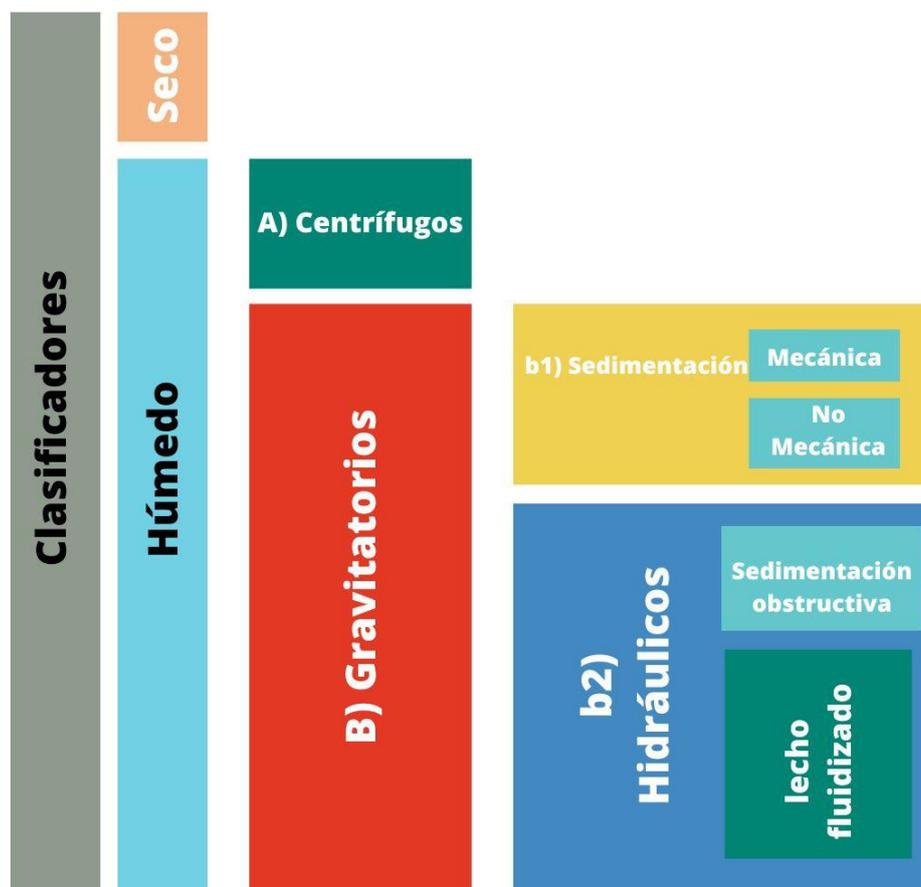


Figura. 1.16 Esquema de clasificadores (creación a partir de imagen traducida (Tripathy et al., 2015)

Capítulo 1: Introducción

1.3.1.1. Clasificación seca

El Tromel de cribado (*trommel screen scrubber*) se usa en vía seca y se trata de una criba circular cuyas partes se describen en la **Figura 1.17**. Destacan por su gran eficiencia, robustez y bajo coste de mantenimiento. Usualmente consiste en mallas intercambiables con posibilidad de incorporar el sistema de apertura. Son equipos con reducido consumo energético (Bianna, 2018).

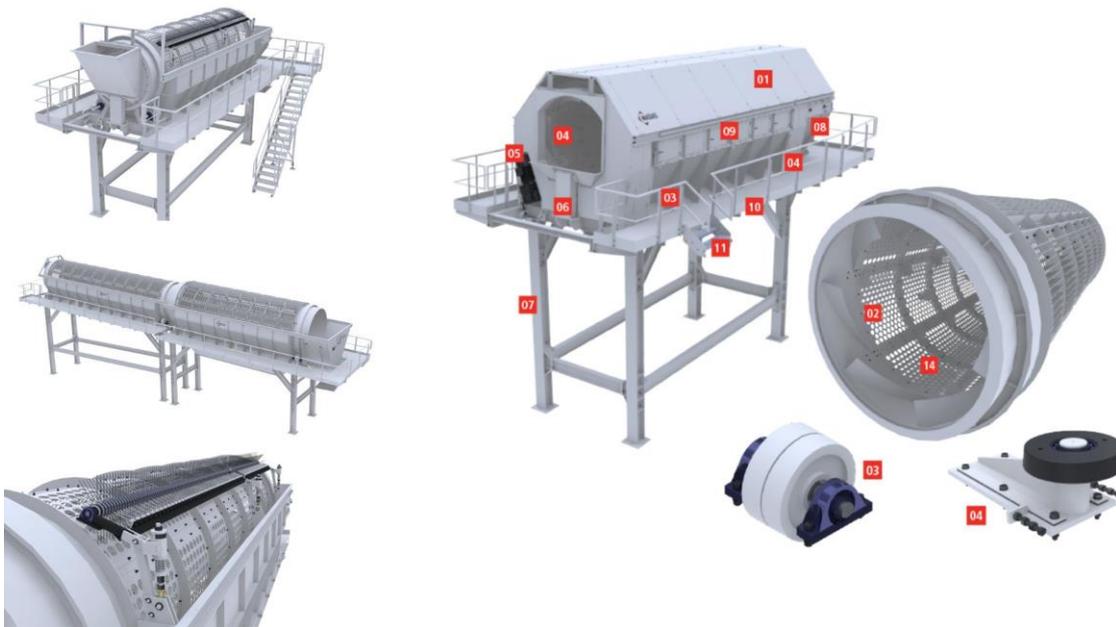


Figura. 1. 17 Partes del tromel de cribado (Fuente: Bianna, 2018)

- 1 - Cobertura superior en chapa y protecciones
- 2 - Tambor de cribado: espesor de chapa de 6 a 15 mm y luz de malla en función del requerimiento de cribado
- 3 - Ruedas de alta resistencia al desgaste
- 4 - Rueda guía

Capítulo 1: Introducción

- 5 - Motorreductor
- 6 - Cuerpo principal del tromel
- 7 - Pies de soporte
- 8 - Puerta de acceso al interior del equipo
- 9 - Ventanas de inspección
- 10 - Pasarelas de mantenimiento
- 11 - Escalera de acceso
- 12 - Sistema Anti-Flejes (opcional)
- 13 - Púas rompe-bolsas
- 14 - Chapas de cribado intercambiables

1.3.1.2 Separación húmeda

Los clasificadores centrífugos tienen una sedimentación más rápida y la clasificación se consigue aumentando la fuerza que actúa sobre las partículas, destacando el hidrociclón por sus numerosas ventajas (facilidad de manejo, alto rendimiento, poco espacio y fácil instalación). Los clasificadores gravitacionales son más adecuados para clasificación más gruesa por su alta capacidad y eficiencia de separación, pudiendo ser divididos en dos tipos diferenciados: separadores por sedimentación (mecánica y no mecánica) y separadores hidráulicos (Tripathy et al., 2015).

Capítulo 1: Introducción

A) Equipos centrífugos

Los ciclones clasificadores se utilizan para la separación por tamaños (pueden ser usados para la clasificación por densidades añadiendo un medio denso. El ciclón es un aparato estático de operación continua que realiza fuerza centrífuga para acelerar la velocidad de asentamiento de las partículas contenidas en una pulpa. Las partículas finas y gruesas se separan por efecto de la fuerza centrífuga de acción tangencial en equilibrio con un campo de arrastre de acción radial que genera dos espiras. En las partículas ligeras la fuerza de arrastre tiende a dominar moviéndose estas hacia el eje vertical. Por otro lado, las partículas más gruesas tienen una mayor fuerza centrífuga, moviéndose hacia la periferia (Chica Osorio, 2013). Se aplica en granulometrías entre 40-400 micras y tiene aplicaciones muy reducidas (tamaños inferiores a 5 micras y mayores a 1000 micra). Normalmente se usa en circuitos de molienda primarios y secundarios (Briceño Arangurí & Mariños Reyes, 2015).

Los hidrociclones se emplean principalmente para la separación de tamaños inferiores a 1 mm de alimentación y un tamaño de corte superior a micras en la industria de minerales. Se consigue una alta eficiencia cuando se alimenta con tamaños de partículas entre las 400 micras y las 5 micras de separación. Esta separación se basa en la velocidad de ajuste de las partículas de diferentes tamaños. Las partes que componen el hidrociclón son la sección cilíndrica y la sección cónica (**Figura 1.18**). La alimentación se inyecta tangencialmente a alta presión y un caudal volumétrico adecuado para provocar una fuerza centrífuga, que acelera la sedimentación. La fuerza centrífuga aumenta al disminuir la anchura cónica del hidrociclón haciendo que las partículas gruesas se desplacen hacia abajo y las finas migren hacia arriba para salir por el rebose.

Capítulo 1: Introducción

En el vórtice es en la parte donde se recoge el material más fino y en la parte cilíndrica se produce la clasificación para ser descargado en el ápex. La masa de agua y mineral siguen una trayectoria helicoidal y las partículas más gruesas se ubican más cerca de las paredes para abandonar el hidrociclón por el orificio de descarga.

Por tanto, la clasificación en ciclones es consecuencia del campo de flujo interior en la que el vector de velocidad tiene tres componentes: axial, tangencial y radial, siendo la tangencial (v_θ) la predominante ($v_\theta \cdot r^n = k$; para n es igual a 1 en el vórtice forzado y $n < 1$ en la región de vórtice libre) (Chica Osorio, 2013)

El ángulo del cono del hidrociclón afecta al tiempo de retención de las partículas, saliendo por el vortex de media el 65% de lo que se alimenta.

El interés en auge de este tipo de equipos se atribuye a la simplicidad de operación y mantenimiento, así como la alta eficiencia, bajo consumo de energía y amplio rango de operación que presentan.

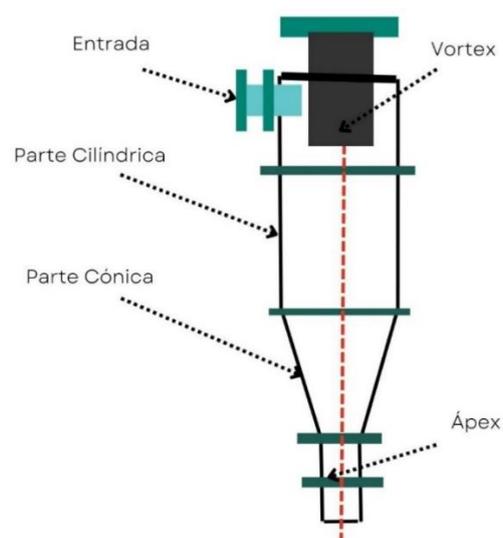


Figura. 1.18 Partes de un ciclón de clasificación (creación propia)

Capítulo 1: Introducción

Un caso particular mejorado de hidrociclón de clasificación por tamaños es el separador mejorado de ciclón “water-only”, que es más corto y con una sección cónica limitada con un ángulo de cono corto. En este caso la segregación de las partículas se basa en la densidad, combinando un entorno de sedimentación obstaculizada por la fuerza centrífuga. Es la opción idónea si se prefiere un bajo coste de lavado aun alto rendimiento (Sobhy, 2022).

B) Equipos gravitatorios

La separación gravitatoria puede darse por dos vías: separación sedimentaria (apartado B1) e hidráulica (apartado B2).

B1) Equipos gravitatorios sedimentarios

Los equipos más comunes en los que se aplica la separación gravitatoria sedimentaria son la criba vibrante y los clasificadores tipo “Multi gravity separator”.

Criba vibrante vía húmeda

Este tipo de equipo de clasificación se mezcla mineral con agua (relación 5:1) con el fin de disgregar arcillas, áridos e impurezas (Melgar Chirinos, 2018). Por la acción de la vibración de los motovibradores (**Figura 1.19**), las partículas sólidas avanzan hacia el extremo de salida, mientras el agua se filtra a través de la cama de material y pasa a través de las mallas (**Figura 1.20**) (Advanced Mineral Processing, S.L., 2020b). Este tipo de equipos también depende del tipo de material, la densidad, la forma de las partículas y la fricción interna.

Capítulo 1: Introducción

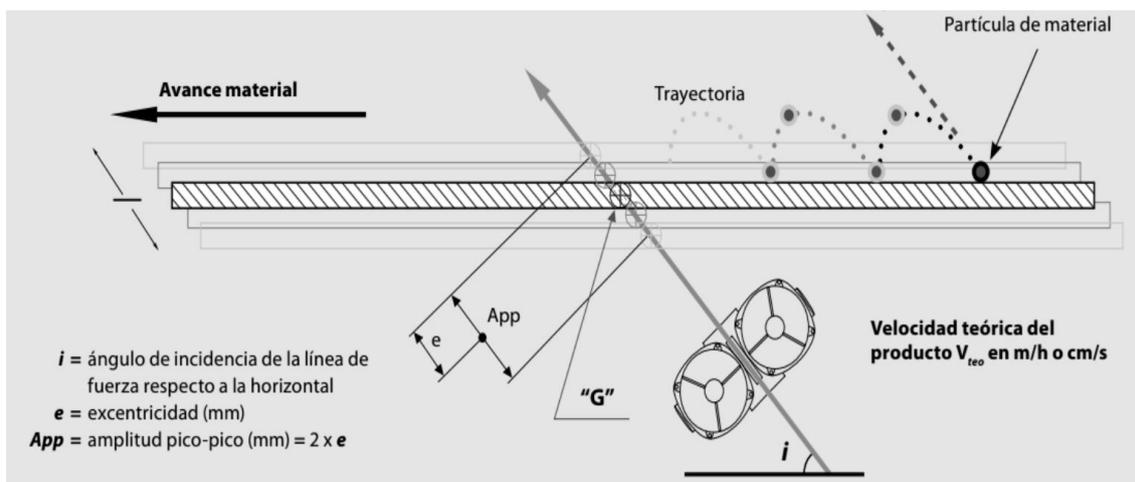


Figura. 1.19 Principio de funcionamiento del escurridor vibrante. Fuente: (Advanced Mineral Processing, S.L., 2020b)

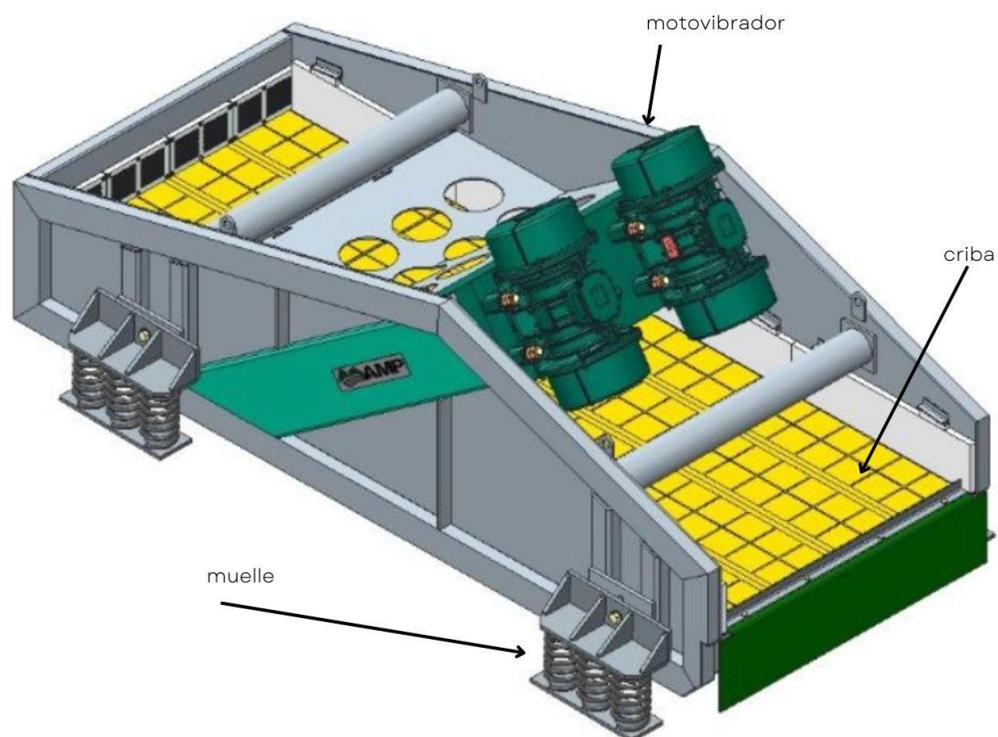


Figura. 1.20 Ejemplo de criba vibrante (Vibroflux) Fuente:(Advanced Mineral Processing, 2020b)

Capítulo 1: Introducción

Concentrador tipo “Multi Gravity Separator”

Los principios del Multi Gravity Separator consisten en el mismo sistema de una mesa vibrante convencional que se hace girar (**Figura 1.21**).

En comparación con las mesas convencionales, este método permite la recuperación de partículas minerales considerablemente más finas (incluso ultrafinos) en equipos más pequeños manteniendo los mismos caudales de alimentación. Pueden ajustarse a minerales con gravedades específicas y granulometrías diversas. Ha sido probada para mineral de celestina obtenido después de su concentración en un hidrociclón (Chan et al., 1991).

El principio de funcionamiento consiste en la introducción de forma continua de la pulpa de alimentación junto con el agua, a mitad de camino en la superficie del tambor (Aslan, 2007; Chan et al., 1991) y el lodo resultante sigue un patrón de movimiento similar a una espiral en la superficie giratoria del tambor. De esta forma, las partículas más pesadas o de mayor densidad se adhieren a las paredes del tambor por efecto de fuerzas centrífugas, para ser posteriormente barrida por los rascadores el tambor. Los minerales de menor densidad, junto con el agua de lavado, fluyen corriente abajo para descargarse en el extremo interior de cada tambor.

La fuerza centrífuga aplicada es mayor en magnitud a la fuerza gravitatoria que actúa en las mesas vibratorias convencionales.

Capítulo 1: Introducción

Las variables más importantes de este equipo de separación son la velocidad de rotación del tambor, la intensidad de agitación, el caudal de agua de lavado, el ángulo de inclinación y el caudal y densidad de la pulpa de alimentación (Chan et al., 1991).

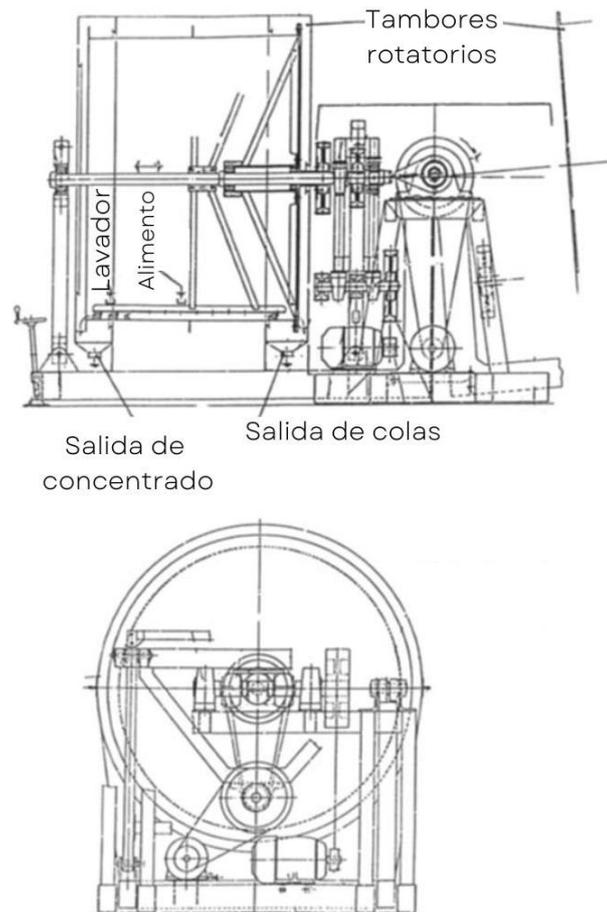


Figura. 1.21 Ejemplo Multi gravity separator. (Chan et al., 1991)

B2) Separación gravitatoria hidráulica

En la clasificación hidráulica, se aplican una o varias columnas de clasificación en las que asciende una corriente de agua vertical y las partículas se depositan en función de su tamaño, ya que la mezcla de partículas se

Capítulo 1: Introducción

introducirá en dicha columna y una vez en contacto con el fluido, estas se asentarán o elevarán en función de la velocidad de asentamiento (UPC, 2011) como puede apreciarse en la **Figura 1.22**.

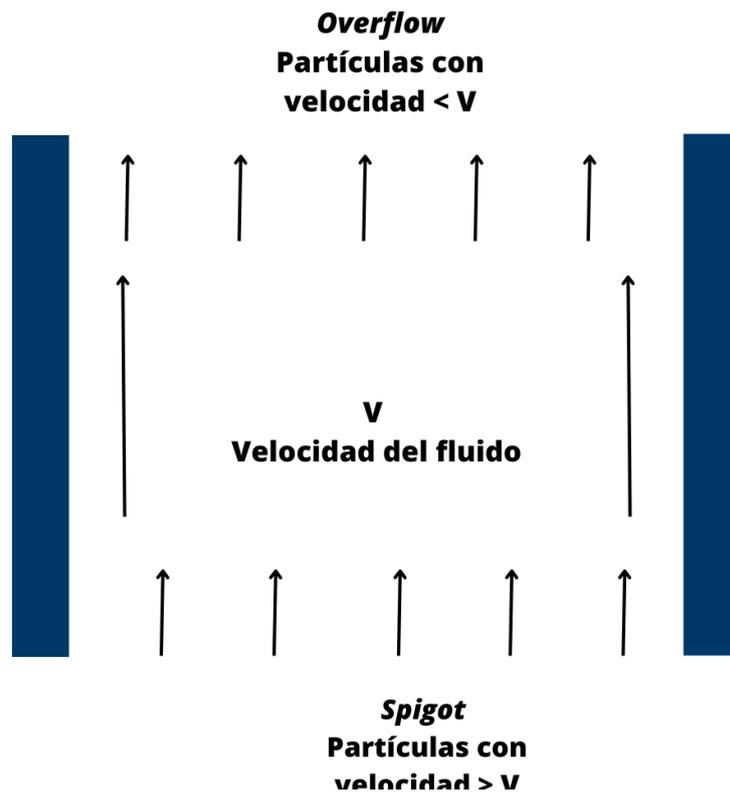


Figura. 1.22. Clasificación hidráulica. Creación propia a partir de (Tripathy et al., 2015)

Puede darse la clasificación por sedimentación obstruida (porcentaje de sólidos superior al 15%) y clasificación por asentamiento libre (las partículas se mueven en un fluido cuyo volumen es grande con relación al volumen total ocupado por las partículas) (UPC, 2011). También influyen otros factores como el tamaño, la forma y la densidad. En función de su funcionamiento y diseño hay diferentes tipos de separadores: sedimentación obstruida (Ejm: separador Teeter bed), clasificadores de lecho fluidizado (hidrosificador de separador Floatex, separador de flujo cruzado y separador Allflux) (Tripathy et al., 2015).

Capítulo 1: Introducción

Se podría decir, que cuando se quiere hacer una clasificación por tamaño, se debe de conseguir condiciones cercanas al asentamiento libre y cuando se quiere hacer una clasificación atendiendo a la densidad, condiciones próximas al asentamiento obstruido.

En el caso de asentamiento libre, el alimento junto con el agua (teeterwater) entran por la parte inferior de la columna formando un lecho fluidizado en estado estacionario. Las partículas con densidad inferior a la del lecho flotan y son arrastradas al rebosadero (overflow), mientras que las partículas restantes penetran a través del lecho y se dirigen al sumidero (spigot). En la columna, las partículas se clasifican según su velocidad terminal, quedando la partícula de sedimentación lenta en la parte superior y la de sedimentación rápida en la parte inferior. Según la teoría de Darcy la velocidad media medida en toda el área del lecho es directamente proporcional al espesor del lecho y se expresa con la **Ecuación 1.2** (Bear, 1988; Tripathy et al., 2015)

$$Q = k \frac{(-\Delta p)}{L} A \quad [\text{Ecuación 1.2}]$$

Donde:

Q: caudal en m³/s

L: longitud en metros del lecho

A: área de la sección transversal de la muestra

Δp : diferencia de altura entre el tubo colocado a a la entrada y la salida de la capa filtrante

Capítulo 1: Introducción

En el lecho fluidizado la segregación de partículas se realiza en función de sus diferencias de gravedad específica y puesto que el tamaño y la densidad de las partículas no son uniformes, las partículas se segregan en función de su masa.

En general, las partículas más gruesas y pesadas forman una capa en el fondo del lecho y las partículas más gruesas y ligeras forman la capa distribuyéndose por el lecho en función de su densidad y tamaño. Tanto la densidad aparente como la viscosidad del lecho de partículas sólidas son mayores que las del medio líquido y, por tanto, la resistencia a la sedimentación es mayor debido a la fuerza de arrastre y la fuerza de flotación de las partículas en movimiento. Esto supone una diferencia con la separación en medios densos, donde la densidad del medio es la densidad aparente, y tanto la densidad efectiva de la suspensión como la velocidad ascendente del líquido influyen considerablemente en la densidad aparente.

Los equipos en los que se aplica la separación gravitatoria hidráulica son el separador de lecho inclinado, el separador de flujo cruzado, el clasificador por refluo y el clasificador Allflux.

Separador de lecho inclinado (TBS)

En este tipo de separadores predomina la clasificación basada en tamaño y permite una buena eficacia para puntos de corte de gravedad tan bajos como 1,35 kg/L. Se han usado principalmente en la recuperación de carbón en balsas y en la clasificación de minerales desde 1960.

El funcionamiento de este tipo de equipos consiste en la introducción del lodo

Capítulo 1: Introducción

de alimentación de forma tangencial y se forma un lecho debido a la corriente de agua ascendente. En estado estacionario, las partículas más ligeras que la densidad del lecho flotan y el resto, percola y se dirige al fondo (**Figura 1.23**). Su funcionamiento depende del mantenimiento constante de la densidad relativa del lecho.

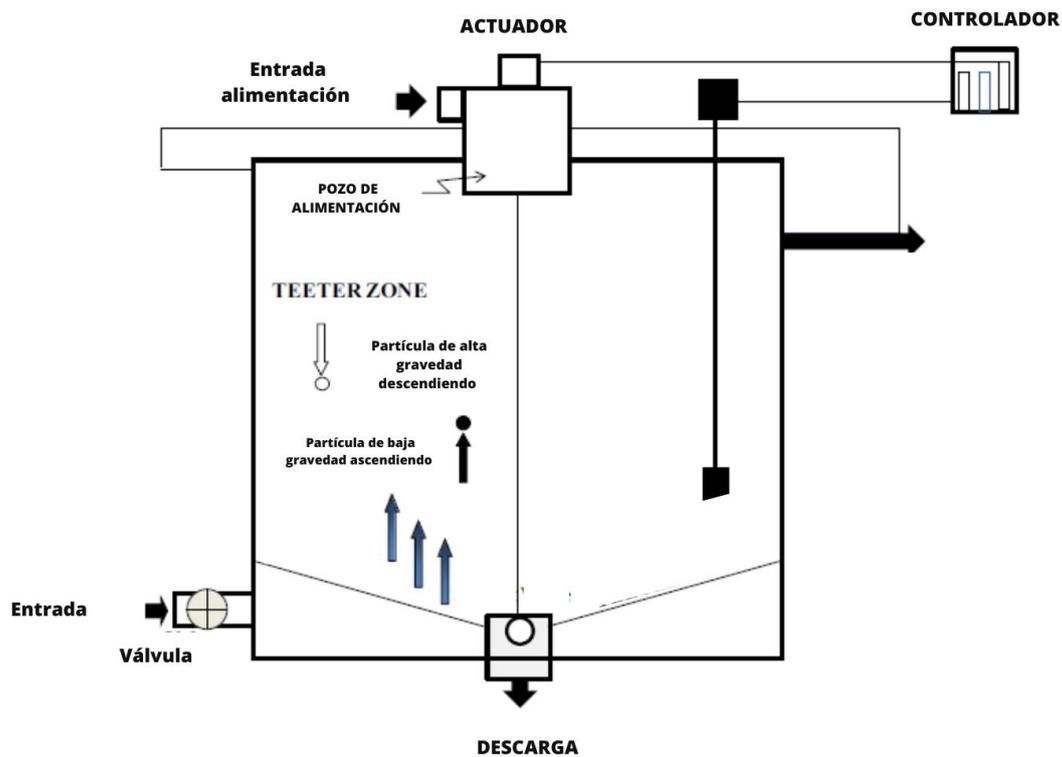


Figura. 1.23 Esquema de Clasificador TBS realizado a partir de (Tripathy et al., 2015)

Se ha demostrado que la eficiencia del lecho inclinado mejora introduciendo el lecho entre ciclones de medio denso y flotación.

La principal desventaja que presentan este tipo de equipos es que está diseñado de modo que la concentración de sólidos en el flujo inferior es baja debido al arrastre de partículas ultrafinas (Tripathy et al., 2015).

Capítulo 1: Introducción

Separador de flujo cruzado (CFS)

Es una versión mejorada del clasificador de lecho fluidizado, en el que se introduce el lodo de alimentación por la parte superior a través de una caja de transición para evitar que la mezcla turbulenta afecte al rendimiento (**Figura 1.24**). También hay una placa de conducto en el extremo de descarga para evitar el avance de los sólidos directamente al rebosadero. Otra modificación es la mejora en la distribución del agua con una placa ranurada horizontal, situada en la base de la cámara de separación, por debajo de la cual se introduce el agua que evita el taponamiento de la tubería del distribuidor. De esta forma se consigue mejorar los consumos de potencia y agua (Tripathy et al., 2015).

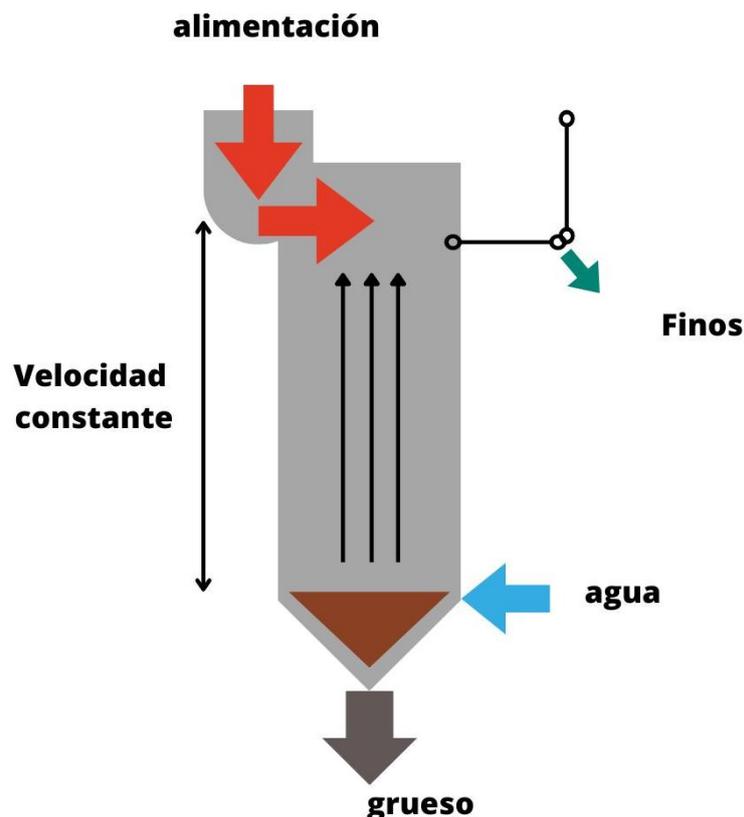


Figura. 1.24 Clasificador de flujo cruzado. Imagen realizada a partir de esquema (Tripathy et al., 2015)

Capítulo 1: Introducción

Clasificador de Reflujo (RC)

El clasificador por reflujo (RC), es un dispositivo de alto rendimiento para el tratamiento de sólidos y líquidos que combina las condiciones de flujo uniforme del lecho fluidizado y las ventajas de rendimiento del separador de lecho inclinado. Estructuralmente, la unidad elemental del RC consiste un lecho fluidizado convencional rectilíneo y un conjunto de placas inclinadas que abarcan toda la sección transversal del lecho fluidizado (Tripathy et al., 2015).

Dentro del canal inclinado se forman tres capas: una zona de líquido claro debajo de la pared orientada hacia abajo del canal, una capa de sedimento en la pared orientada hacia arriba, y una suspensión de partículas en medio (**Figura 1.25A**).

El sedimento devuelto se mezcla con el resto de la suspensión en la zona fluidizada inferior y se devuelve al canal. Este efecto de autorreciclaje interno, denominado acción de reflujo, es una interacción entre los canales inclinados y la suspensión de partículas.

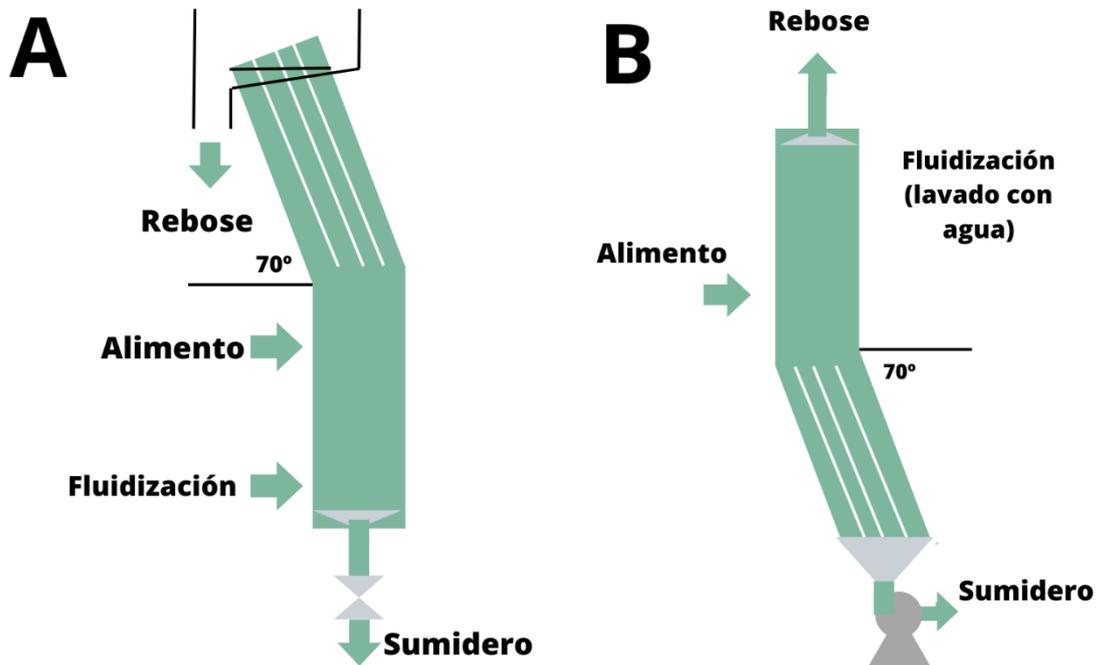


Figura. 1.25 Esquema de fluidización en reflujo A) Convencional B) Invertido, realizado a partir de (Tripathy et al., 2015)

El tipo de reflujo habitual consiste en un lecho fluidizado con un conjunto de canales inclinados paralelos montados encima. Los canales inclinados aumentan la decantación efectiva debido al efecto Boycott (Boycott, 1920; Li et al., 2014; Tripathy et al., 2015). Para los casos particulares en los que existan partículas a separar con una densidad inferior al agua, se usa el proceso invertido (**Figura 1.25B**).

Clasificador Allflux

Es un clasificador hidráulico de centro redondo (**Figura 1.26**), alimentación ascendente y lecho fluidizado que da lugar a tres productos diferentes. El material de alimentación fluye hacia el interior del equipo por la parte central, mientras por la parte inferior el material se encuentra con un flujo ascendente

Capítulo 1: Introducción

de agua. La velocidad del agua ascendente se ajusta para que las partículas más ligeras sean transportadas hacia arriba y las partículas pesadas se depositen abajo. El material más ligero fluye hacia arriba y desborda hacia la sección exterior de la máquina, donde se encuentra con otro flujo ascendente. El material más ligero se fluidiza, pero la fracción intermedia se hunde (y una válvula se abre periódicamente para permitir que el material salga por el fondo de la máquina), ya que su velocidad de sedimentación es mayor que la velocidad del agua. El caudal de agua ascendente en la cámara de separación exterior depende del tamaño y la densidad de las partículas a separar (Tripathy et al., 2015).

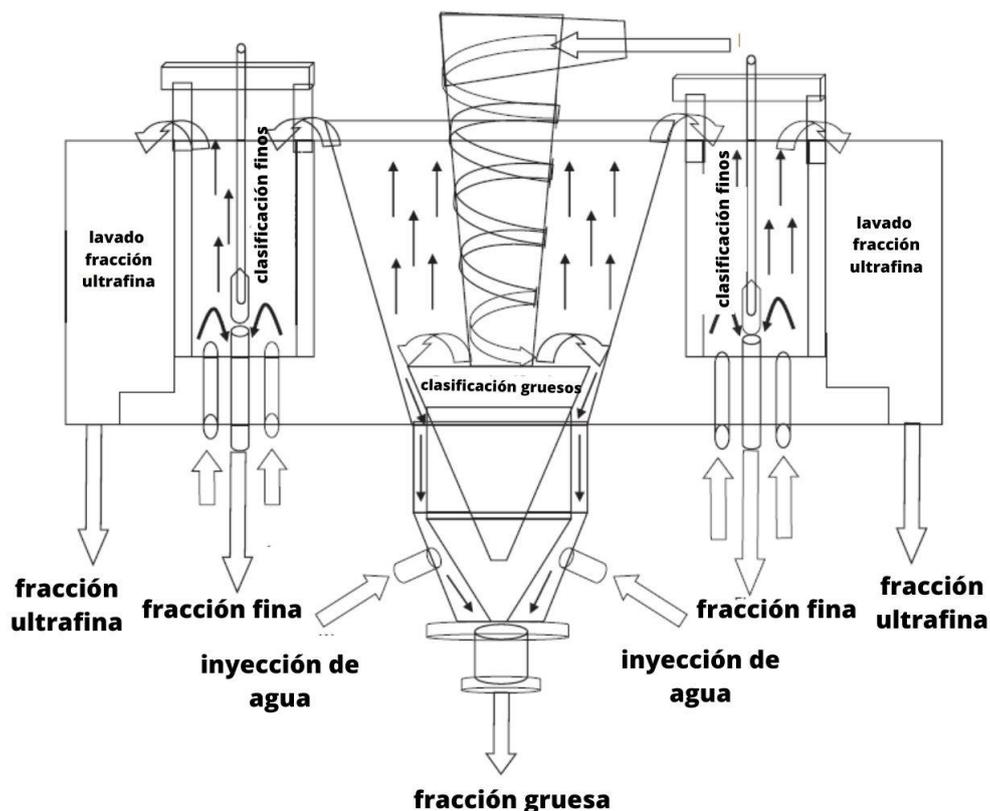


Figura. 1.26 Esquema de clasificador Allflux, (Tripathy et al., 2015)

Capítulo 1: Introducción

1.3.2. Concentración por densidades

Las tecnologías de separación basadas en la densidad se han empleado históricamente para procesar diversos materiales. Estas tecnologías explotan las diferencias de densidad de diversas partículas dentro de los minerales para concentrar y recuperar minerales con valor económico. La separación por densidad se puede realizar por dos vías: separación seca y separación húmeda.

Es necesaria una molienda fina y ultrafina de minerales para producir la liberación de minerales de la ganga (Lv et al., 2022).

Por vía húmeda se han desarrollado máquinas de gran capacidad basadas en la centrifugación, que produce una fuerza mayor que la gravitatoria.

1.3.2.1 Concentración por hidrociclones de medios densos

Los ciclones de medios densos (DMC) se han utilizado ampliamente en el procesamiento de minerales debido a sus ventajas de gran capacidad de procesamiento, alta eficiencia de separación y fácil control automático.

En 1945 se desarrolló el primer equipo de hidrociclones para separar carbón fino en la empresa Dutch State Mines. Posteriormente en Estados Unidos, Japón, Alemania, Gran Bretaña, Francia, y la antigua Unión Soviética y otros países se han aplicado en industrias como la del mineral de hierro, roca fosfórica, mineral de plomo-zinc, diamante, cromita, esquisto bituminoso, celestina y plásticos, resultando muy útiles (Lv et al., 2022).

Este tipo de equipos, se diferencian en el diseño de los ciclones de clasificación por tamaños (water-only), en que el ángulo de cono es menos

Capítulo 1: Introducción

amplio y la longitud del tubo de desbordamiento es menor. Además, la longitud del tubo de rebose en el caso de un ciclón water only y la anchura del buscador de vórtices suele ser mayor en los ciclones water only que en los ciclones de medio (**Figura 1.27**).

Estos equipos se emplean en la separación de partículas en un rango entre 150 μm y 0,5 μm y se basa en las densidades del medio de separación aplicado. El medio está formado por partículas finas de magnetita, ferrosilicio o ilmenita principalmente, dependiendo de las densidades de la mena y la ganga. Se suelen emplear ángulos de inclinación del hidrociclón entre 10-15° con respecto a la horizontal para evitar el desplazamiento del medio denso por la fuerza gravitatoria.

Se requiere un núcleo de aire central para asegurar la migración direccional de las partículas. Dentro del hidrociclón de medios densos la alimentación y el medio denso (mineral denso de ferrosilicio, magnetita o ilmenita) se inyectan tangencialmente en el lateral del ciclón y giran creando un vórtice. Así, las partículas se ven sometidas a dos fuerzas contrarias: una fuerza centrífuga que empuja a las partículas densas a migrar hacia la pared y una fuerza de arrastre que hace que las partículas se desplacen hacia el eje (Sobhy, 2022).

Se emplean en una amplia gama de aplicaciones (Advanced Mineral Processing, 2020a):

- Lavado de arenas
- Recuperación de arenas finas
- Producción de dos arenas con diferentes granulometrías
- Producción de arenas ultrafinas

Capítulo 1: Introducción

- Espesado de pulpas
- Clarificación parcial de efluentes
- Desulfuración de gases de combustión

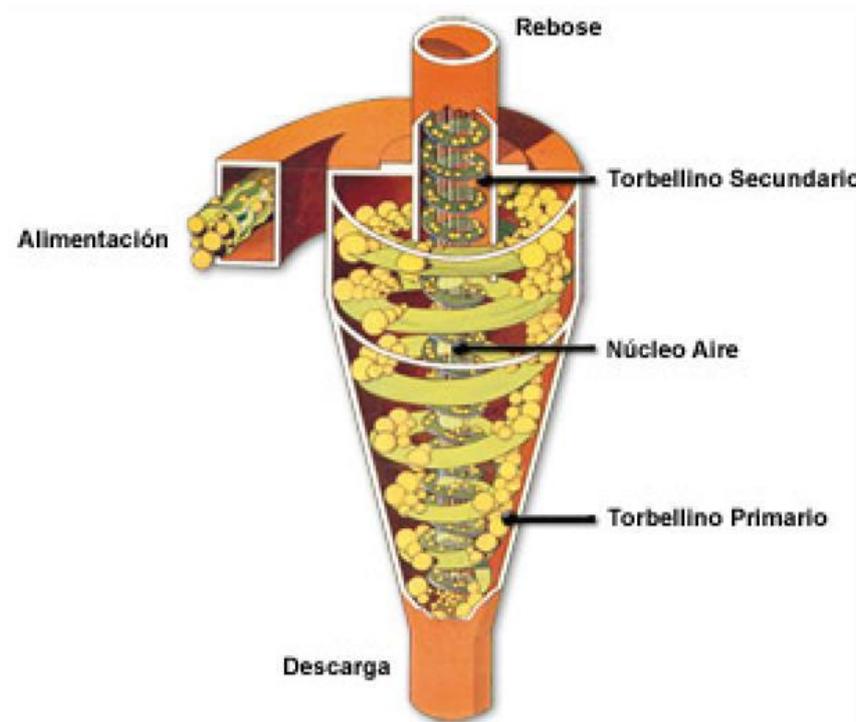


Figura. 1.27 Esquema de hidrociclón de medios densos. Fuente: (Advanced Mineral Processing, 2020a)

Durante el funcionamiento, en el interior del hidrociclón se forma un torbellino primario. La corriente se genera por la alimentación tangencial en la parte superior del equipo, generando fuerzas centrífugas que producen la separación por aumento del grado de sedimentación. El torbellino se dirige al exterior a través de su vértice cónico, generando un flujo inferior de descarga, que transporta las partículas más gruesas. Además, se produce un torbellino secundario que asciende por la parte central que origina una depresión que arrastra al exterior los finos por la tobera de rebose.

La división de partículas finas y gruesas constituye el denominado punto de

Capítulo 1: Introducción

corte, que está definido por parámetros geométricos, físicos y funcionales dependientes del hidrociclón y la instalación en general (Advanced Mineral Processing, 2020b).

Los parámetros que afectan al funcionamiento del hidrociclón de medios densos (**Tabla 1.2**) pueden ser intrínsecos o extrínsecos:

Tabla 1.2 Parámetros influyentes en el hidrociclón de medios densos

Intrínsecos	Extrínsecos
<ul style="list-style-type: none"> • Configuración del hidrociclón (fondo plano o cónico) • Diámetro del hidrociclón • Inclinación del hidrociclón • Material de la carcasa externa • Material de revestimiento • Número de cuerpos que forman el hidrociclón • Tipo de entrada tangencial • Diámetro de la boquilla de rebose • Diámetro de la boquilla de descarga • Ángulo de la parte cónica 	<ul style="list-style-type: none"> • Caudal de alimentación • Concentración de la pulpa • Presión de alimentación • Viscosidad de la pulpa • Geometría de las partículas • Granulometría de las partículas

De los parámetros influyentes que aparecen en la **Tabla 1.2**, se debe de prestar especial atención al factor caudal de alimentación y concentración de la pulpa, que constituyen un requisito para el buen funcionamiento del hidrociclón.

A nivel industrial, como medios densos para la separación se pueden utilizar líquidos orgánicos, sales disueltas, sólidos gasificados o suspensiones de sólidos. Los líquidos orgánicos más comunes aplicados para densidades entre 0,86-2,96 kg/L son la gasolina, el benceno, el tetrabromoetano, el bromoformo, tetrabromuro de acetileno, acetileno y pentacloruro de carbono. Estos se emplean habitualmente para ensayar el método a escala laboratorio. En el caso de sales disueltas, para mezclas de densidades inferiores, se aplica usualmente

Capítulo 1: Introducción

cloruro de calcio y cloruro de zinc de densidad específica de 1,4-1,6 kg/L (Proceso Lessing, si el mineral está sin deslamar y Proceso Bertrand para material deslamado). En cuanto a los sólidos gasificados el único proceso industrial eficaz empleado ha sido el creado por Fraser y Yancay que aplicaba arena aireada.

En el caso de procesos en los que la densidad de la pulpa sea superior a 2,6 kg/L se aplican suspensiones de medios pesados. El proceso Chance aplica una suspensión de arena y agua, y el proceso Vooy's arcilla y baritina y son ampliamente empleados en la industria del carbón (911 Metallurgy Corp, 2018). Las suspensiones de sólidos empleadas son típicamente de galena, ferrosilicio (aleación de Fe y Si, con densidad 6,7-7,1 kg/L), magnetita (5,0 kg/L) y barita (4,2 kg/L). Es importante considerar que los medios pueden emplearse en diferentes granulometrías.

En determinadas circunstancias, las plantas de separación por medios densos pueden configurarse para que sigan circuitos de gravedad complejos, separación por multigravedad u otras técnicas de separación como la flotación

1.3.2.2 Concentrador Knelson y Falcon

Los concentradores tipo Knelson (**Figura 1.28**) funcionan combinando los principios de separación centrífuga y lecho fluidizado (Das & Sarkar, 2018a) en el que el movimiento de las partículas viene determinado por su tamaño y peso específico. El agua se introduce radialmente haciendo el efecto de arenas movedizas. Estos concentradores constan de una cáscara cónica giratoria, en cuyo interior hay anillos concentradores. El lodo a concentrar se introduce por la parte inferior del cono, y es impulsado y forzado hacia la salida superior, de

Capítulo 1: Introducción

forma que las partículas pesadas experimentan una mayor fuerza y forman la capa exterior del lecho (quedando atrapadas en anillos concentradores) y las más ligeras forman la capa interior, cerca al eje de rotación. El concentrador Knelson utiliza un campo centrífugo de unos 60-100 g.

Un tipo de tecnología similar y mejorada, basada en la densidad, es el concentrador Falcon con aplicaciones en la separación de partículas muy finas (Singh et al., 2021). La alimentación que se inyecta en el fondo de este tipo de separador, en la zona de segregación, actúa como una película fluida en una cavidad sometida a alta rotación que aumenta las velocidades de sedimentación diferenciales de las distintas partículas. La centrifugación obliga a las partículas de mayor densidad a quedar atrapadas en la zona de retención (ranuras inferiores), mientras las de menor densidad se dirigen a la salida (ranuras superiores) debido a la mayor velocidad radial del agua fluidizada en las ranuras superiores. La estratificación del lecho en el separador Falcon se produce, por tanto, como resultado de la variación de la velocidad de sedimentación frente al agua de fluidización a través de los orificios de las ranuras de la cuba.

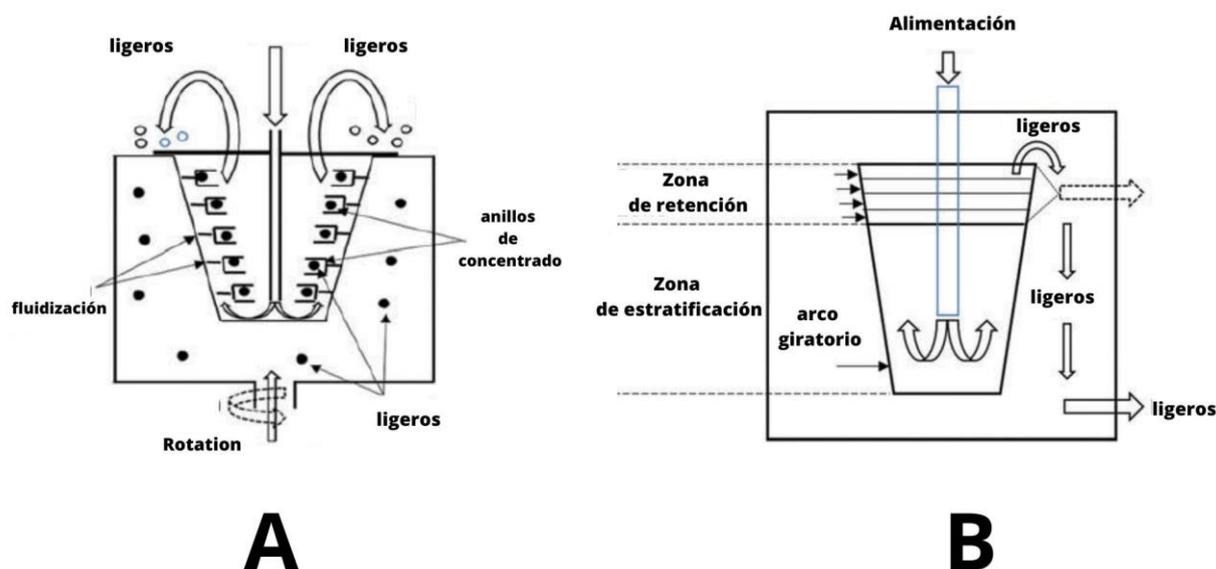


Figura. 1.28 Esquema de equipo Knelson (A). Esquema de equipo Falcon (B) Fuente: (Das & Sarkar, 2018b)

1.3.2.3 Separador por densidad Floatex (FDS)

Es un tipo de clasificador de sedimentación obstruida, al que se le llama también de lecho oscilante autógeno. En este caso se utiliza la diferencia de velocidades de sedimentación para separar las partículas según el tamaño, forma y densidad. Según el principio de sedimentación obstruida y fluidización, la transición de la sedimentación libre a obstruida se produce a medida que aumenta la concentración de sólidos en la suspensión. Cuando la densidad de la pulpa aumenta por las partículas apiñadas, las partículas están únicamente rodeadas por una pequeña película de fluido y la tensión superficial mantiene la mezcla en suspensión, se denomina "full teeter" (es decir, las partículas tienen libertad de movimiento, pero al chocar con las partículas próximas, se ven obligadas a permanecer en el sitio) (UPC, 2011). Las partículas más pesadas que la pulpa viscosa se hunden y se acumulan en el fondo, mientras que todas

Capítulo 1: Introducción

las demás partículas flotan por encima de la zona de clasificación.

El FDS consta de un tanque cuadrado superior y una sección cónica inferior y está dividido en seis zonas principales (**Figura 1.29**):

- Zona de recogida del rebosadero (zona A)
- Zona intermedia superior (zona B)
- Zona de alimentación (zona C)
- Zona intermedia inferior (zona D)
- Zona de espesamiento (zona E)
- Zona de recogida del flujo inferior (zona F)

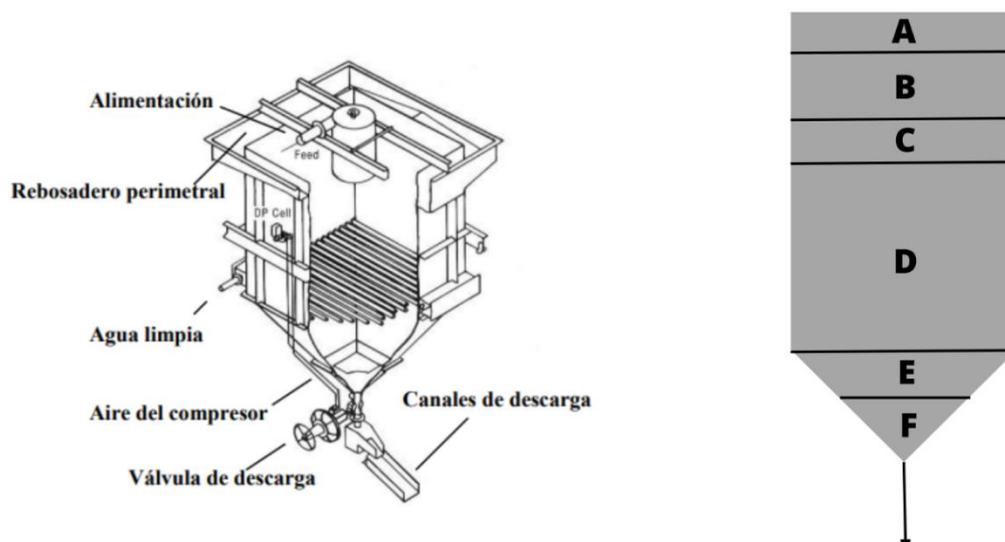


Figura. 1.29 Separador por densidad tipo FDS (Fuente: (Martínez Pagán, 2015))

Capítulo 1: Introducción

1.3.2.4 Clasificador Reflux (FLSmidth REFLUX®)

El clasificador Reflux (RC) (**Figura 1.30**) combina un separador de lecho fluidizado convencional con un conjunto de placas inclinadas paralelas que forman canales laminares. El lodo de alimentación entra por debajo de las placas laminares a través de cámaras de alimentación internas situadas en la cámara laminar. A medida que el lecho fluidizado se acumula en la cámara de mezcla situada debajo de las cámaras de alimentación, el material con una densidad superior a la del lecho se hundirá, mientras que el material con una densidad inferior a la del lecho flotará.

En el fondo de la cámara de mezcla, a medida que se forma un lecho de mayor densidad de sólidos sedimentables, los chorros de agua de fluidización entrante lo mantienen en suspensión. Para calcular la densidad del lecho fluidizado se utilizan dos sondas de presión situadas en la sección inferior/media de la cámara de mezcla. El RC utiliza la densidad relativa del lecho fluidizado entre las dos sondas para determinar el caudal de descarga de los sólidos de alta densidad a través de una única válvula central de subflujo. El subflujo contiene partículas de alta densidad y suele ser más grueso que la alimentación.

Al mismo tiempo, las partículas gruesas y finas de baja densidad que puedan haber quedado atrapadas en el lecho fluidizado denso ascenderán debido a su diferencia de densidad y acabarán migrando a la sección laminar del clasificador.

Las partículas finas y de baja densidad tienden a desbordarse de las lamelas en su primer paso, junto con la mayor parte del agua de proceso y los posibles limos. Las partículas finas y pesadas en suspensión debajo de la sección de

Capítulo 1: Introducción

lamelas forman un medio denso autógeno, este medio ayuda con la separación de las partículas ligeramente más densas y grandes que se encuentran dentro del recipiente, permitiéndoles elevarse y ser desplazadas al rebosadero. Los colectores internos situados en la parte superior dirigen el lodo a un colector de “desbordamiento” de descarga única. Los canales laminares mejoran la velocidad de sedimentación de las partículas finas y de alta densidad que se desplacen, que se deslizan por las placas y vuelven a circular lentamente hacia la zona autógena de la cámara de mezcla.

Es una máquina volumétrica, por lo que el control del volumen de alimentación y fluidización es fundamental para el funcionamiento eficaz de la máquina (FLSmidth *REFLUX*®).

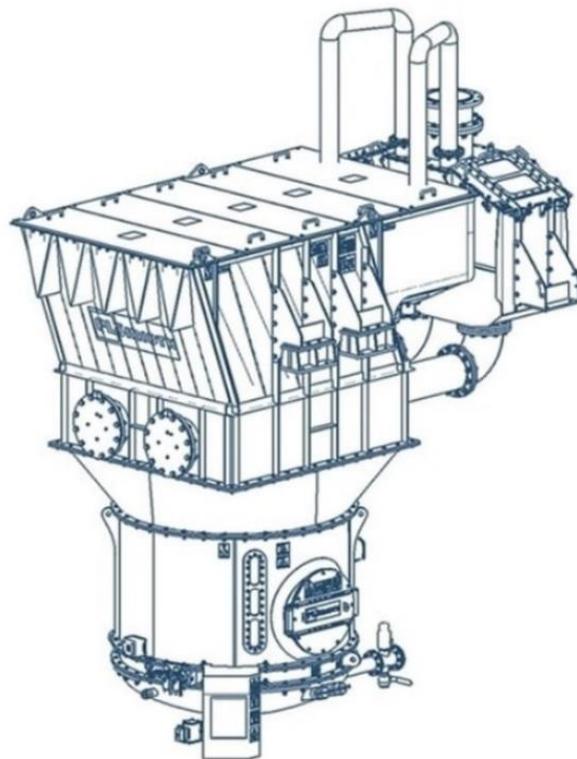


Figura.1.30 Clasificador Reflux (Fuente: FLSmidth *REFLUX*®)

Capítulo 1: Introducción

1.3.3. Concentración mediante espirales

La tecnología de espirales se basa en la separación por gravedad que es la más sencilla y eficaz (**Figura 1.31**). También, la clasificación atiende al tamaño y la forma. Tiene una amplia aplicación en minerales, debido a su bajo coste de capital y explotación que no requiere de reactivos. Las espirales son unos separadores fabricados en materiales ligeros (usualmente poliuretano o fibra de vidrio), resistentes a la abrasión y que requieren de un mantenimiento y conservación mínimos.

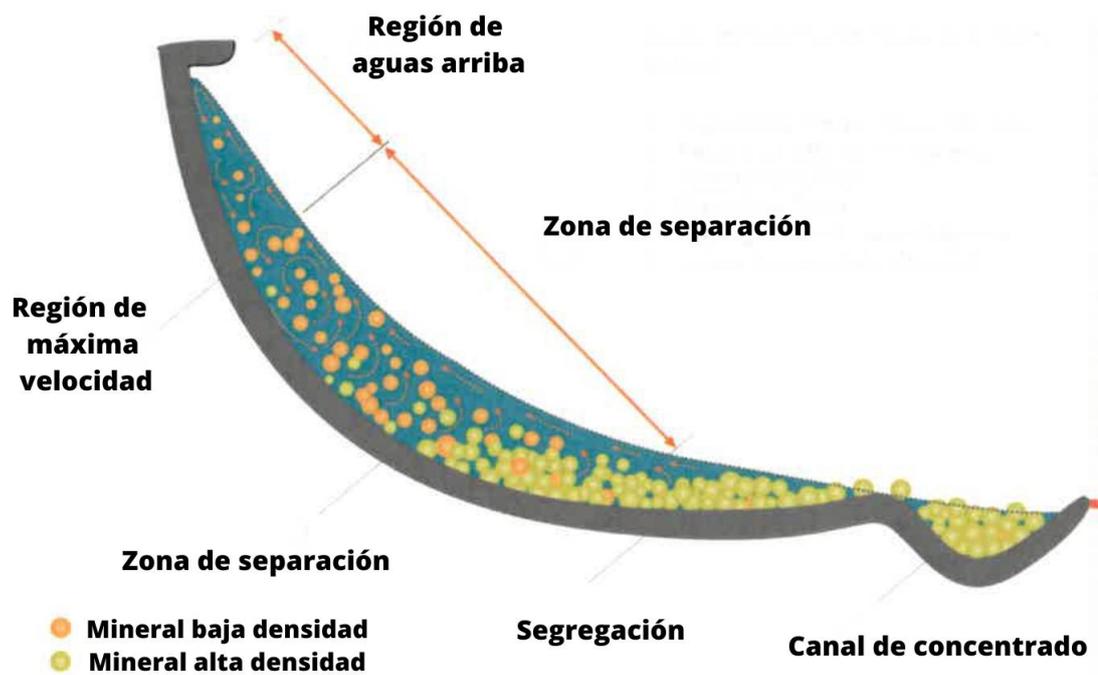


Figura.1.31 Esquema interno de espiral. Fuente: (IMSC Group, 2021)

Capítulo 1: Introducción

Si se alimenta con pulpas diluidas (algunos modelos utilizan la adición de agua de lavado para mejorar la recuperación), los minerales más ligeros se suspenden fácilmente en agua, alcanzando velocidades tangenciales altas y ascienden hacia el bode exterior de la cubeta de la espiral. Los granos más pesados migran (con un movimiento de rodadura y rebote) a la parte más baja de la sección transversal de la espira.

Las espirales trabajan mejor con rangos de tamaño de alimentación relativamente estrechos y libre de lamas. Un porcentaje de lamas superior al 5% de alimentación reduciría la eficacia y un contenido superior al 10% debe de ser reducido mediante deslamado previo para conseguir el normal funcionamiento del equipo. Se requiere una diferencia de gravedad específica de la unidad para conseguir que la separación por gravedad sea idónea (**Figura 1.32**).

En modelos de espirales sin adición de agua de lavado, que se aplica a la mayoría de los minerales de baja ley, el agua se añade con los sólidos antes de introducirse en la espira. Por otro lado, las espirales con sistema Outotec, consta de un depósito de agua de lavado que adiciona el agua en varios puntos de la espira, dirigiéndola eficazmente con el ángulo más eficaz.

Capítulo 1: Introducción

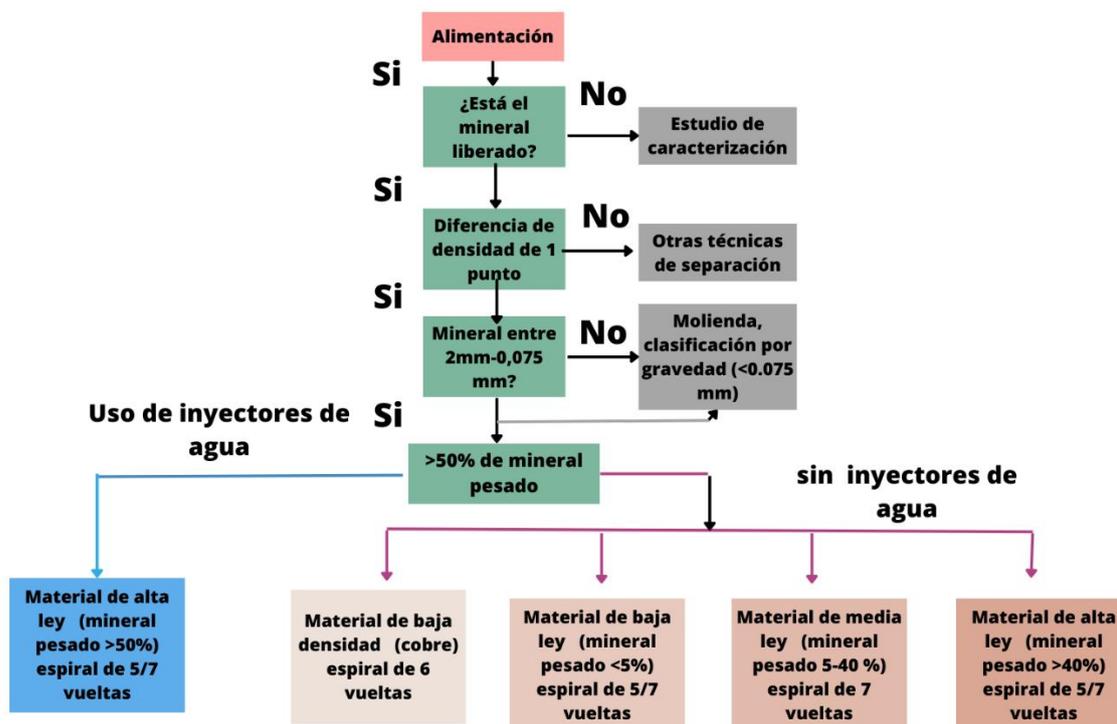


Figura. 1.32 Elección de espirales según usos (IMSC Group, 2021)

En algunos equipos diseñados especialmente para eliminar los contaminantes del carbón, se usan espirales especiales que aprovechan las diferencias de forma de las partículas.

Atendiendo a la sección transversal de la espira, las partículas con una densidad baja son llevadas por el agua hacia la pared exterior de la espiral como se muestra en la **Figura 1.31**. Además, se aplican divisores (usualmente de poliuretano) diseñados para retener las corrientes de salida de concentrado, estéril y material intermedio.

Los componentes de la espiral son los que aparecen en la (**Figura 1.33**). El distribuidor de alimentación se suele situar en la parte superior de la espira como puede ver se en la imagen.

Capítulo 1: Introducción

El diseño de la espiral (material, forma de la espira, número de vueltas, inclinación) hace que sean más aptas para determinada calidad del mineral de partida. De hecho, la mayoría de las marcas comerciales de este tipo de equipos suelen patentar espirales que se diferencian en clase de baja densidad, así como clases de baja ley (low-grade), ley media (medium-grade) y alta ley (high grade) (**Figura 1.32**) (IMSC Group, 2021).

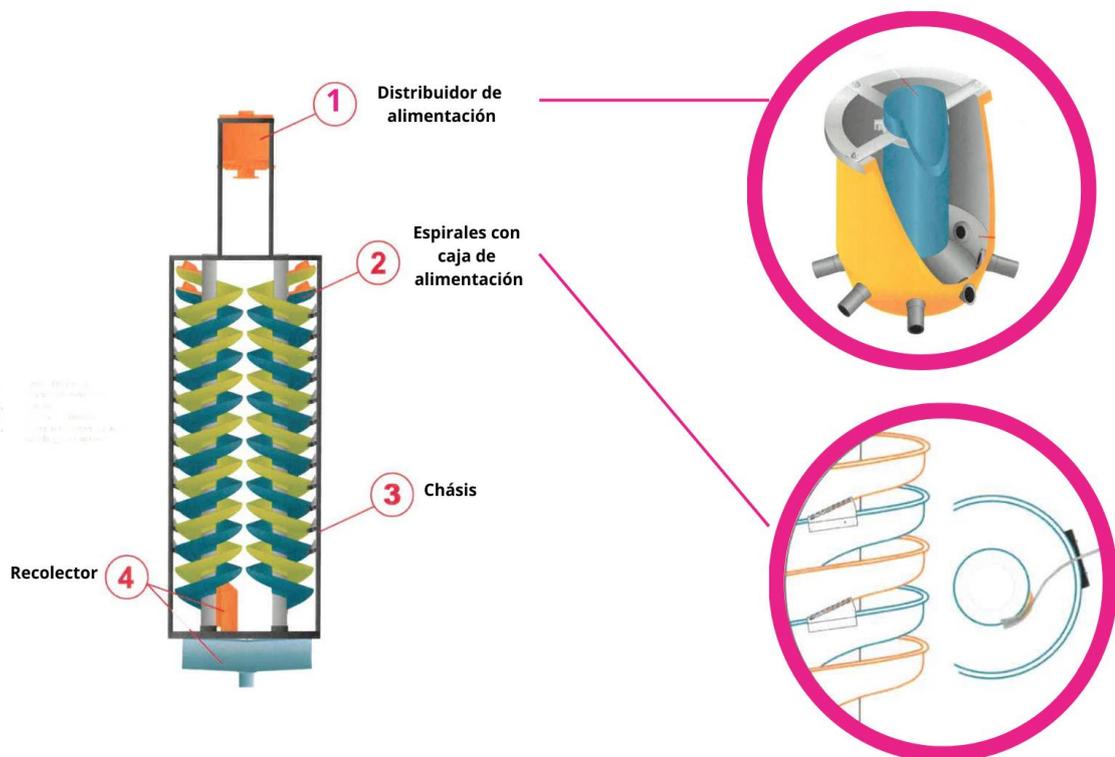


Figura. 1.33 Esquema distribuidor y espirales. Fuente: (IMSC Group, 2021)

1.3.4. Concentración por flotación

Desde hace más de un siglo (desde la patente llevada a cabo por Sulman et al. (1905) se aplica la técnica a la concentración mediante flotación a de minerales como el cobre, el plomo, zinc, oro, platino, hierro, molibdeno, caolín,

Capítulo 1: Introducción

fluorita en presencia de gangas de yeso, calcita y arcillas.

La flotación es simple en su concepto, pero es un complejo proceso en el que intervienen subprocesos físicos y químicos que afectan a la eficacia del proceso de flotación global (Solvay,2021). La hidrofobicidad e hidrofiliidad de los minerales se inducen mediante reactivos químicos cuya aplicación si es de gran complejidad, pues deben de combinarse leyes de química superficial, coloidal, cristalografía y física.

En este proceso se generan dos zonas claramente distinguibles: zona de recolección y zona de espuma. En la zona de recolección, se produce la separación de especies minerales de mena y ganga mediante la introducción de burbujas de aire en medio acuoso. Las partículas a las que se le induce hidrofobicidad formarán agregados con las burbujas de aire y ascenderán hasta la zona de espuma, mientras las partículas hidrofílicas serán arrastradas por las burbujas de aire mediante arrastre hidráulico.

Las etapas definidas para la flotación son: acondicionamiento, unión de las partículas-burbujas (colección), formación de espumas (espumación) y por último activación y depresión (**Figura 1.34**) (Corpas-Martínez, 2021).

Capítulo 1: Introducción

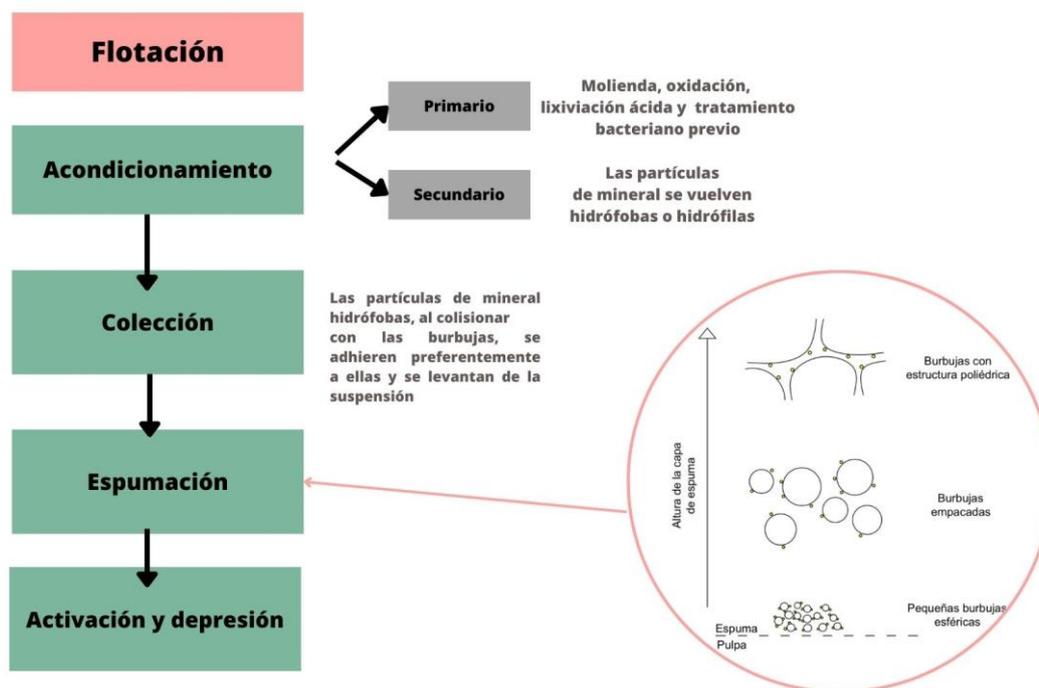


Figura. 1.34 Esquema de flotación. Creación propia a partir de (IMSC Group, 2021)

La flotación se aplica a sustancias finamente pulverizadas en tamaños comprendidos entre 40 y 400 micras aproximadamente. Una vez trituradas las partículas se dirigen a un depósito donde se recubren con reactivos de flotación, hasta que, pasados unos 15 minutos, los reactivos forman una película continua sobre el sólido (Gálvez Borrego, 1993).

En la colección, es importante conocer la naturaleza eléctrica de la interfase sólida, que es la base de la adsorción selectiva de los colectores en la mayoría de los sistemas. El colector posee una parte polar y otra no polar en su molécula, quedando la parte polar sobre la superficie del sólido y la no polar se orienta hacia la solución dando hidrofobicidad a la partícula (teniendo en cuenta que los sulfuros, tienen hidrofobicidad natural). Para explicar la adsorción del colector sobre el sólido se suelen proponer mecanismos que justifiquen los

Capítulo 1: Introducción

resultados. Los xantatos se unen a la superficie de los sulfuros mediante fuerzas químicas, resultado de la reacción entre el extremo polar del colector y la superficie (Corpas-Martínez, 2021).

Durante la espumación se introduce gas, usualmente aire, en el baño de flotación y reposo de la superficie de este, para que las burbujas se vayan agrupando sobre ellas (espumas mineralizadas).

Por último, se produce la activación y depresión. Los activadores mejoran la flotación de las partículas por los colectores, mientras los depresores impiden la adsorción del colector por la superficie de los minerales y elevan la humectación (Gálvez Borrego, 1993).

Recientemente se ha estudiado la aplicación del método de flotación en conjunción con el método de separación magnética que mejora la calidad del producto flotado (Xiong et al., 2018).

Para su aplicación es imprescindible hacer un estudio previo del potencial zeta (propiedad física, es la magnitud de atracción o repulsión de carga entre las partículas de cualquier sustancia en suspensión) del mineral de interés y de la ganga, con respecto al pH. Tiene un papel importante también el estudio de los reactivos (colectores, modificadores, depresores y sustancias iónicas) y las interacciones que ocurren entre ellos. También intervienen variables físicas en el proceso tales como el tamaño de burbuja y partícula, características del equipo de flotación. Además, es importante tener en cuenta el tipo de mineral a flotar, así como el diseño y tipo de equipos de flotación (Corpas-Martínez, 2021).

Los parámetros más importantes por controlar en este sistema de concentración son: el pH, el tipo de colector y la dosificación (Bulut et al., 2008). Para evaluar

Capítulo 1: Introducción

los parámetros de flotación se puede usar el modelo de cinético, de orden 1 de reacción denominado Klimper, basado en la **Ecuación 1.2**:

$$r = RI(1 - (1/K \cdot t) \cdot [1 - \exp(-K \cdot t)]) \quad [\text{Ecuación 1.2}]$$

Dónde:

r=% de recuperación a tiempo t

RI= % recuperación máxima cuando el tiempo tiende a infinito

K= constante específica de flotación (min^{-1})

t= tiempo de formación de espuma (min)

Se han desarrollaron algoritmos de cálculo para determinar los parámetros anteriores y establecer la eficiencia de separación (SE) y el factor de correlación (CF). El SE es la diferencia entre la recuperación de mineral y la de ganga obtenida aplicando la ecuación de Klimpel. El FC es una medida del ajuste entre las recuperaciones experimentales y las estimadas con el modelo de Klimpel. (Mular, 1980; (Lenzo & Sarquis, 1995).

También, los reactivos de flotación tienen una gran influencia en el proceso de concentración (K y RI dependen del reactivo de flotación) y son diseñados normalmente ajustándose a las necesidades mineralógicas para optimizar la ley y la recuperación. En algunos estudios (Bulut et al., 2008), se han aplicado con éxito colectores de la marca Solvay (AERO 801R, 825, 840 y 899R) para concentrar celestina con base de ganga de yeso.

Además, como colectores se han aplicado reactivos de origen biológico ya que modifican las propiedades superficiales de los minerales. Estos pueden usarse para beneficio de minerales y para limpieza de carbón. También pueden usarse

Capítulo 1: Introducción

microbios y biomasa para captación de metales pesados, aunque los mecanismos biológicos implicados no se conocen en su totalidad (Drzymala, 1989).

1.4. Plantas de concentración de celestina

1.4.1. Descripción del proceso de separación por medios densos. Alternativas tecnológicas

La concentración mediante medios densos está basada en la diferencia de densidades de la fase mineral de interés y el resto de las fases. Para que el método sea adecuado, la diferencia entre las fases mena y ganga debe de ser acusada. Una aproximación para conocer a priori la posibilidad de aplicar este tipo de procesos se puede establecer con la siguiente **Ecuación 1.3**:

$$C = \frac{\rho_m - \rho_g}{\rho_m - \rho_f} \quad [\text{Ecuación 1.3}]$$

Dónde:

ρ_m = densidad de la mena = 3,96 kg/L; celestina

ρ_g = densidad de ganga prioritaria = 2,70 kg/L; calcita

ρ_f = densidad del fluido = 3,00 kg/L; agua + FeSi o Magnetita

Para valores inferiores a 1,2 el proceso no es factible desde el punto de vista comercial. Se obtiene en el caso presente un valor de C de 1,31 por lo que sería aplicable.

Además, usualmente se suele someter el mineral a un proceso de deslame para eliminar partículas de tamaños inferiores a las 10 μm (Ballester et al.,

Capítulo 1: Introducción

2014).

El proceso de concentración por hidrociclón de medios densos requiere además de otros equipos auxiliares para recuperación de agua y ferrosilicio, así como para la correcta dosificación adecuada del medio denso (FeSi y/o magnetita). Son necesarios, por tanto, un separador magnético y un tornillo sin fin (Figura 1.35).

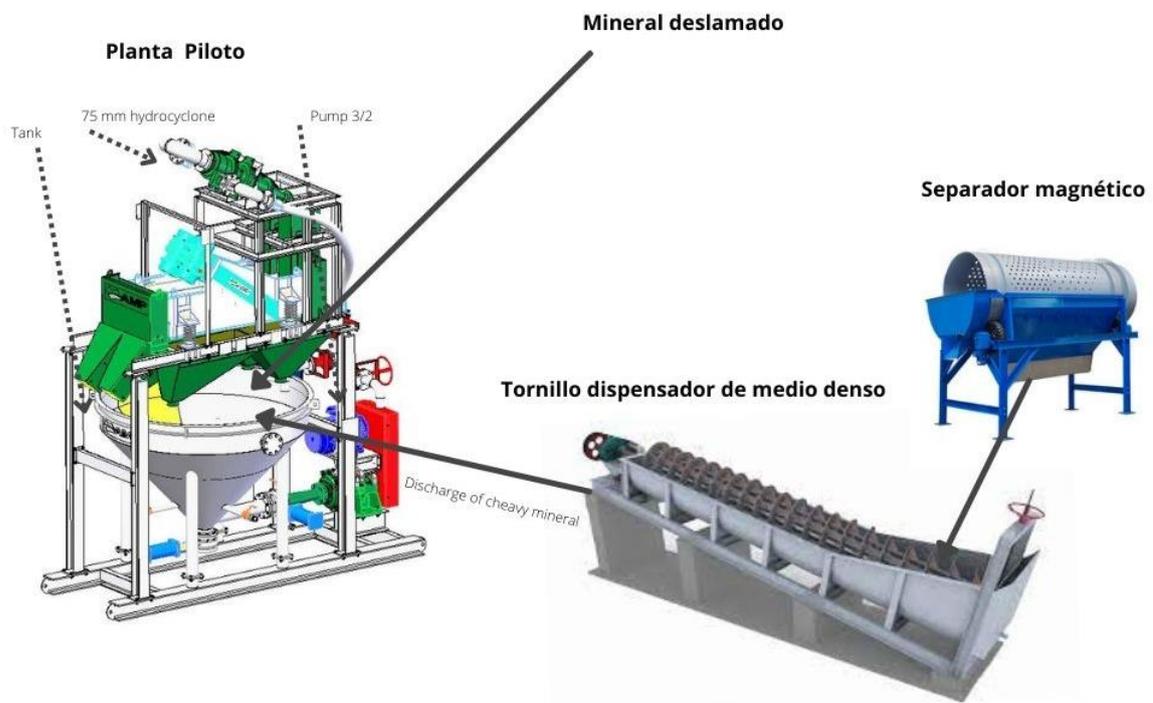


Figura. 1.35 Equipos accesorios al hidrociclón de medios densos. Fuente:(Advanced Mineral Procesing, 2020b)

En la **Figura 1.36**, se muestra un diagrama de bloques tipo del proceso de concentración mediante hidrociclón de medios densos. Como puede verse, las etapas que tienen lugar son los siguientes:

Capítulo 1: Introducción

- Alimentación
- Dosificación de medio denso
- Dosificación de agua reciclada
- Mezclado
- Hidrociclonado
- Ecurrido de mineral
- Separación magnética
- Decantación de finos

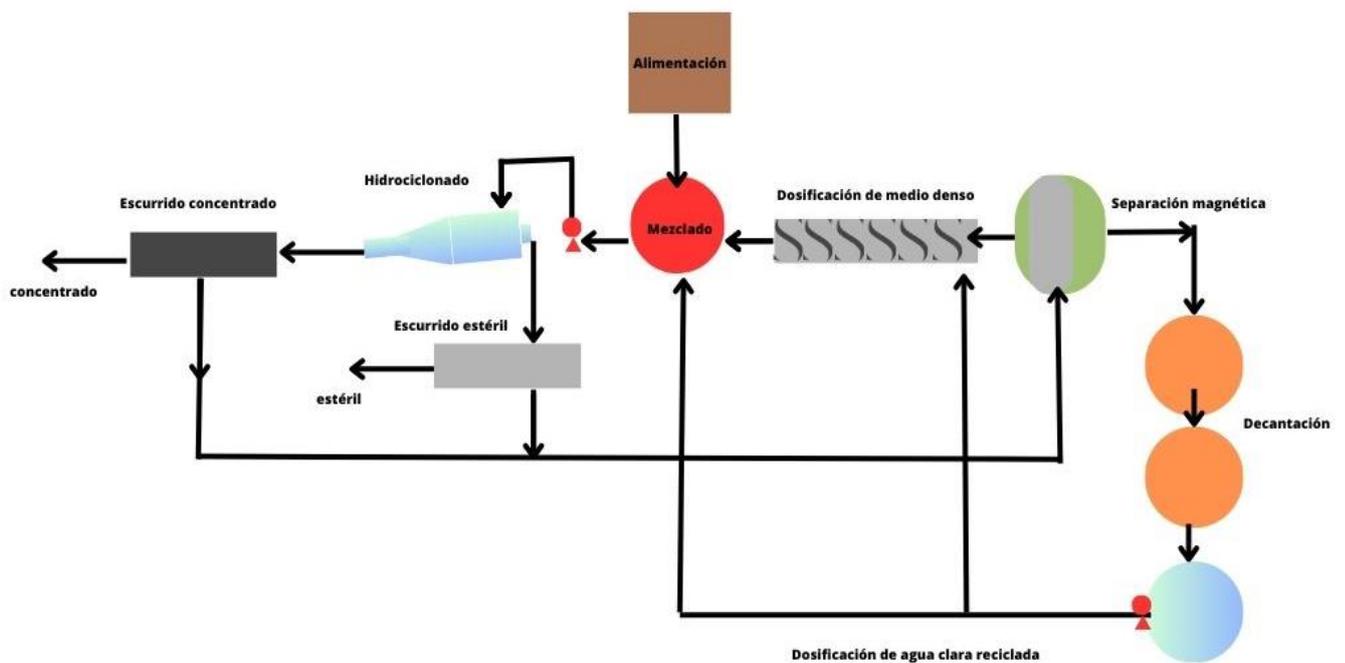


Figura. 1.36 Diagrama de proceso (creación propia)

Alimentación

La alimentación de mineral se realiza mediante tolva y cintas de alimentación. La granulometría del mineral a concentrar depende de la escala de los equipos (es proporcional al diámetro del hidrociclón). Debe de acondicionarse el mineral,

Capítulo 1: Introducción

deslamándolo, evitando partículas inferiores a las 10 μm . A escala del laboratorio, la granulometría del mineral no supera los 3 mm. En un nivel semiindustrial, las partículas de mineral estarán por debajo de los 9 mm. En cambio, a escala industrial, se puede trabajar con tamaños de partícula inferiores a 20 mm.

Dosificación de medio denso

Independientemente de si el medio denso es FeSi o magnetita, debe de usarse un equipo para evitar que las partículas de medio se hundan formando un conglomerado que produzca problemas reológicos y atascamientos. Un tornillo sin fin con suministro de agua dosifica continuamente el medio en la cuba de mezcla.

Dosificación de agua clara reciclada

El mayor aporte de agua se realiza a través de las duchas de los escurridores y del producto de la decantación de agua y finos de la separación magnética y tornillo sin fin.

Mezclado

Durante el proceso de mezclado se conforma la pulpa a partir de las dosificaciones de mineral, medio denso y agua. La densidad adecuada para la concentración de celestina usando como medios densos FeSi y/o magnetita debe de ajustarse en 3 kg/L. La muestra llega al hidrociclón mediante bombeo de impulsión.

Capítulo 1: Introducción

Hidrociclonado

Es la etapa más importante del proceso, donde se produce la separación de la fase de interés, que se hunde y el resto de las fases, que flotará.

Ecurrido del mineral

Una vez producida la separación de fases concentrado y estéril, cada una de las corrientes es descargada en sendos escurridores vibratorios con duchas que permiten el paso de medio denso (de una granulometría muy inferior a la del mineral), haciendo avanzar el mineral hacia las respectivas cintas de acopio de mineral y de estéril.

Separación magnética

Se realiza la separación magnética, normalmente en separador de tipo tambor que retiene las partículas con propiedades magnéticas del medio. Esta etapa es más satisfactoria en el caso del FeSi, pues su capacidad magnética es superior a la magnetita. La recuperación del medio es esencial debido al alto coste económico de los medios.

Decantación de los finos

Se usan tres depósitos decantadores para reciclar el agua de proceso que rebosa del tornillo sin fin y el separador magnético. Tiene un contenido de finos que hace necesaria la decantación en serie. Cuando el agua está clara se retorna al proceso, introduciéndola en el tanque de mezcla.

En la **Figura 1.37**, puede apreciarse como sería un ejemplo de disposición

Capítulo 1: Introducción

Falcon (apartado 1.3.2.2)

Concentración mediante jigs

Consiste en la fluidización intermitente de un lecho de partículas con pulsaciones ascendentes de un fluido (agua). Se produce una separación de las partículas más y menos pesadas obteniéndose tres productos: ganga, concentrado y finos densos (que son recirculados al proceso) (Ballester et al., 2014)

Mesas vibratorias

Las mesas vibratorias son equipos regulables inclinados que se alimentan por una pulpa de mineral, con una densidad al 25%, a las que se le aplican un movimiento de entre 200 y 300 ciclos/minuto. Las partículas están sujetas a la fuerza de la mesa y la de la película de agua en movimiento a través de la mesa. Se obtienen cuatro fracciones: las lamas, los estériles, los mixtos y el concentrado (Ballester et al., 2014).

Concentración mediante flotación

El esquema de flotación para concentración alternativa al mineral con una granulometría y ley similar a la presente en el cerro de Montevive, seguiría el esquema que se presenta en el gráfico de la **Figura 1.38**.

Capítulo 1: Introducción

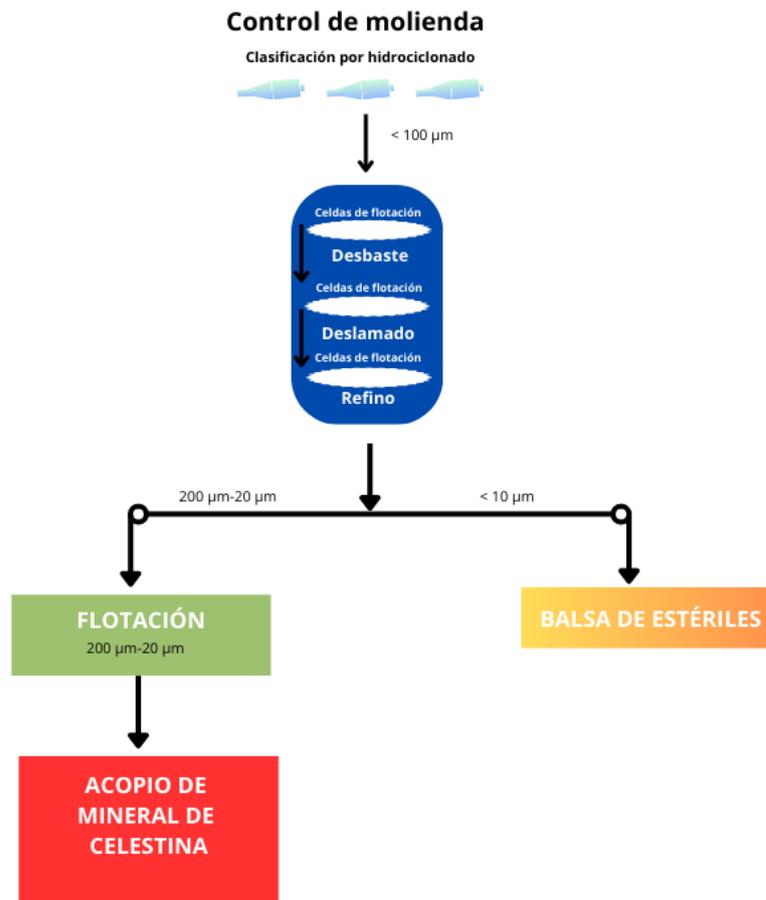


Figura. 1.38 Esquema flotación. Fuente: (Carvajal-Lachica, 2019)

1.4.2. Condiciones de operación en la concentración por medios densos. Optimización de productos

Los parámetros más influyentes en el proceso de separación por medios densos son:

Granulometría del mineral de alimentación. En función de este parámetro se debe de elegir y/o diseñar el equipo hidrociclón, cuyo diámetro estará condicionado al tamaño de partícula del mineral de entrada.

Acondicionamiento del mineral de alimentación. Dependiendo de la

Capítulo 1: Introducción

naturaleza del mineral de alimentación, debe de adecuarse mediante un deslamado previo para la eliminación de las fracciones más bajas de mineral, en torno a las 10 μm .

Densidad de la pulpa. Uno de los parámetros más influyentes en la efectividad del proceso es la densidad de la pulpa, ya que una desviación en la misma puede disminuir la eficiencia del proceso (Ballester et al., 2014)

Tipo de medio denso. En el caso de la concentración de mineral de celestina, se usan los medios FeSi y megnetita, pues son adecuados para la conformación del medio con una densidad de 3,00 kg/L. La densidad de los medios, la capacidad magnética y el precio de estos condiciona el proceso global de concentrado.

Presión de entrada al hidrociclón. De este parámetro depende el punto de separación (tamaño de partícula cuya probabilidad de dirigirse al fondo es del 50%). Si la presión está por debajo de la presión objetivo, el punto de separación será mayor de lo deseado. Además de optimizarse este parámetro, es necesario evitar cambios repentinos en la presión (debido a obstrucciones, fallos en la bomba ...) (McLanahan, 2023).

Inclinación del hidrociclón. La inclinación del hidrociclón modifica también el punto de corte a la misma presión de entrada (McLanahan, 2023).

Teniendo en cuenta estos parámetros que condicionan el proceso de concentración debe de realizarse un diseño de experimentos a diferentes escalas y niveles de estudio para optimizar el proceso y conseguir aumentar la ley del mineral de alimentación con una corriente de concentrado rentable.

Capítulo 1: Introducción

1.4.3. Indicadores económicos y ambientales

Desde 2019 los minerales industriales en general y la celestina en particular han experimentado un aumento de valor de 17,7%. La explotación de celestina en Granada y en especial en la mina de Montevive es destacable, ya que es el único productor a nivel europeo y uno de los pocos a escala mundial.

El consumo de estroncio y compuestos de estroncio total aumentó de forma significativa en 2022. Además, el consumo de celestina se incrementó en un 10% respecto a 2019, debido probablemente a la mejora de las condiciones económicas tras la recesión provocada por la COVID-19 (Geological Survey, 2023).

En la industria en general y en minería en particular, se aplican los KPI (Key Performance Indicators; medidas cuantificables usadas para monitorear y comparar objetivos estratégicos y operativos) que están estrechamente relacionados con los indicadores económicos (Caron, 2022).

En la mayoría de las industrias mineras se toman como KPI para determinar el grado de rentabilidad los factores siguientes (Caballero Cerda, 2013):

- Volumen de producción
- Calidad de producción
- Costos por tonelada
- Precio de la tonelada de mineral

Capítulo 1: Introducción

Por otro lado, los indicadores que permiten modificar la producción son:

- Ley del mineral
- Mineral en stock
- Disponibilidad de áreas disponibles de stock
- Costos de contratos de trabajadores y profesionales

Los indicadores medioambientales más importantes son:

- Accidentalidad medioambiental
- Diversidad de flora
- Diversidad de fauna
- Impacto visual
- Cercanía poblacional
- Consumo de agua
- Consumo de energía

El balance económico en el mercado de celestina a granel supone diferencia entre beneficios y costes del proceso de concentración.

Los beneficios totales del proceso son la suma de los beneficios directos de las ventas de los productos:

- Celestita concentrada de bajo rendimiento
- Minerales con un grado superior al 60% de celestita

El mineral con un grado inferior al 60% de celestita no tiene cabida directa en el mercado y supone un coste fijo (escombreras de baja ley que suponen un pasivo económico). El coste fijo es el valor 0 en el precio normalizado del mineral.

Capítulo 1: Introducción

El precio del mineral de grado superior al 96% de celestita supone el valor 1 en la normalización (como se expone en la **Figura 1.39**) y tendría un valor aproximado de 60€-85€/t (IGME, 2019; USGS,2022).

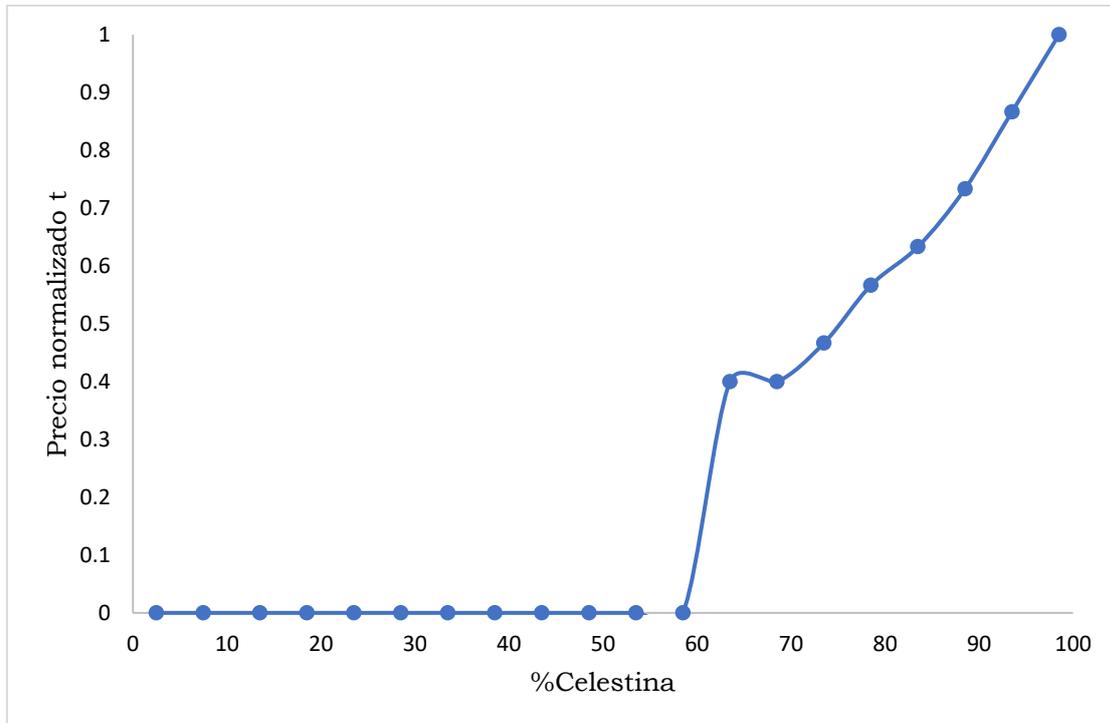


Figura. 1.39 Precios normalizados del mineral de según el grado (creación propia)

Los costes totales del proceso son la suma del acondicionamiento, las pérdidas de medio denso (establecidas en un 5% del total de mineral pesado aplicado en la concentración) y el coste relacionado con las colas con un grado < 60% de celestita.

Se evidencia por tanto que el precio de venta de la celestina sigue una función exponencial en función del grado, acusándose el ritmo de subida en minerales con grado superior al 80% de ley y careciendo de valor los minerales por debajo del 60% ley. Por lo que si se consigue la concentración de minerales con un

Capítulo 1: Introducción

porcentaje de celestina inferior al 60% se conseguirá una valorización de colas de proceso sin valor actual en el mercado.

En cuanto a la evolución y precio del estroncio (**Figura 1.40**), ligado de forma directa con la tendencia del precio de la celestina, se aprecian momentos históricos interesantes:

- Descenso del 26% en 2009 debido al cambio de las televisiones de rayos catódicos.
- Ascenso del 53% en 2016 debido al incremento de precios de la celestina de México por la reducción de producción en México.
- Incremento del 135% en 2021 debido a las necesidades propias de la pandemia de COVID (ya que se paralizó el consumo de Sr la primera mitad del año). Igualmente, el descenso de la demanda en 2022 se relaciona con la vuelta a la normalidad del mercado.

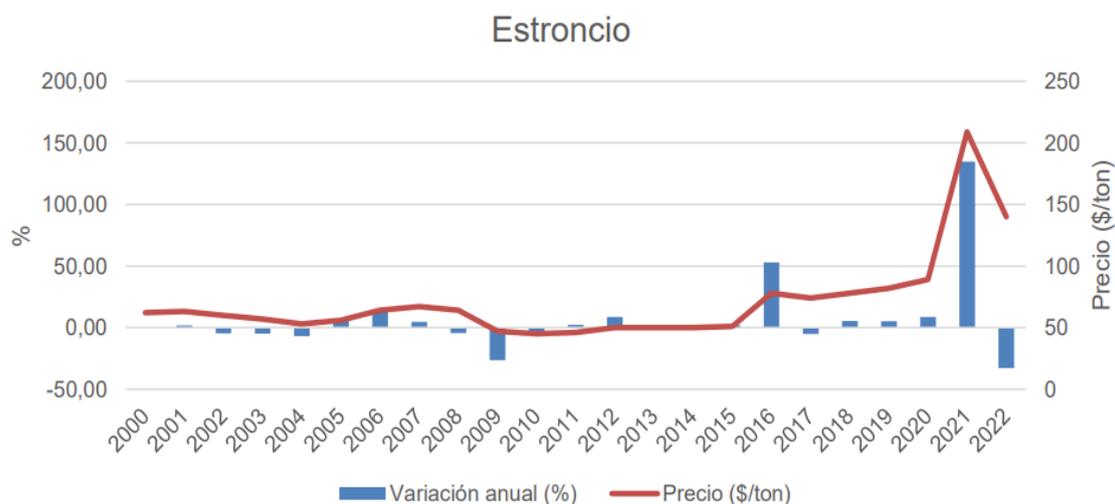


Figura. 1.40 Evolución y precios del estroncio (2000-2022) (Fuente: Rosado Calderón et al 2023)

Capítulo 1: Introducción

Por otro lado, la evolución del empleo y a la producción nacional de celestina en los últimos años, se recoge en la **(Figura 1.41)** :

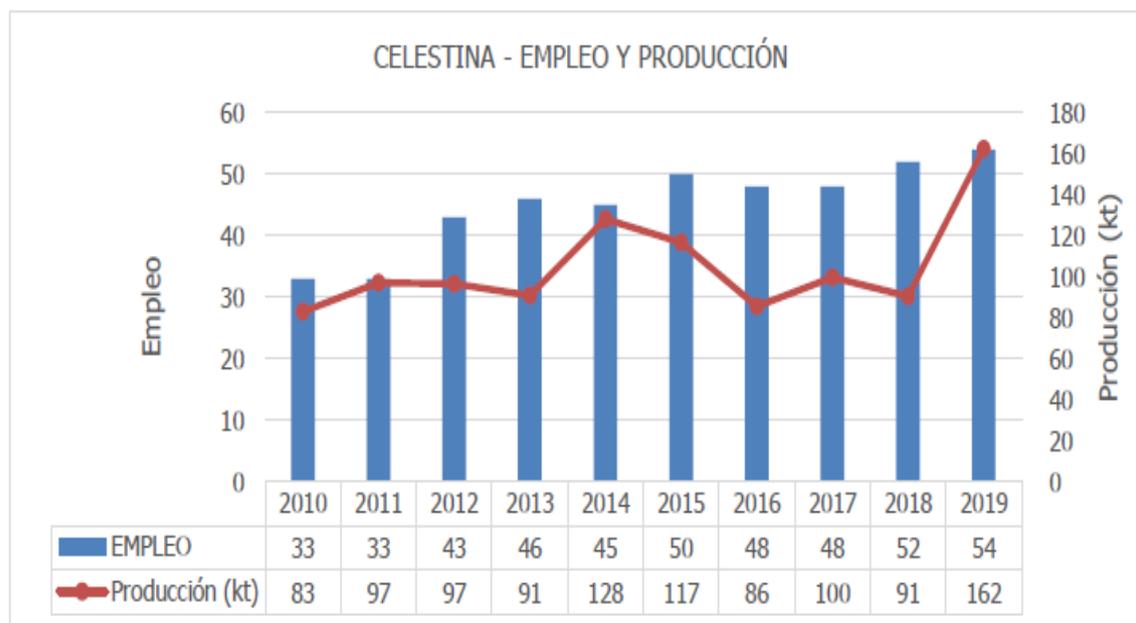


Figura. 1.41 Empleo y producción de celestina hasta 2019 (Fuente:IGME, 2019)

Respecto políticas ambientales y teniendo en cuenta el planteamiento estratégico, el 30 de agosto de 2020, el Consejo de Ministros aprobó la Hoja de Ruta para la Gestión Sostenible de las Materias Primas Minerales, un documento plenamente que se alinea con las políticas y estrategias europeas, a través de REPowerEU, o el Plan de Acción de Materias Primas Fundamentales, que marca las líneas de acción de la UE en el ámbito de aquellas materias primas críticas para la doble transición (ecológica y digital). Se aplican por otro lado herramientas nacionales, como la Estrategia de Descarbonización a Largo Plazo 2050, la Estrategia España Circular 2030, el PNIEC (Plan Nacional Integrado de Energía y Clima) , la Ley de Cambio Climático y Transición Energética o la Estrategia de Seguridad Nacional (febrero 2022) que, ante la

Capítulo 1: Introducción

previsión del aumento de la demanda de materias primas estratégicas, llama a una reducción de las dependencias estratégicas mediante la diversificación de la producción y el suministro, el mantenimiento de reservas y el impulso a la producción e inversión doméstica.

CAPÍTULO 2: **Materiales y Métodos**

Capítulo 2: Materiales y Métodos

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Mineral

El material del estudio fue proporcionado por la empresa "Canteras Industriales S.L" que explota "Mina Aurora" en el yacimiento de Montevive. Se analizaron muestras representativas de mineral de celestina del yacimiento con purezas comprendidas entre el 60% y el 92%.

Para el capítulo 2, se recogieron unos 1000 kg de mineral de celestina de puntos seleccionados de la mina principal (E70, E80, E90 y E92) o de los estériles de la mina (E60 y E69). En la **Figura 2.1** se ven imágenes de las muestras seleccionadas y en la **Tabla 2.1** se detalla su composición química determinada por fluorescencia de rayos X (XRF).



Figura 2.1 Muestras de mineral de celestina del yacimiento de Montevives seleccionadas para este estudio. Arriba (sin tratar) y abajo (muestras molidas y separadas por tamaños)

Capítulo 2: Materiales y Métodos

Tabla 2.1 Composición química de las muestras E60, E69, E70, E80, E90y E92 determinadas por XRF.

	SrSO₄	BaSO₄	Fe₂O₃	SiO₂	Al₂O₃	CaCO₃	MgCO₃
	%	%	%	%	%	%	%
E60	63,0	1,1	3,1	7,7	3,2	20,6	2,5
E69	70,5	1,2	1,9	5,5	0,0	16,0	2,0
E70	52,2	1,2	0,4	0,9	0,3	46,6	0,9
E80	74,9	0,3	0,7	5,4	0,0	17,3	0,9
E90	95,8	1,9	0,1	0,4	0,3	0,0	0,4
E92	90,7	1,4	0,1	2,2	0,4	2,8	0,7

Para realizar el estudio de concentración por medios densos del capítulo 3, se utilizó una muestra de aproximadamente 2000 kg de mineral de grado medio (65-69% de celestina) procedente de los estériles de la mina de Montevive. La composición química determinada por fluorescencia de rayos X (XRF) mostró que SrSO₄ (70%) y CaCO₃ (15-18%) eran los principales componentes. Otros componentes minoritarios (< 10%) eran MgCO₃, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃. Además, la composición mineral se cuantificó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando el método de Rietveld y mostró que la celestina (67,5%) y la calcita (15,0%) eran las fases minerales principales y otros carbonatos (dolomita y estroncianita) y silicatos (cuarzo e illita) eran fases minoritarias (< 7,5%).

2.2 Primer acondicionamiento

Molienda

La molienda del mineral se realizó en dos etapas, una etapa inicial en la que

Capítulo 2: Materiales y Métodos

se reduce la granulometría de 100 mm a 20 mm, con el molino primario MOLAN-1000/410. En una segunda etapa, se reduce el tamaño de partícula de 20 mm a 6 mm mediante el cazo triturador Xcentric XC21 de acero HARDOX 400 (**Figura 2.2**). Para ello, se aplicó un movimiento de las mandíbulas cruzadas de manera circular ajustar la granulometría (Xcentric, 2022).



Figura 2.2 Equipo de molienda de mandíbulas XCentric XC21 (Fuente: (Xcentric,2022))

Este equipo tiene las especificaciones técnicas que aparecen en la **Tabla 2.2**:

Tabla 2. 2 Especificaciones equipo XCentric XC21

Especificaciones técnicas	XC21
Masa del equipo (kg)	3.500
Presión de trabajo (MPa)	25
Caudal de trabajo (L/min)	160
Circuito hidráulico	Doble Efecto
Capacidad de carga m ³	0,7
Anchura externa (A) mm	930
Anchura interna (B) mm	730
Largo (C) mm	2,480
Alto (D) mm	1.250
Apertura de la cámara de trituración (mm)	370
Regulación del tamaño de salida (mm)	0-16 a 0-250

Capítulo 2: Materiales y Métodos

Cribado

El cribado del mineral se realizó con el equipo FINTEC 542, que se muestra de forma esquemática en las **Figuras 2.3 y 2.4** (Fintec, 2018; Sandvik, 2009):

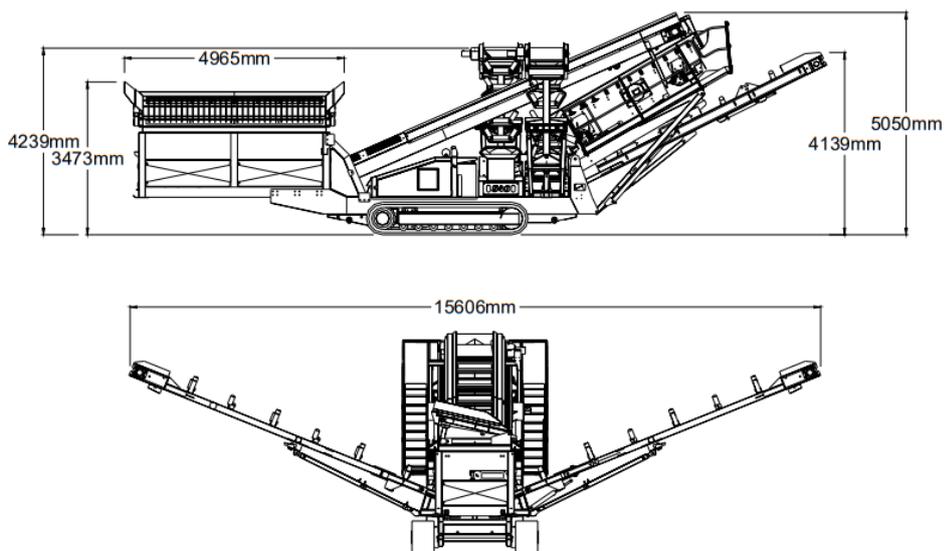


Figura 2.3 Ilustración en la que se muestra un esquema del equipo de cribado Fintec 542 con sus dimensiones

Capítulo 2: Materiales y Métodos

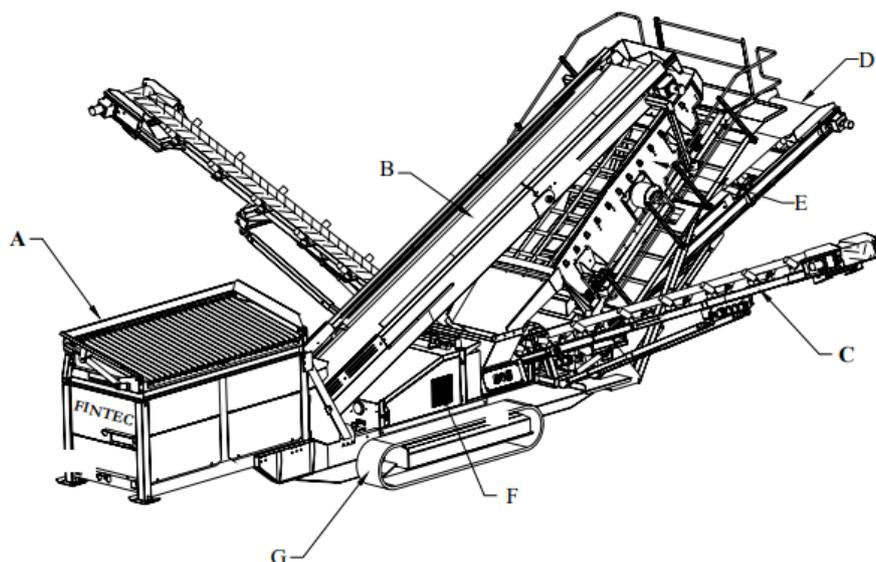


Figura 2.4 Ilustración del equipo de cribado Fintec 542 indicándose las diferentes partes que lo componen

Las partes en las que se divide el equipo son:

A. Alimentador: en esta unidad del equipo se alimenta con la materia prima inicial.

B. Cinta principal: esta cinta transporta la materia prima desde el alimentador a la unidad de cribado.

C. Cintas laterales: estas cintas sirven para transportar el producto hacia acopios laterales.

D. Cintas de fino: estas cintas se utilizan para transportar el material de menor granulometría hasta el acopio de mineral.

E. Caja de cribado: esta unidad de sistema hidráulico se utiliza para separar la materia prima en varios tamaños.

F. Cuadro de control: consta de los mandos necesarios para el control

Capítulo 2: Materiales y Métodos

eléctrico e hidráulico del equipo.

La unidad más importante del equipo es la de tamizado (**Figura 2.5**) que se acciona hidráulicamente. Dependiendo del tamaño del producto requerido, se pueden instalar diferentes mallas. Para este trabajo se instaló una malla de 6 mm.

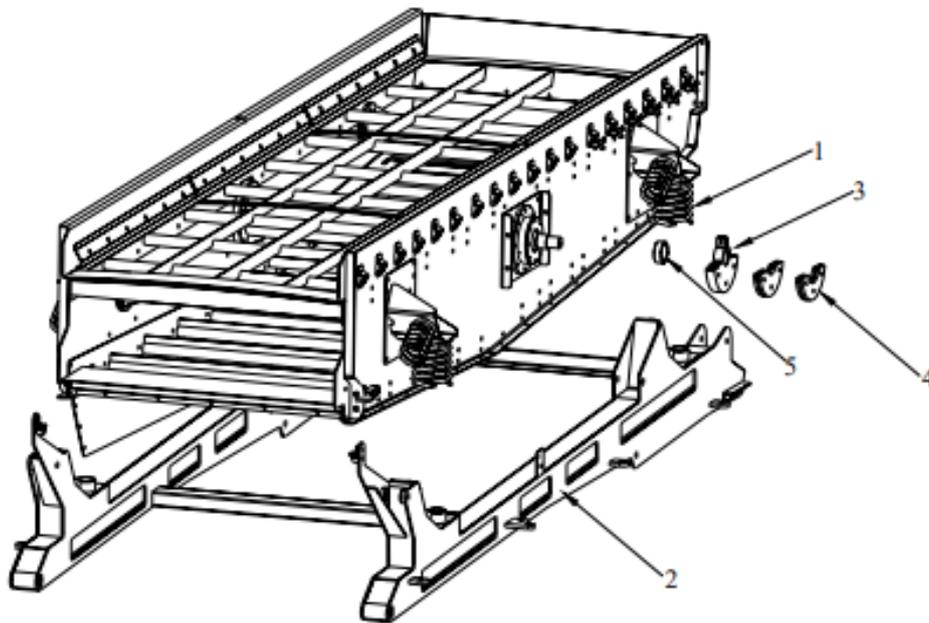


Figura 2.5 Unidad de tamizado del equipo de cribado Fintec 542 (1. muelles (x8), 2. Marco, 3. volantes , 4. accesorios de ajuste, 5. rodamientos (x2) (Crusherworks.com, 2011)

Deslamado

Para el deslamado del mineral, que tiene por objeto eliminar el mineral con tamaño de partícula inferior a las 61 micras, se utilizó el equipo de Advanced Mineral Processing (AMP) modelo S49-600-1s (**Figura 2.6**). Se trata de una criba vibratoria circular de acero inoxidable cuyo fundamento es separar el material de bajo tamaño de partícula aprovechando el movimiento vibratorio y el agua.

Consta de una polea que provoca un movimiento excéntrico circular, que da

Capítulo 2: Materiales y Métodos

lugar a una vibración oscilante. Las especificaciones del equipo, son las que aparecen en la **Tabla 2.3**.



Figura 2.6 Equipo de deslamado AMP S49 600 1s

Tabla 2.3 Especificaciones de equipo de deslamado

Modelo	S49-600-1s
Capacidad (kg/h)	150-1200
Tamaño (mm)	800x800x1100
Potencia (kW)	0,55
Luz de malla	60 micras
Frecuencia de vibración (m ³ /s)	0,70
Peso	120 kg

2.3 Análisis granulométricos

Los análisis granulométricos se realizaron con una criba eléctrica (Octagon 2000, Endecotts, London, R.U.) y tamices certificados (serie 2000 s, Endecotts, London, R.U.) con los que se determinaron las curvas de distribución de tamaños de las diferentes muestras.

El tamizado de las muestras se realizó *in situ* en el laboratorio de Canteras Industriales S.L mostrado en el equipo mostrado en la **Figura 2.7**.



Figura 2.7 Equipo Octagon 2000

Las características técnicas del equipo de tamizado son las que aparecen en la Tabla 2.4:

Tabla 2.4 Especificaciones del equipo Octagon 2000

Tipo	Especificación
Rango de trabajo	20 μm a 125 mm
Capacidad total del lote	3 kg
Número máximo de tamices	8 altura completa
Luces de malla	20, 50, 71, 100, 200, 315, 400, 500 μm y 1, 2, 3.15, 5-, and 10-mm de tamaño
Dimensiones (ancho x alto x fondo)	418 x 232 x 435 mm
Peso neto	50 kg
Normativa	AASHTO T 27

2.4 Microscopía

Microscopía óptica

Para estudiar la mineralogía de rocas en lámina delgada se utiliza un microscopio petrográfico con luz polarizada. En mineralogía óptica se estudia la interacción del campo eléctrico de la luz con el enlace químico de los átomos dentro de la estructura del mineral (Ferre, 1965; Manzaneda Cabala, 2010). Para ello, se utiliza luz polarizada que vibra en un sólo plano y su interacción depende no solo de la composición química del mineral sino también de la simetría de los cristales y su orientación cristalográfica. Para conseguir luz polarizada plana se necesitan materiales que reduzcan la intensidad de la luz excepto la que vibra en un plano, el de polarización.

Las partes en las que se divide un microscopio óptico petrográfico son (**Figura 2.8**):

- Lámpara o fuente de iluminación
- Condensador
- Diafragma de iris
- Platina giratoria con nonio
- Objetivos
- Lente de Bertrand
- Oculares con retículo
- Tornillo macrométrico y micrométrico
- Polarizador inferior (transmite luz polarizada en la dirección N-S)
- Polarizador superior (analizador, polariza en un plano perpendicular al inferior)

Capítulo 2: Materiales y Métodos

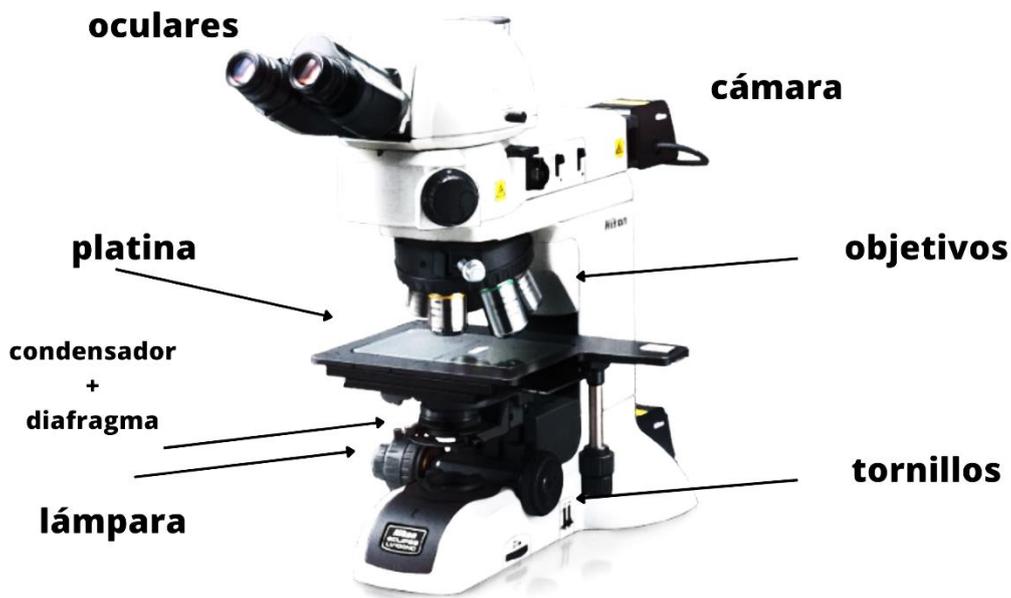


Figura 2.8 Descripción de las partes del microscopio óptico Nikon LZM 1000

Para el estudio de muestras minerales mediante microscopía óptica es necesaria la realización de láminas delgadas. De esta forma pueden determinarse propiedades cualitativas y cuantitativas (textura). Las propiedades que se pueden determinar con la luz polarizada son (Loaiza et al., 2014):

- Tamaño de grano
- Forma: que a su vez puede ser idioformo (forma geométrica clara), hipidioformo o alotriomorfo (bordes redondeados o irregulares)
- Hábito: es la tendencia a presentar caras dominantes, pudiendo ser el cristal equidimensional, prismático, tabular, laminar o acicular
- Relieve e índice de refracción: mediante la línea de Becke, formada por la refracción y reflexión de la luz en los bordes del grano, podemos determinar si el relieve es positivo o negativo con respecto al medio de referencia

Capítulo 2: Materiales y Métodos

- Color: resulta de la combinación de la reflexión, absorción y transmisión de la luz en una superficie
- Exfoliación: tendencia de los minerales a partirse en direcciones preferentes

Para este trabajo, se prepararon láminas delgadas del mineral de celestina doblemente pulidas (<30 μm) para su estudio mediante microscopía óptica. Se utilizó un microscopio LZM 1000 (Nikon, Tokio, Japón) con luz polarizada para obtener imágenes y microfotografías. Para la tinción del carbonato se utilizó un colorante de ferricianuro.

-Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La microscopía de barrido electrónico (o SEM, de sus iniciales en inglés Scanning Electron Microscopy) es una técnica que permite la obtención de imágenes de alta resolución que permiten ver detalles de la muestra a escala nanométrica. Esta técnica es ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas (Penagos, 2013) **Figura 2.9A.**

En los equipos SEM se genera un haz de electrones de alta energía y mediante un sistema de lentes magnéticas, se focaliza el haz en un punto que se hace incidir sobre la superficie de la muestra. Al incidir el haz se generan electrones secundarios como respuesta al impacto de los electrones en la superficie, que son detectados con un dispositivo que mide la corriente y la convierte en una señal digital que se interpreta como intensidad de color (**Figura 2.9B**). El equipo hace un barrido de la superficie de la muestra con el haz línea a línea para formar la imagen que se visualiza en una pantalla.

Capítulo 2: Materiales y Métodos

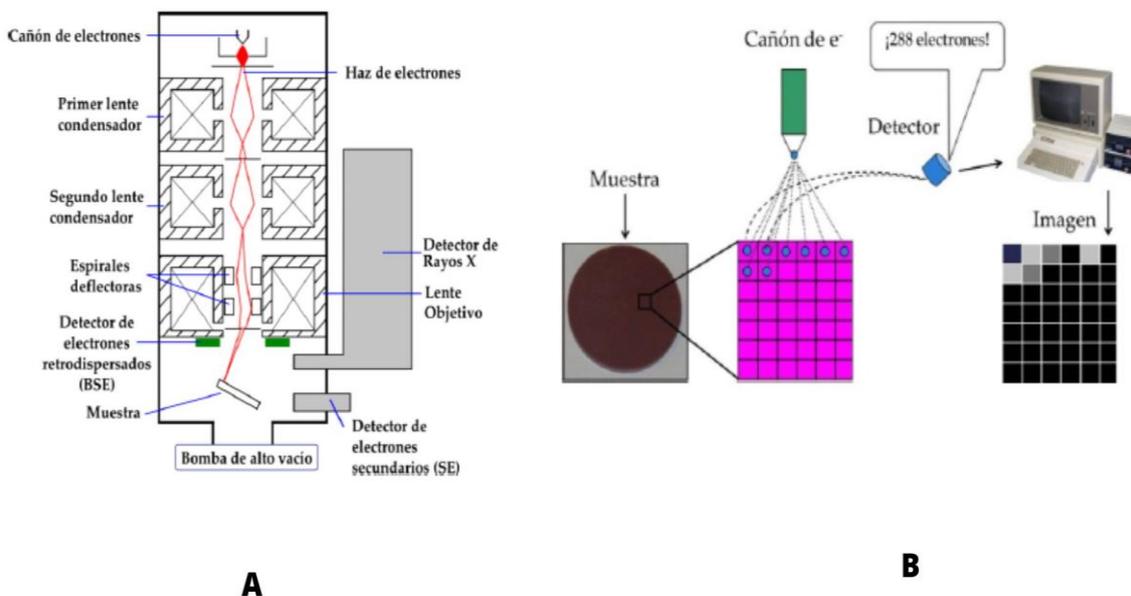


Figura 2.9 A) Funcionamiento de microscopio SEM B) Generación de señales tipo SEM

Las muestras minerales en polvo se analizaron con un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución Quanta 400 que tiene acoplado un detector de rayos X de dispersión de energía (EDX) para análisis elemental (**Figura 2.10**). Antes de la observación, las muestras se recubrieron con carbono (con un evaporador Hitachi UHS, Japón) y usando un voltaje de 10 KV.



Figura 2.10 Quanta 400 (TSS Microscopy, 2022)

Capítulo 2: Materiales y Métodos

-Microscopía óptica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía óptica de transmisión electrónica (TEM) permite la caracterización rápida, precisa y cuantitativa de nanomateriales a escala atómica. Para el análisis de nuestras muestras, se utilizó el equipo Talos F200X STEM de Thermo Scientific (**Figura 2.11**) que es un microscopio electrónico de transmisión de barrido que combina imágenes de TEM y STEM de alta resolución con detección de señal de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) equipado con detectores HAADF y EDX. Dichos detectores permiten la caracterización química de las muestras mediante la medida de mapas composicionales elementales.

El software Thermo Scientific Maps (habilitado por el software Thermo Scientific Velox) adquiere automáticamente una serie de imágenes a través de una muestra y las une para crear una gran imagen final. Puede obtener parámetros de nanopartículas como tamaño, área, perímetro, forma, factor, contactos, etc., de forma automatizada. A partir del software de automatización Align Genie puede realizarse la curva de aprendizaje de los operadores principiantes, reduce las tensiones en un entorno multiusuario y mejora el tiempo de obtención de datos para el operador experimentado (Thermo Fisher Scientific, 2023).



Figura 2.11 Equipo TALOS F200X (Fuente: Thermo Fisher Scientific, 2023)

2.5 Termogravimetría (TGA)

La técnica de análisis termogravimétrico se fundamenta en un grupo de procedimientos en los que se relaciona una propiedad física con la temperatura. Los métodos aplicados en este estudio, que proporcionan información química son:

- Termogravimetría (TGA)
- Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

En la TGA se registra de forma continuada la masa de la muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o el tiempo, mientras se aumenta linealmente la temperatura con el tiempo. En

Capítulo 2: Materiales y Métodos

representaciones denominadas termogramas, se representa la temperatura frente al % de peso cambiado (pérdida de masa por descomposición o ganancia de masa por procesos de oxidación (Rodríguez Fernández, 2011).

Para determinar la composición de las muestras minerales, se usa tanto la TGA como DSC. Se analizaron unos 30 mg del material utilizando un sistema de METTLER-TOLEDO (mod. TGA/DSC1; **Figura 2.12**). Para registrar las curvas TGA y DSC se utilizó una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en aire. Se aplicó un crisol de alúmina, con la misma cantidad de alúmina que la muestra a analizar. A partir de las curvas TGA, se determinó la pérdida de peso debida al contenido de agua (25-200 °C) y la pérdida de CO₂ durante la descomposición térmica de los carbonatos (600-900 °C; CaCO₃ → CO₂ + CaO).



Figura 2.12 Equipo METTLER-TOLEDO

2.6 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La técnica de fluorescencia de rayos (XRF) tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de muestras

Capítulo 2: Materiales y Métodos

sólidas. Puede medir los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc. El equipo tiene un tubo de rayos X con el que se generan rayos X policromáticos con los que se irradia la muestra y se excitan las emisiones de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra. Los rayos X del tubo inciden sobre la muestra y expulsan electrones de capas internas de los átomos (**Figuras 2.13 y 2.14**). Estas vacantes son ocupadas por electrones de capas más externas y la diferencia de energía se emite en forma de fotones de rayos X. Estas emisiones son características de cada elemento, y su intensidad es proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Universidad de Alicante, 2022) (**Figura 2.15**).

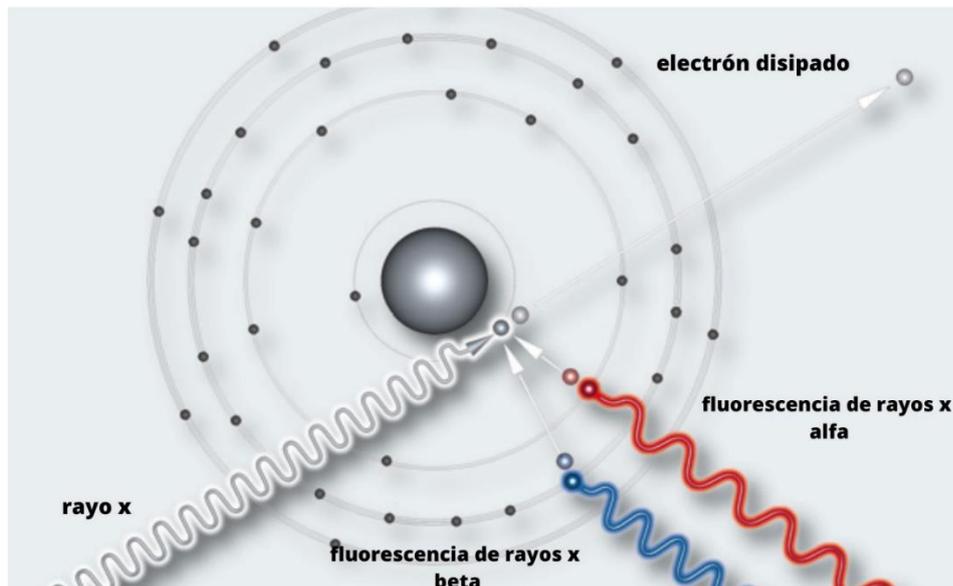


Figura 2.13 Esquema técnica XRF

Capítulo 2: Materiales y Métodos

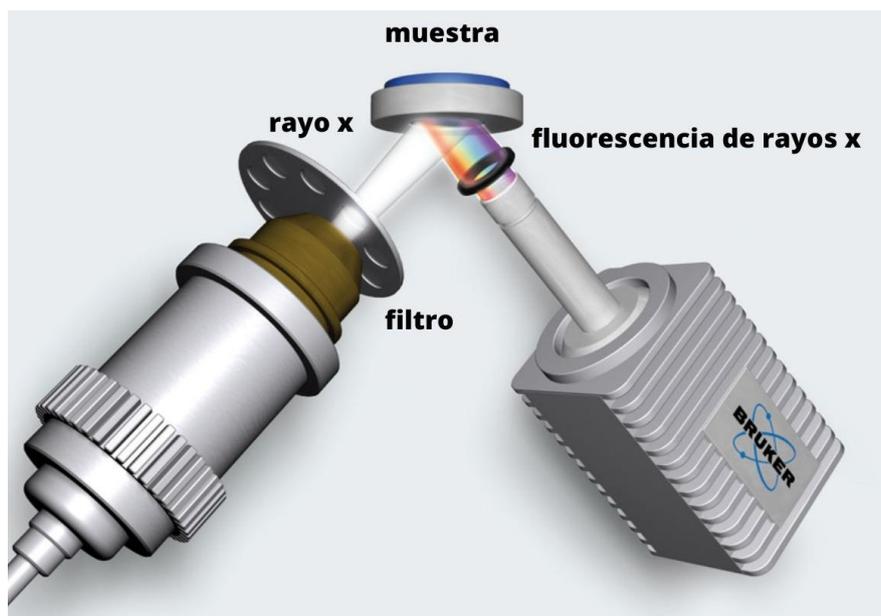


Figura 2.14 Haz de emisión XRF

El equipo de XRF usado en el análisis de las muestras descritas en el capítulo 2 es un espectrómetro de energía dispersiva S2 Ranger Bruker (Bruker-AXS, **Figura 2.15**) equipado con un tubo de rayos X con ánodo de Pd y un detector EDX con resolución <155 eV. El equipo, aplica 50 V de diferencia de potencial directamente a la muestra, lo que hace que no se necesiten accesorios o piezas móviles (como por ejemplo monocromadores), y permite que se exciten elementos con niveles de concentración muy bajos y se obtenga la máxima señal.



Figura 2.15 Equipo S2 Ranger (Fuente: <https://www.bruker.com/es.html>)

Capítulo 2: Materiales y Métodos

Por otra parte, este equipo usa la tecnología patentada XFlash en el detector, que aumenta la sensibilidad y la estabilidad al aumentar la tasa de recuento. El incremento de la tasa de recuento permite obtener resultados más fiables, de forma más rápida y con menos error. Cuenta, además, con un equipo de refrigeración que no requiere de nitrógeno líquido, y una cámara de muestra de pequeñas dimensiones que disminuye significativamente el recorrido del haz y facilita el vacío.

La cámara de muestra permite evacuar mediante una bomba de vacío el aire lo que permite analizar elementos más ligeros. Por otro lado, el analizador multicanal divide las diferentes energías y realiza recuentos para registrar el espectro. El sistema se calibra utilizando un disco de Cu y se comprueba la calidad de los análisis con un estándar BAXS-S2 de vidrio.

Para la preparación de la pastilla de XRF de la muestra (**Figura 2.16**), se debe de seleccionar mineral representativo que debe de secarse y homogenizarse, mediante molienda. Con estos preparativos previos, se consigue una pastilla de mineral compactado de superficie lisa. En los casos en los que se ha utilizado la técnica, se han preparado las pastillas con 8 gramos de mineral y 3,5 ml de Elvacite (aglomerante) y se aplica presión mediante una prensa hidráulica compactadora.



Figura 2.16 Preparación de la pastilla de mineral en polvo para la técnica XRF

Antes de realizar la medida, debe de estar recalibrado el equipo con el anillo de cobre para comprobar la calibración de energía del sistema. Esto asegura que la adquisición de datos se efectúa en las mejores condiciones.

Para medir la muestra, hay que evaluar de forma interactiva los resultados, acceder a las aplicaciones y programas de calibrado y verificación usando el SOFTWARE SPECTRA. También se utiliza la aplicación WIZARD del mismo software para configurar un método analítico. A partir de la selección de los estándares internos adecuados se configura el método de medida más adecuado para la muestra a medir.

Para que el método de medida sea fiable, es necesario el uso de estándares caracterizados previamente para poder definir el grupo de materiales presentes en las muestras, definir las superposiciones de picos, las correcciones matriciales y calcular los coeficientes de calibración.

2.7 Difracción de rayos X de polvo (DRX)

La difracción de rayos X de muestras en polvo se utiliza ampliamente en la industria (química, farmacéutica, metalúrgica, minera) para la caracterización de minerales y de materiales cristalinos en general. Asimismo, una vez identificada la fase mineral se conoce la composición química de la muestra (Betancourth G. et al., 2010).

La difracción de los rayos X de un material, se produce cuando hay una dispersión coherente originada por fotones incidentes contra los electrones ligados a los átomos. Estos átomos irradiados son capaces de irradiar en todas las direcciones, originando fenómenos de interferencia constructiva y destructiva. Cuando el material tiene una estructura ordenada y periódica, es cristalino, los rayos X son dispersados a ángulos específicos (difracción) definidos por la distancia entre planos cristalográficos. Esto es el resultado de interferencias constructivas de las ondas que producen los máximos de intensidad característicos de la difracción.

Las condiciones de difracción se explican de forma simple a partir de la ley de Bragg que se describe con la **Ecuación 2.1**:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \text{ [Ecuación 2.1]}$$

Siendo:

n = orden de la reflexión

θ =ángulo formado entre la superficie de la muestra y el haz incidente

λ = longitud de onda

Capítulo 2: Materiales y Métodos

El equipo usado para la realización de las medidas de difracción de rayos X ha sido en todos los casos el difractómetro Xpert Pro-X-ray powder diffractometer (Panalytical) (PANalytical Xpert Pro, 2022 a y b)

Este equipo de difracción en polvo es adecuado para el análisis de muestras cristalinas a temperatura ambiente y permite diferentes configuraciones (**Figura 2.17**):

- Geometría Bragg-Brentano
- Geometría de transmisión
- Geometría SAXS

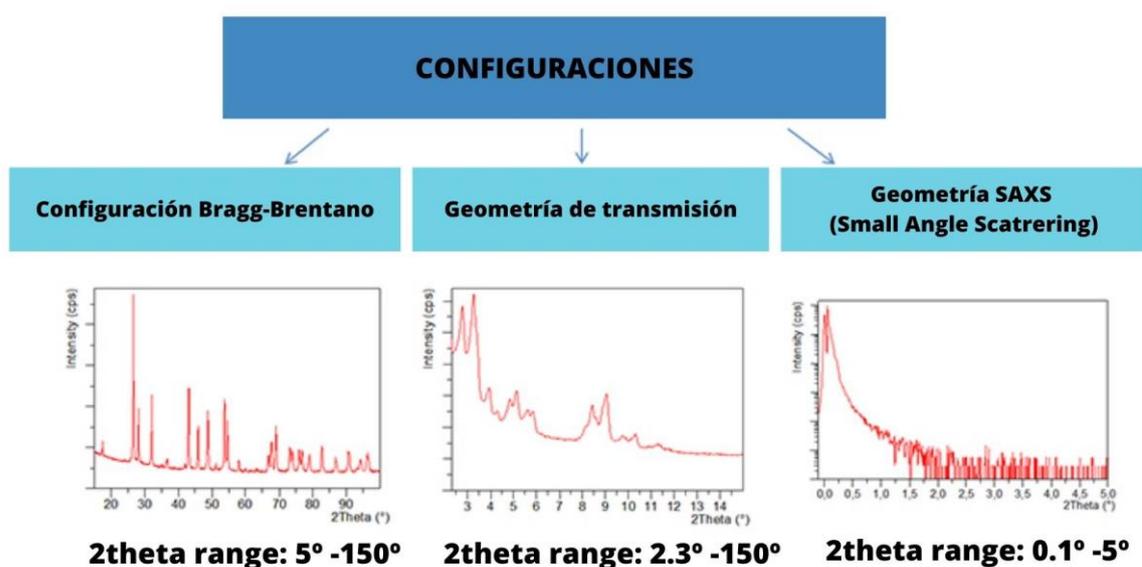


Figura 2.17 Configuraciones del equipo de difracción en polvo

Capítulo 2: Materiales y Métodos

La geometría más usual es la Bragg-Brentano que se realiza manteniendo la muestra horizontal y es específica para muestras grandes y pesadas. Mediante el cambiador automático de muestras pueden realizarse hasta 45 mediciones en modo programable.

El equipo empleado para llevar las medidas fue el Xpert Pro-X-ray de Panalitical (**Figura 2.18**), cuyas especificaciones técnicas son:

- Fuente de rayos X: Radiación de Cu K α (K α = 1.54187 Å)
- Radio del goniómetro: 240 mm
- Geometría: Bragg-Brentano (sistema θ - θ , goniómetro vertical)
- Rango de exploración de 2θ : 3°-150°
- Tamaño de paso mínimo-máximo: 0.001°-1.27 °
- Cambiador automático de muestras (15 muestras)
- Módulo Incident PreFIX: Soporte de rendija de divergencia fija
- Espejo de rayos X de enfoque para Cu K α
- Módulo PreFIX difractado: Detector lineal X'Celerator
- Software: X'pert Data Viewer

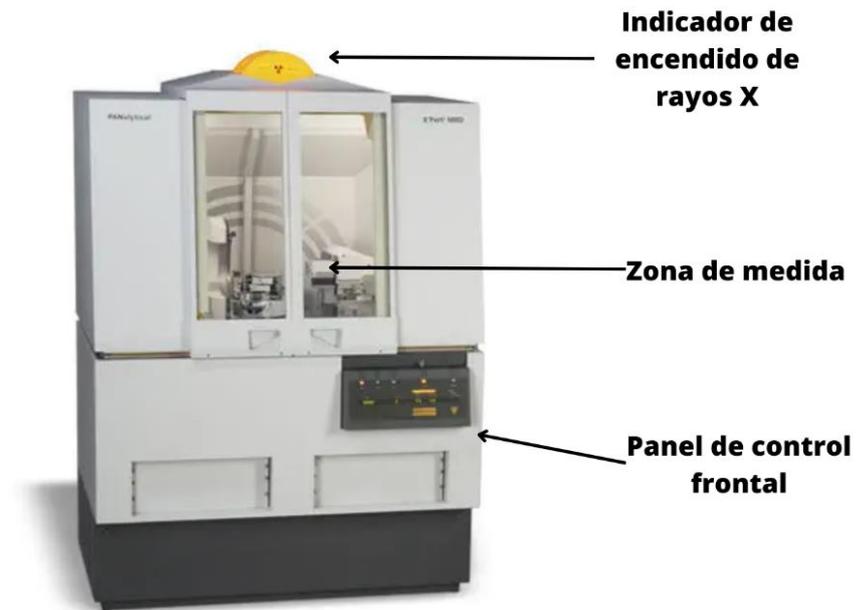


Figura 2.18 Equipo Xpert Pro-X-ray powder diffractometer (Fuente: Panalytical, 2022b)

La aplicación de este método ha sido útil para la identificación de las fases cristalinas en las muestras, así como la cuantificación de fases minerales y determinación de la estructura cristalina mediante refinamiento con el método de Rietveld usando el software TOPAS 5.0 (Bruker, Germany).

El tipo de refinamiento Rietveld emplea la técnica de mínimos cuadrados para obtener la mínima diferencia entre la difracción teórica y la experimental (Choquesillo Lazarte, 2023).

2.8 Estudios de estabilidad

La estabilidad de las suspensiones de medio se calcula siguiendo el procedimiento descrito por Bosman (Bosman, 2014):

Capítulo 2: Materiales y Métodos

- 1) En una probeta de 250 ml se preparan 250 ml de medio (agua y mineral pesado) a 3,00 kg/L.
- 2) A continuación, se mezcla bien el medio, evitando que se adhiera a las paredes del cilindro.
- 3) Se tomaron los datos de tiempo y altura de la columna de medio denso utilizando una regla y un cronómetro.
- 4) Debido a la rápida velocidad de decantación, se grabó un vídeo del proceso.

2.9 Planta de hidrociclones de laboratorio

Para simular el trabajo de la Planta Compacta de Hidrociclonado, se utilizó una planta de hidrociclones diseñada por la empresa Advanced Mineral Processing (AMP) a escala semi industrial.

Se compone de una bomba y 4 hidrociclones diferentes. Además, cuenta con manómetro y válvulas de muestreo para monitorizar la densidad del medio. Puede tomarse muestra en el flotado (overflow) y el hundido (underflow), pues son descargados en sumideros diferentes (**Figura 2.19**).

Las medidas de la planta son: 910 mm de ancho, 2725 mm de alto y 1635 mm de largo

Tanque de sumidero: la sección de tanque es rectangular y de acero inoxidable. El sumidero consta de dos partes para separar el overflow y el underflow. La estructura de soporte está fabricada con acero estructural S275JR.

Capítulo 2: Materiales y Métodos

Bomba: tiene una potencia de 7,5 kW (motor eléctrico 4P B3-IE3). La bomba permite modificar las condiciones de caudal y presión del sistema. El impulsor es de caucho moldeado, resistente a la fricción y la corrosión.

Hidrociclón: tiene un diámetro de 75 mm y un peso de 8 kg. El cuerpo está fabricado en poliuretano. El medio denso entra en el hidrociclón de forma tangencial. Además, dispone de toberas de alimentación y rebose.

Cuadro de control: consiste en un armario metálico con todo el equipamiento necesario para controlar los parámetros de trabajo. Se necesita corriente de 400 V y 50 Hz.

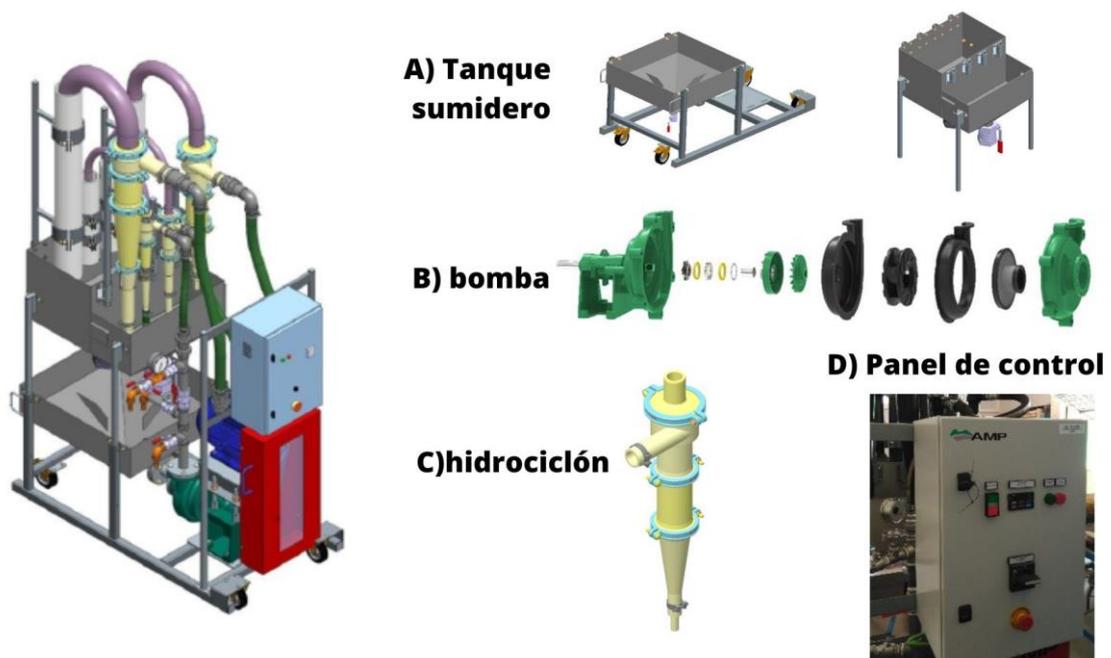


Figura 2.19 Partes de la planta piloto a escala laboratorio (Fuente: AMP)

2.10 Separación magnética

Al finalizar los ensayos de concentración por medios densos a escala laboratorio, se utilizó un separador magnético de barras Eriez Magnetics HWMG

Capítulo 2: Materiales y Métodos

10/10 (**Figura 2.20**) para retener el ferrosilicio que permanecía en el lodo de finos. Todas las partículas ferrosas como tornillos, tuercas y virutas pueden ser capturados y se mantiene de manera efectiva. Suelen estar fabricados con tubos de acero inoxidable SS304 o SS316.

Características:

- Material exterior: tubo de acero inoxidable
- Material interior: Imanes NdFeB (o ferrita) y separadores de hierro
- Diámetro: 20–50 mm, usualmente 25 mm
- Flujo de superficie más alto: 10000-12000 gauss



Figura 2.20 Equipo de separación magnética a escala laboratorio

Capítulo 2: Materiales y Métodos

2.11 Planta piloto de concentración por medios densos

Para la concentración del mineral por medios densos a escala semiindustrial, se utiliza una planta compacta de hidrociclonado Hydroset fabricada por Advanced Mineral Processing S.L. (AMP) con otros equipos auxiliares (**Figura 2.21**).

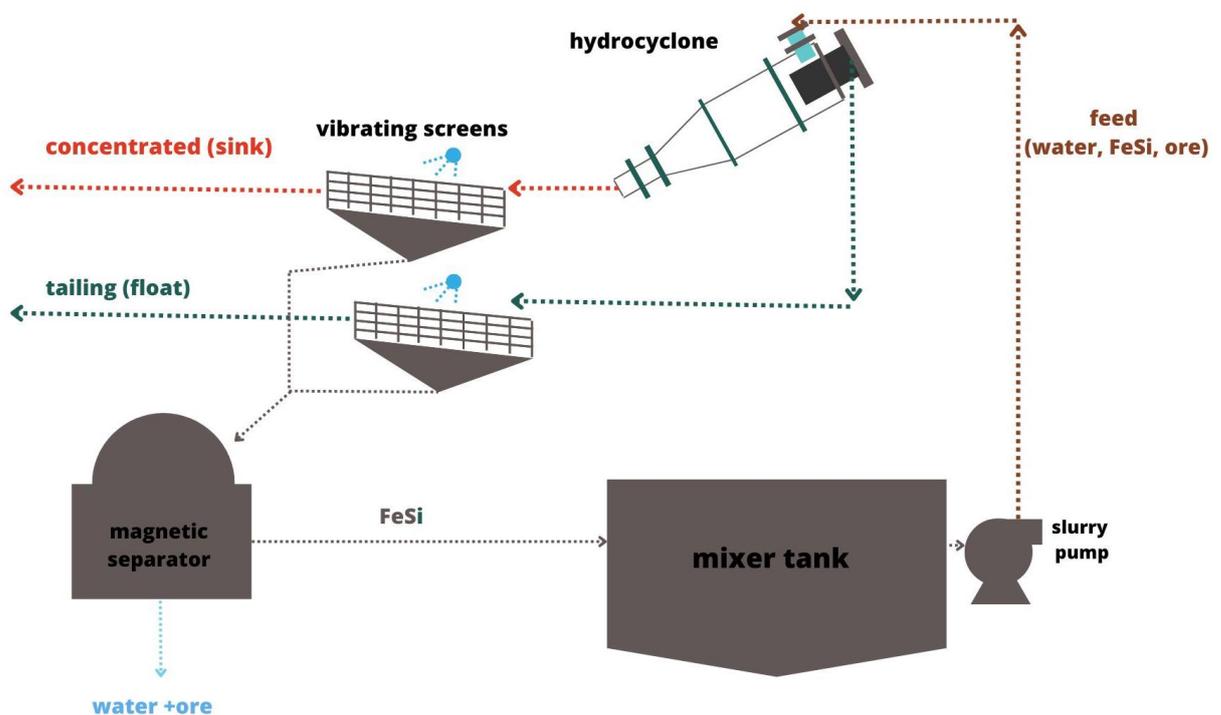


Figura 2.21 Esquema conjunto concentración escala semiindustrial. Fuente:AMP

Las plantas Hydroset constan de una bomba de lodos, hidrociclón y escurridor vibrante (**Figura 2.22**, **Figura 2.23**).

Capítulo 2: Materiales y Métodos

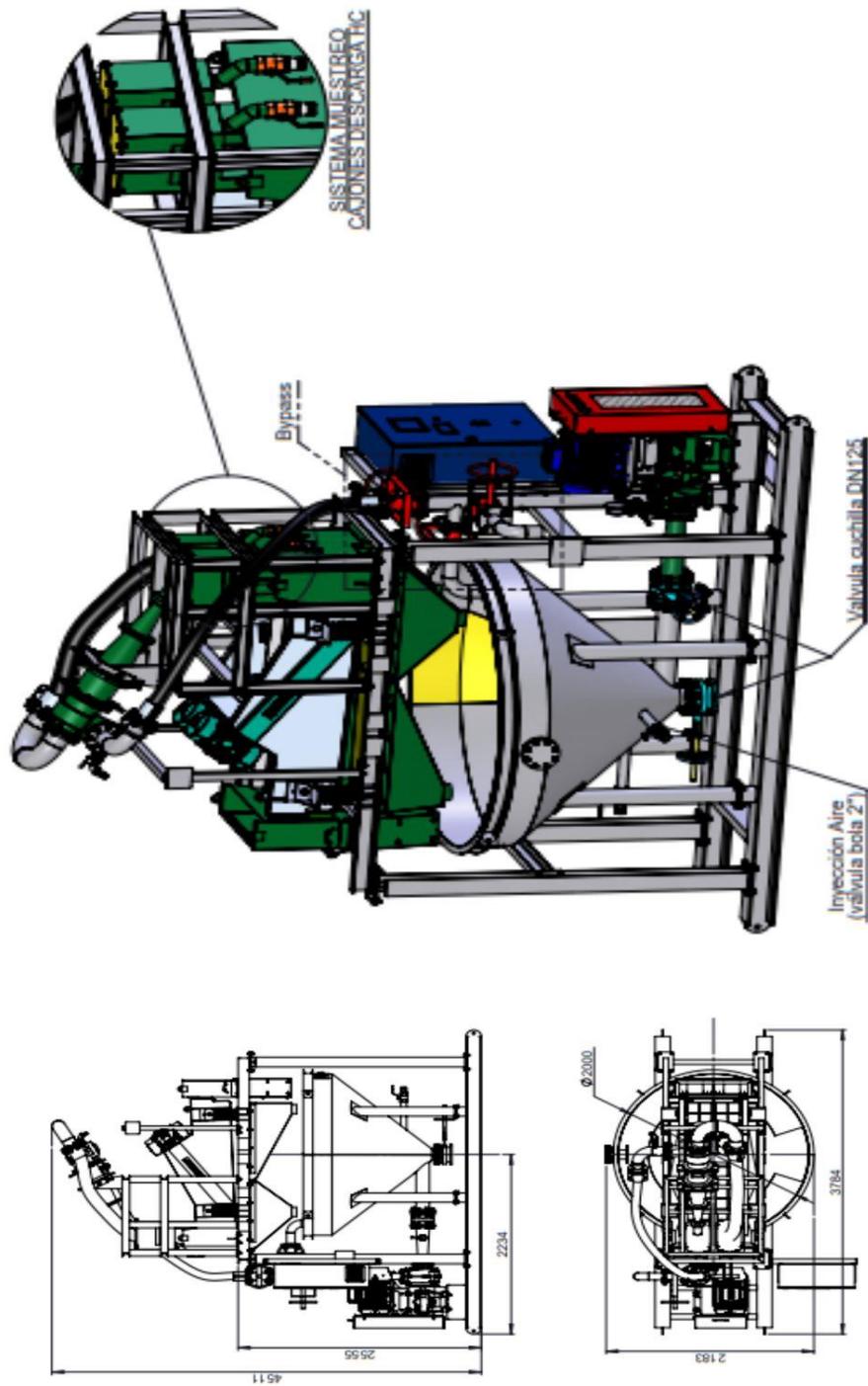


Figura 2.22 Planta compacta. Fuente:AMP



Figura 2.23 Planta compacta. Fuente:AMP

- Bomba de lodos: es una bomba horizontal (**Figura 2.24**) diseñada para el manejo de lodos de alta densidad, abrasivos y corrosivos. La bomba del tipo MGH está diseñada para lodos de baja abrasión y alta densidad, y es adecuada para el bombeo de sólidos grandes que contienen grava de carga elevada, barro y lodo. Su construcción es similar a otros tipos de bombas de lodos horizontales (**Figura 2.25**).

Capítulo 2: Materiales y Métodos

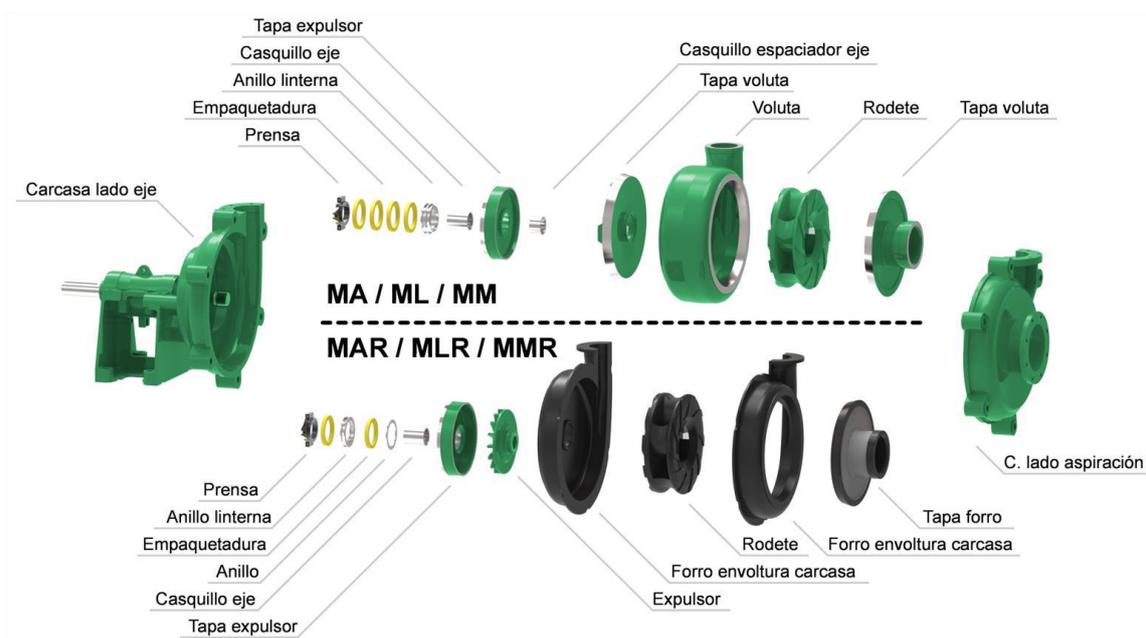


Figura 2.24 Despiece de bomba tipo MG (fuente : AMP)

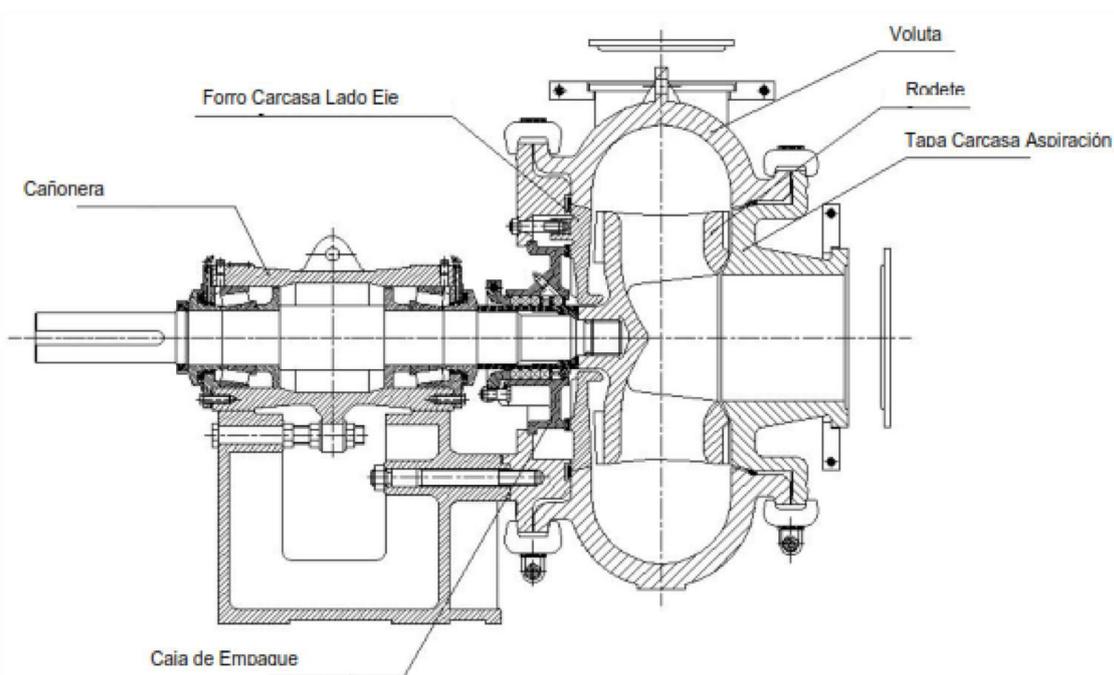


Figura 2.25 Bomba tipo MG (fuente : AMP)

Este tipo de bomba es de construcción de voluta simple (sin camisa). La

Capítulo 2: Materiales y Métodos

cubierta del cuerpo de la bomba y el impulsor es de una aleación resistente a la abrasión. El giro de la bomba es en sentido horario desde la dirección de accionamiento.

- Ecurridor vibrante: se trata de un escurridor del tipo Vibroflux (**Figura 2.26**), que son cribas de alta frecuencia y baja amplitud con inclinación ascendente hacia el extremo de descarga del producto. Su función es filtrar el mineral de ferrosilicio, aprovechando la diferencia de granulometría de ambos medios.

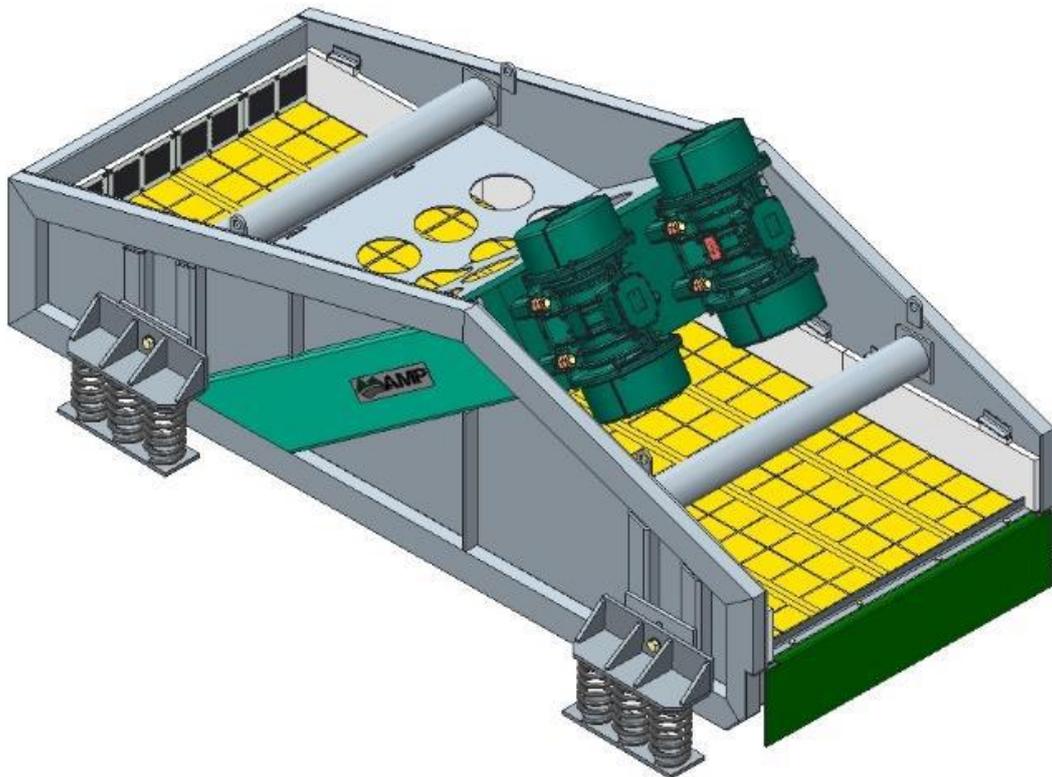


Figura 2.26 Ecurridor planta piloto (fuente : AMP)

La vibración producida en los motovibradores (**Figura 2.27**) permite el avance de las partículas sólidas de mineral de flotado y hundido del hidrociclón hacia el extremo de salida, mientras que el agua y el ferrosilicio se filtra a través de la cama de material.

Capítulo 2: Materiales y Métodos

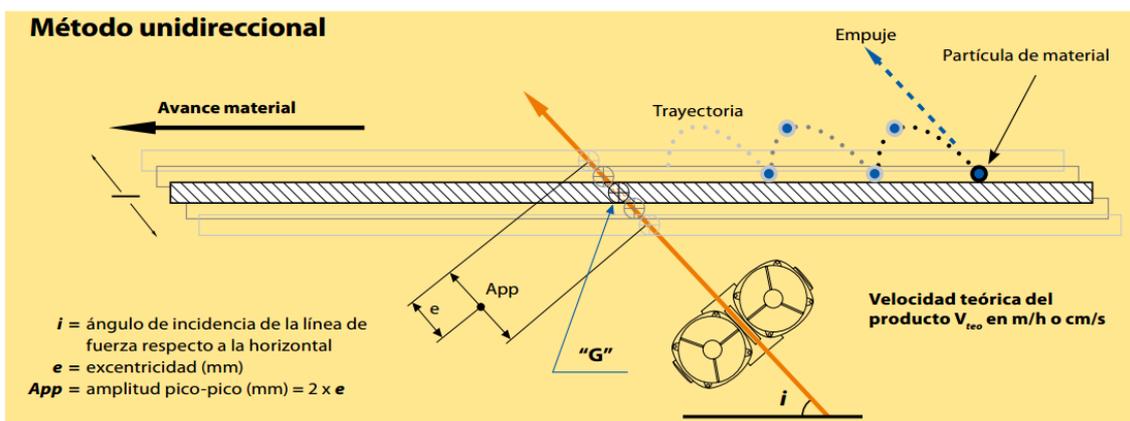
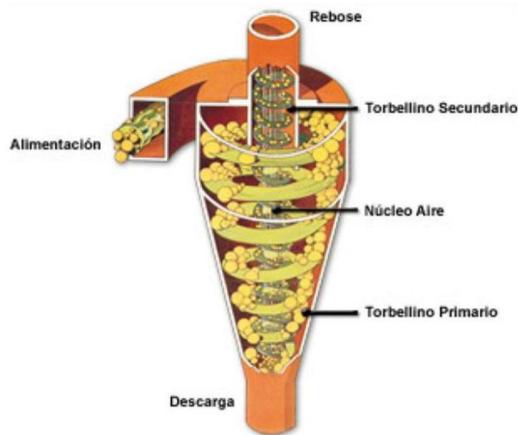


Figura 2.27 Vibración producida por motovibradores

Las dimensiones y características de este equipo se diseñan a partir del método del VSMA (Vibrating Screen Manufacturers Association) (Construction Industry Manufacturer Association, 1997).

- Hidrociclón: el fundamento del hidrociclón consiste en un torbellino primario que se forma a lo largo de su superficie interior (**Figura 2.28**). La alimentación entra en el hidrociclón tangencialmente en la parte superior y se generan fuerzas de tipo centrífugo que producen una concentración por densidades. De esta forma por la salida superior, que constituye el torbellino secundario (*vortex*) se recoge el flotado con la concentración de las fases menos densas. Por la salida inferior con el torbellino primario (*ápex*) se colecta el concentrado de las fases más densas a la del medio denso.



A



B

Figura 2.28 A) Esquema de funcionamiento de hidrociclón; B) Imagen hidrociclón real

La división entre partículas de ganga o mena se denomina punto de corte y se define por parámetros intrínsecos (configuración del hidrociclón, diámetro del hidrociclón, tipo de entrada tangencial, diámetro de la boquilla de rebose y descarga) y parámetros externos (caudal de alimentación, concentración de la pulpa, presión de alimentación, viscosidad de la pulpa y geometría de las partículas). De entre todos los parámetros debe encontrarse un buen balance entre el caudal de alimentación y la concentración de la pulpa.

Las características del hidrociclón a escala semiindustrial, aplicado en los ensayos de validación tiene las características que se muestran en la **Figura 2.29** y **Tabla 2.5**.

Capítulo 2: Materiales y Métodos

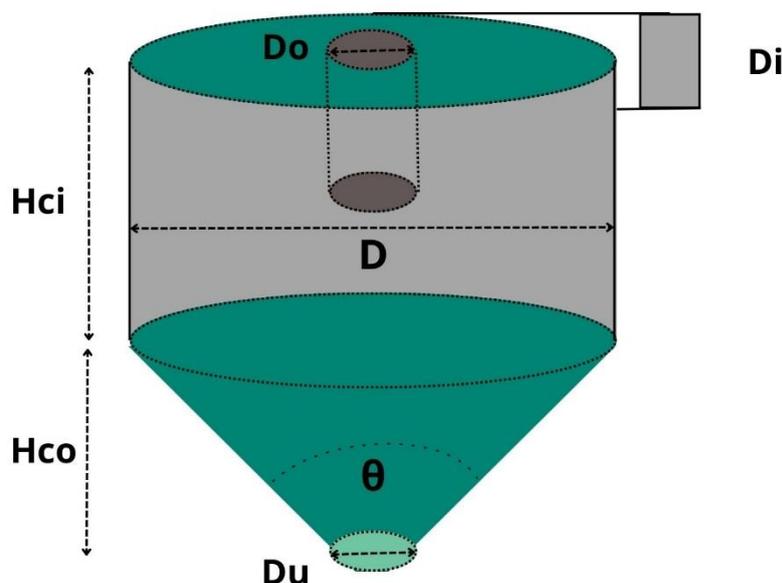


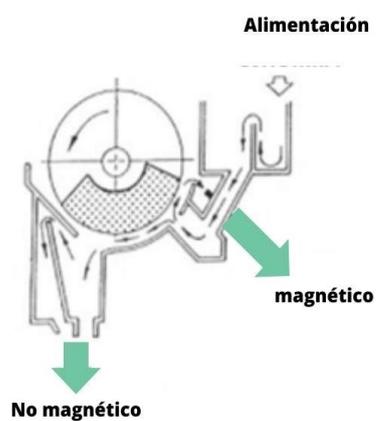
Figura 2.29 A) Esquema de las medidas del hidrociclón

Tabla 2.5 Resumen de los parámetros del hidrociclón de validación

Acrónimo	Parámetros	Ecuación o valor	Referencia
Q	Caudal	$Q = 0,00094 \cdot D_c^2 \cdot P^{0.5}$	Mular and Jull (1980)
D	Diámetro	250mm	
Di	Diámetro de alimentación	$Di = \sqrt{4 \frac{bh}{\mu}}$	(Sanchez, 1988)
Do	Diámetros de OVER (Vortex)	$\frac{D}{8} \leq Do \leq \frac{D}{5}$	(Tórres et al., 1998)
Du	Diámetro de UNDER (Apex)	$\frac{D}{10} \leq Du \leq \frac{D}{5}$	(Lodoño y Pérez, 1988)
Du/Do	Du/Do	$0,34 \leq \frac{Du}{Do} \leq 0,9$	Bradley Ecuation (Bustamante, 1989)
θ	Ángulo de la sección cónica	20°	Predefinido
Hci	Altura de la sección cilíndrica	200mm	Predefinido
Hco	Altura de la sección cónica	600mm	Predefinido

Capítulo 2: Materiales y Métodos

- Separador magnético a escala semi industrial: el separador magnético de tambor rotativo (**Figura 2.30**), se aplica en instalaciones de separación de medios densos para retener las partículas que conforman el medio que tienen propiedades magnéticas (normalmente FeSi y/o magnetita). De esta forma, se logra además recircular el agua, evitando pérdidas de mineral denso y mantener un circuito cerrado.



A



B

Figura 2.30 Equipo de separación magnética a escala semi industrial A) esquema de flujo magnéticos y no magnéticos B) equipo real

2.12 Ensayos sink float con politungsteno de sodio

El fundamento de esta técnica es básico y sencillo. Cuando se sumerge una fracción mineral en el líquido denso, flotará, se suspenderá o se hundirá. Debido a que la densidad del líquido es conocida, podremos conocer la densidad de las

Capítulo 2: Materiales y Métodos

fases hundidas o flotadas (Libretexts, 2022):

- Si el mineral flota, la densidad del mineral será inferior a la del medio
- Si el mineral se hunde, la densidad del mineral será superior a la del medio

El politungstato sódico separa los sólidos de forma ecológica, no tóxica, no inflamable reutilizable y reciclable, presentando ventajas frente a otros líquidos densos comúnmente usados como el bromoformo o el tetrabromoetano. Además, la densidad se puede ajustar con la adición y eliminación de agua (Pérez Mazarío et al., 1992).

Para los ensayos sink-float (**Figura 2.31**) (Lv et al., 2022), se utilizó politungstato de sodio (SP-1) mezclando con agua a unas densidades de 2,7-3,0-3,3 g/ml. La proporción de muestra nunca puede ser superior a 1:3, pues podría presentar problemas de saturación.

Una vez estabilizado el medio, colocada la muestra y finalizado el proceso de flotado-hundido, se recoge con el flotado con una espátula y el hundido con un tamiz. Cuando ya se han separado las dos fracciones, el líquido denso se filtra para reusar el compuesto.

Capítulo 2: Materiales y Métodos

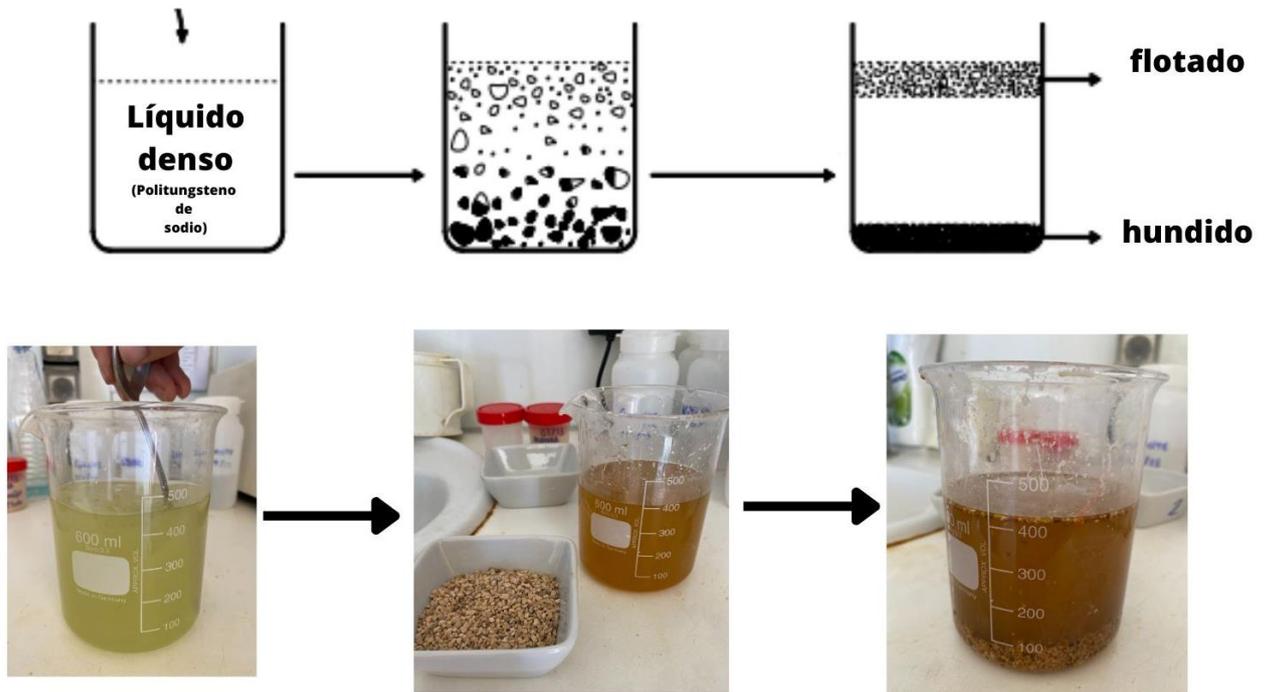


Figura 2.31 Realización de ensayos con politungstato de sodio

Los pasos para llevar a cabo el ensayo son:

- 1- Deben usarse equipos de protección individual adecuados (lentes, guantes, etc.).
- 2- Lavado de las muestras de minerales para evitar contaminar la solución densa.
- 3- Introducción de la muestra en el líquido denso. Debe de cubrirse totalmente la muestra y agitar el conjunto evitando la introducción de aire.
- 4- Obtención de las fracciones por decantación, embudo de separación o espátula y tamices.

CAPÍTULO 3: **Resultados y** **discusión**

CAPÍTULO 3: Resultados y discusión

En el presente capítulo se resumen los resultados más importantes que se han obtenido en esta Tesis. El capítulo se divide en tres apartados, correspondientes a tres publicaciones científicas realizadas durante el periodo de la Tesis. Se puede leer una descripción completa y en detalle en el ANEXO en el que se incluye las publicaciones en su formato original.

3.1 Caracterización química y mineralógica del mineral de celestina de Montevive

Para realizar la caracterización del mineral de Montevive, se tomaron muestras de 1000 kg cada una procedentes tanto de la cantera principal de la mina (E70, E80, E90) como de escombreras de rechazo (E69, E69), como ya se ha indicado en el apartado de Materiales y Métodos. Las escombreras de rechazo se generan a partir del tamizado manual o mediante equipos de cribado de mineral de media-alta ley, de forma que se selecciona un producto de alta ley, de salida directa al mercado. El resto del mineral de media ley se rechaza y queda acumulado en las colas de rechazo. Este mineral que no tiene salida directa al mercado, supone un pasivo ambiental y provoca problemas de espacio dentro de la mina.

Las muestras seleccionadas contenían un porcentaje de la fase de interés, celestina, en el rango de 60-92%.

La toma de muestra se realizó mediante cuarteos sucesivos (tomando 1/8 del volumen total de cada muestra en cada paso), pasando posteriormente un proceso primario de homogeneizado, hasta obtener una muestra representativa de 2 kg de mineral de cada muestra, que tenía un tamaño de partícula inferior

Capítulo 3: Discusión y resultados

a 10 mm en todos los casos.

De cada muestra se preparó una lámina delgada para su análisis mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El motivo de la aplicación de la técnica de la microscopía óptica era analizar la distribución de las fases minerales a escala milimétrica y micrométrica.

En las muestras en las que se aplica la técnica con luz polarizada cruzada se apreciaron agregados masivos de cristales prismáticos de celestina que estaban reemplazando la matriz de calcita.

La celestina macrocristalina se correspondía con un cemento de primera generación, que rellena cavidades dejadas por grietas de desecación o después de selenitas más grandes (de hasta algunos centímetros de tamaño) y/o prismas más pequeños (de algunos milímetros de tamaño) de cristales prismáticos o lenticulares de yeso. La lámina delgada de mineral E69 lavado mostró una matriz micritica de calcita masiva teñida de marron-negro, correspondiente a óxido e hidróxidos de hierro, así como microcristales de dolomita dispersos que presentan una porosidad significativa.

Mediante microscopía electrónica SEM, se analizó el mineral a mayor magnificación. En las muestras de ley media (E60) se observaron cristales de celestina con morfología prismática, tanto aislados como agregados y cristales agregados cementados y/o recubiertos por microcristales de calcita (5-10 micras de tamaño) con morfología romboédrica característica. Las formas características de caolinita se encontraban asociadas a la masa de calcita. Los

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

microcristales aislados de dolomita eran de tamaños inferiores a las 5 micras, mientras que los depósitos de minerales con contenido en óxidos e hidróxidos de hierro se hallaron en tamaños inferiores a 1 micra (no se observaron morfologías cristalinas).

Superponiendo a las imágenes SEM los mapas elementales medidos con espectroscopía de rayos X (EDX) se diferencian mejor las distintas fases cristalinas que tienen diferente composición elemental y que aparecen con diferentes colores. Se apreció, que algunos de los cristales de celestina contenían cierta cantidad de Ba distribuido en vetas que atravesaban los cristales de celestina.

Con microscopía TEM se estudió las mismas muestras minerales, pero a nanoescala para analizar el mineral en mayor detalle. Se observó que las partículas minerales de arcilla eran cristales laminares muy finos ricos en Si y Al que puede identificarse como caolinita. Estos cristales se aprecian incrustados en material gelatinoso de baja densidad rico en Al y Si. También se detectaron nanopartículas aisladas ricas en hierro que se identificaron como magnetita mediante difracción de electrones (SAED).

Los análisis de XRF se aplicaron para determinar la composición química de la muestra global y de cada una de las fracciones granulométricas de las muestras de la escombrera de rechazo. Los principales componentes químicos determinados fueron SrSO_4 , BaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , y Fe_2O_3 siendo el principal componente el SrSO_4 y la ganga predominante el CaCO_3 . Se observó un incremento gradual de la concentración de SrSO_4 con el tamaño de partícula, debido a que en estas fracciones la presencia de los componentes Fe_2O_3 , SiO_2 y

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

Al_2O_3 disminuye. Esto sugirió que la aplicación de la clasificación mineral y selección de partículas más gruesas ($> 5 \text{ mm}$), que suponen más del 45% del peso del mineral de partida, podría ser un método eficaz y de bajo coste de concentración del mineral. Además, mediante correlación de Pearson de los principales componentes químicos se apreció una correlación negativa entre el componente SrSO_4 y CaCO_3 (esto es congruente con los resultados obtenidos mediante microscopía, ya que la matriz de calcita (CaCO_3) está siendo sustituida por celestina (SrSO_4)). Por otro lado, SiO_2 y Al_2O_3 están fuerte y positivamente correlacionados ya que son los principales componentes químicos de los minerales arcillosos. También, los componentes anteriores se relacionan positivamente con el Fe_2O_3 , indicando que los óxidos e hidróxidos se asocian con las arcillas. Por otra parte, el MgCO_3 , que forma parte de la dolomita, también está altamente correlacionado con SiO_2 y Al_2O_3 y no correlacionado con CaCO_3 , lo que indica que la dolomita está asociada a las arcillas y no a la calcita.

Los resultados del análisis de DRX, aplicando el refinamiento Rietveld, muestran que las principales fases minerales presentes en el mineral de celestina son sulfatos (celestina), carbonatos (calcita, dolomita y estroncianita) y silicatos (cuarzo, caolinita, paragonita e illita). La celestina fue la principal fase mineral encontrada en las muestras. A pesar del resultado obtenido por XRF y EDX, no se encontró ningún otro mineral de sulfato (barita, yeso, o anhidrita) en las muestras. Esto indica que la concentración de Ba puede haberse incorporado como solución sólida. En ese sentido, se pudo comprobar que el Ba solo se asocia a la celestina en algunos cristales, de forma no homogénea, que contienen vetas ricas en bario, indicando que ocurre un proceso de ex-solución de la barita. Se encontró que la calcita era el principal mineral de los carbonatos

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

que aparece formando un agregado masivo de cristales micro-esparticos que han sido sustituidos en parte por celestina. También se encontró calcita de segunda generación, relleno de huecos de cristales de yeso y grietas de desecación. Las muestras contenían además otros carbonatos, dolomita y estrocionita, aunque este último en una concentración muy baja.

En cuanto a los silicatos detectados por DRX destaca el cuarzo, asociado con minerales arcillosos (caolinita, paragonita e illita) que se encuentran en sedimentos terrígenos debidos a la erosión de la cordillera de Sierra Nevada y transportados por los ríos de la Cuenca de Granada. Por último, no se detectó una cantidad significativa de óxidos o hidróxido de hierro mediante esta técnica (aunque si se detectaron mediante XRF y en los mapas EDX-SEM en los que aparecen minerales ricos en Fe o mediante TEM con el que se detectó magnetita). En la cuenca suelen aparecer cantidades significativas de hierro.

Al igual que se realizó con la técnica XRF, también con las principales fases detectadas mediante DRX se realizaron análisis de correlación, mostrándose de nuevo la fuerte correlación negativa entre la celestina y la calcita, a medida que la matriz de calcita micrítica es reemplazada por la celestina. También se apreció como la calcita se relaciona con las arcillas y no lo hace con la dolomita, demostrándose la no asociación entre estas dos fases minerales en la muestra. Por otro lado, la estroncionita y la dolomita, correlacionadas, muestran un origen común.

De todo ello, puede deducirse que la dolomita y otros minerales minoritarios podrían tener un origen microbiano mientras que la sustitución por celestina de la matriz carbonatada podría interpretarse como una reacción de sustitución

Capítulo 3: Discusión y resultados

por disolución mineral. Cuando una solución entra en contacto con minerales químicamente reactivos altamente solubles (es decir, calcita y yeso), comienzan a disolverse, liberando iones que inducen la precipitación de minerales menos solubles (apatita, celestina y barita). En la reacción de disolución-reemplazo se produce cierta generación de porosidad que facilita su progresión. En este caso, la alta porosidad de la matriz carbonatada debería haber facilitado el reemplazo. Otra relación interesante fue la correlación fuerte y positiva entre los óxidos de hierro y la concentración de cuarzo y minerales de arcilla. Esta asociación se confirmó por TEM mostrando magnetita con caolinita. La asociación de óxidos de hierro con minerales de arcilla (caolinita) sugiere un origen detrítico común.

En general, los resultados de XRF y DRX fueron coherentes, mostrando una alta correlación, aunque los datos de XRF subestiman la concentración de calcita, como además se confirmó por TGA. Además, el análisis XRD proporciona información complementaria y más detallada sobre diferentes fases minerales minoritarias.

Los resultados de este apartado se han publicado en Minerals (ANEXO: PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA INVESTIGACIÓN, página 203)



Article

Chemical and Mineralogical Characterization of Montevive Celestine Mineral

Noemi Ariza-Rodríguez ^{1,2}, Alejandro B. Rodríguez-Navarro ^{3,*}, Mónica Calero de Hocés ¹, Jose Manuel Martín ⁴ and Mario J. Muñoz-Batista ^{1,*}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, 18002 Granada, Spain

² Canteras Industriales S.L., 18110 Granada, Spain

³ Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002 Granada, Spain

⁴ Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Universidad de Granada, 18002 Granada, Spain

* Correspondence: anava@ugr.es (A.B.R.-N.); mariomunoz@ugr.es (M.J.M.-B.)

Abstract: The Montevive celestine mineral deposit, set in the Granada Basin in a marine evaporitic uppermost Tortonian–lowermost Messinian sequence, is the largest reserve in Europe of this economically important strontium ore. Currently, the mine has a large amount of tailings resulting from the rejection of a manual dry screening of high-grade celestine mineral. This visual and density screening was carried out in the early days of mining (1954–1973). Concentrating the celestine mineral and increasing the ore recovery rate would reduce mine operation costs and the generation of new tailings, reducing the impact on the environment. In order to define more adequate concentration methods, we have used complementary analytical techniques such as optical (OM) and scanning and transmission

Minerals 2022, 12(10), 1261; <https://doi.org/10.3390/min12101261>

Recibido: 29 julio 2022 /

Revisado: 29 septiembre 2022 /

Aceptado: 1 octubre 2022 /

Publicado: 5 octubre 2022

(Este artículo pertenece a la sección Mineral Exploration Methods and Applications)

Q2: Geology // Q2: Geotechnical Engineering and Engineering Geology

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

3.2 Optimización a escala de laboratorio de la concentración de mineral de rechazo de celestina mediante un sistema sostenible de hidrociclón de medios densos.

Una vez realizada la caracterización del mineral en el apartado anterior, se tomó una cantidad de aproximadamente 2000 kg del mineral de media ley (E69; 65-69% celestina) procedente de escombreras de rechazo de la mina de Montevive. Con este mineral se hicieron ensayos a escala laboratorio con un hidrociclón y diferentes medios densos. La necesidad de realizar estos ensayos a escala laboratorio se debe al alto precio de los medios densos, y las grandes cantidades que se necesitarían en el caso de hacer un estudio a mayor escala. Como primer paso, se realizó un acondicionamiento previo del mineral que consistió en una molienda y cribado en seco hasta conseguir un tamaño de partícula menor de 6 mm.

Posteriormente se llevó a cabo un deslamado (eliminación de fracciones más finas del mineral de partida) para retirar de la muestra las fracciones granulométricas inferiores a 61 micras, con objeto de estudiar el efecto de este acondicionamiento en el proceso de concentrado.

El medio denso típico utilizado en la separación por densidades mediante medios densos es el ferrosilicio (FeSi; 7,42 kg/L) y la magnetita (4,80 kg/L). Con ambos minerales naturales e inertes, se prepararon medios densos de suspensiones de estos minerales en agua con una densidad de alrededor de 3 kg/L, densidad intermedia entre la fase mineral de interés (celestina 4,96 kg/L) y la fase ganga prioritaria (calcita 2,7 kg/L). De esta forma las fases más pesadas que la densidad de la suspensión (celestina y estroncianita) se hundirán, apareciendo como producto del ápex del hidrociclón (Under) y las fases

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

minerales más livianas (cuarzo, calcita, dolomita y arcillas) aparecerán como producto flotado en el vortex (Over).

En este caso, se realizaron ensayos con suspensiones de tres tipos de FeSi con diferentes granulometrías Coarse Grade (CG, 32-40% < 45 μ m), Fine (F, 42-50% < 45 μ m), and Cyclone 40 (C40, 82-90% < 45 μ m) y con una mezcla 1/3 FeSi/Magnetita. El uso de magnetita como medio único resulto fallido debido a problemas reológicos que hicieron inviable el proceso de concentración, debido al elevado porcentaje en sólidos necesarios para establecer la densidad en 3 kg/L. Cabe destacar, que el precio del FeSi aumenta al disminuir el tamaño de partícula y que el precio del FeSi es aproximadamente el triple del de la magnetita.

Se calcularon de forma teórica las cantidades de agua, medio denso y mineral necesarios para conformar una suspensión o pulpa de 3 kg/L.

Se utilizó una planta de medios densos a escala de laboratorio de la empresa Advanced Minerals Processing (AMP). Dicha planta consistía en un tanque de mezcla de 160 L, una bomba con un controlador de frecuencia, un hidrociclón de 75 mm y un manómetro. La densidad de la pulpa se controló mediante una balanza que aportaba una lectura directa de la densidad en cada momento.

Se realizaron un total de 4 ensayos con cada uno de los medios propuestos y otros 4 con los mismos medios, pero con el mineral deslamado. Una vez realizado el proceso de concentración, se tomaron muestras de OVER y UNDER de cada ensayo. Para estudiar el efecto de la granulometría en el proceso de concentrado, se dividió cada muestra de OVER y UNDER por encima y debajo de 250 μ m (OL, OVER, con partículas inferiores de 250 μ m; OH, OVER, con

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

partículas superiores a 250 μm ; UL, UNDER con partículas menores de 250 μm ; UH; UNDER, con partículas mayores de 250 μm UH). Por tanto, de cada ensayo se obtuvieron 4 muestras que fueron analizadas mediante DRX.

Por otra parte, se estudió la estabilidad y la viscosidad de cada medio denso para comprender mejor el comportamiento de estos en el hidrociclón ya que idealmente el medio denso debe de tener una baja viscosidad y alta estabilidad. En cuanto a la estabilidad, los ensayos mostraron como la estabilidad decrecía al aumentar el tamaño de partícula. Además, la adición de magnetita al medio hizo que aumentara la estabilidad. Respecto a la viscosidad, se mostró un carácter más pseudoplástico en el FeSi tipo Fine. Además, comparando este medio denso, con el mismo medio al que se le añade magnetita, puede apreciarse un incremento en la viscosidad, debido probablemente a la introducción de partículas irregulares y un aumento en el volumen de sólidos.

Los resultados del estudio de viscosidad evidencian la dificultad de medir la viscosidad en este tipo de suspensiones debido a su rápida sedimentación. Además, los medios muestran comportamientos cercanos a fluidos pseudoplásticos, dependiendo la viscosidad y estabilidad de la composición de los minerales, tamaño de las partículas y forma de estas. Los mejores valores de estabilidad se consiguen con medios densos de granulometría inferior. Por otra parte, se observa que la adición de magnetita, aumenta la estabilidad de las suspensiones medio-agua.

Durante los ensayos llevados a cabo, en primer lugar, se presentó una diferencia entre las masas de medio denso calculadas teóricamente y las masas de medio denso que fueron necesarias para alcanzar la densidad de 3 kg/L.

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

La cantidad de masa total obtenida en la corriente de UNDER (en concreto en la corriente UH, con partículas >250 micras) fue superior cuando se empleaban los medios CG, F, FM y cuando el mismo medio FM había pasado el proceso de deslamado. Además, como era de esperar, el deslamado reduce la cantidad de corriente OL (OVER, <250 μm).

Seguidamente se analizaron por DRX cada una de las muestras de las diferentes corrientes del hidrociclón. A partir de estos datos se definió el tipo de medio denso que producía un aumento de la concentración de la fase de interés celestina y de qué corriente era cada producto. Evidentemente, la corriente en la que se producía un mayor incremento de concentración de celestina es la corriente UNDER (apreciándose por el incremento significativo de la intensidad de los picos de la celestina en los patrones de difracción). En particular se obtuvieron los mejores resultados para tamaños de partícula superiores a 250 μm , independientemente del medio usado aunque los mejores resultados se obtuvieron con el medio denso C40 (FeSi de más baja granulometría). En la corriente de UNDER también aparece una cantidad baja de calcita asociados a la celestina, aunque, debido a la baja granulometría que presenta esta fase, aparecen mayoritariamente en la corriente UL.

Cuando se tuvo en cuenta la distribución de fases minerales presentes en cada corriente OL, OH, UL, UH, para cada una de las suspensiones estudiadas, se demuestra la eficacia del proceso de separación, y que las partículas de celestina se concentran en la corriente de Under, específicamente en la tiene mayores tamaños de partícula. Este resultado es más evidente en el caso de la suspensión de CG y menos en el caso de la suspensión de C40. Si se comparan estos resultados con los del mineral deslamada, los resultados solo mejoran en

la corriente OVER.

Cuando se tuvo en cuenta solo el aumento de la concentración de mineral de celestina en cada corriente de salida, con respecto a la concentración de alimentación (aumento de ley), sin tener en cuenta las masas obtenidas en cada corriente, se obtuvieron los mejores resultados con la suspensión de C40 con el mineral sin tratar o deslamado, y también con la suspensión de FM con el mineral sin deslamar. Estas suspensiones tienen viscosidades similares (entre ellas y también a la del CG), aunque el medio C40 es más estable.

En cuanto a la masa de celestina total recuperada en cada corriente, nuevamente la mayor cantidad se obtiene en la corriente UH, mostrando resultados más evidentes en los medios CG, F (con el mineral deslamado) y FM (con el mineral deslamado o sin deslamar). La adición de magnetita en cantidades inferiores al 33% respecto al FeSi dio buenos resultados de recuperación de masa de celestina, cuando el mineral estaba deslamado, debido probablemente al aumento de estabilidad.

Por tanto, si se tiene en cuenta la recuperación de masa de celestina en las corrientes, no se obtuvieron buenos resultados para el C40 y si para los medios densos con mayores granulometrías. Esto podría deberse a que para medios con alta densidad ($> 1,50$ kg/L), el efecto de la viscosidad se vuelve dominante y es beneficioso en este rango de densidades utilizar medios gruesos para mejorar la eficiencia de la separación.

Los resultados de este capítulo han sido publicados en Applied Science (ANEXO. PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA INVESTIGACIÓN, página 227)

Open Access Article

Laboratory-Scale Optimization of Celestine Concentration Using a Hydrocyclone System

by  Noemi Ariza-Rodríguez 1,2,3,*  Alejandro B. Rodríguez-Navarro 2 
 Mónica Calero de Hoces 1,*  and  Mario J. Muñoz-Batista 1 

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, Avda. Fuentenueva, 18071 Granada, Spain

² Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Sciences, University of Granada, Avda. Fuentenueva, 18071 Granada, Spain

³ Canteras Industriales S.L., 18110 Granada, Spain

* Authors to whom correspondence should be addressed.

Appl. Sci. 2023, 13(18), 10206; <https://doi.org/10.3390/app131810206>

Recibido: 7 agosto 2023

Revisado: 7 septiembre 2023

Aceptado: 8 septiembre 2023

Publicado: 11 septiembre 2023

(Este artículo pertenece a la sección Environmental Sciences)

Q1 (General Engineering)

Q2 (Engineering, Multidisciplinary)

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

3.3 Validación a escala industrial de la concentración de un mineral de celestina de ley media mediante ciclón de medio denso.

Una vez que el comportamiento de los medios densos estaba estudiado y optimizado, se pasó a la etapa validación del medio denso a escala industrial, así como la optimización del resto de parámetros del hidrociclón (presión de entrada, inclinación y densidad de la pulpa dentro del hidrociclón).

Se tomó una muestra de mineral E69, que se deslamó previamente en el lavadero de Canteras Industriales S.L. para eliminar los finos por debajo de 1mm. Así, la granulometría del mineral para realizar los ensayos tenía una distribución de partículas comprendida entre 1mm-6mm.

Con 15 kg se realizaron ensayos de flotado-hundido (“float-sink”) con el objeto de determinar la distribución de fases minerales en cada tamaño granulométrico. En concreto esta muestra tenía una concentración de celestina de 60,08 % de Sr obtenido por XRF, que se correspondía con un 83,33 % de celestina y 9,79 % de calcita medidos por DRX.

Los ensayos float-sink se realizaron simulando un medio denso de densidades comprendidas entre 2,7-2,9 kg/L mediante la disolución de politungstato de sodio en agua (SPT) (TC-Tungsten Compounds, 2020). En primer lugar, para poder realizar una comparación de la concentración de las fases minerales de alimentación antes y después del proceso de concentración, se analizaron las diferentes fracciones granulométricas de la muestra bruta (>5mm; -5 cm+3,15 cm; -3,15 cm+2 cm; -2 cm+1cm;) mediante DRX. Las muestras se secaron, molieron (< 100 μ m) y se analizaron. Las fases minerales detectadas fueron celestina, estroncianita, cuarzo, dolomita, calcita e illita. En

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

las muestras anteriores a la concentración se observó que las fracciones superiores a 1 mm contienen una concentración de celestina superior al 80 % en masa, y que la fracción con un contenido en masa superior en celestina fue la fracción > 5 mm con una concentración de celestina de 84,10 % medidos en DRX. Una vez realizado el proceso de concentración, se analizaron nuevamente las muestras obtenidas de flotado y hundido y se evaluaron los resultados mediante tres parámetros E (enriquecimiento), R (tasa de descarte) y ϵ (recuperación). Para la densidad de 2,7 kg/L el enriquecimiento fue bajo ($E=1,023 \rightarrow 2,3 \%$) y para densidad 2,8 kg/L el enriquecimiento es del 9,2 % y se aprecia una mayor recuperación. A la densidad de 2,9 kg/L el enriquecimiento obtenido es menor que en el caso de la densidad de 2,8 kg/L ($E= 1,061$; 6,1 %)

Para validar los resultados del apartado 3.2, se aplicó el mineral denso de ferrosilicio C40 a un hidrociclón de 250 mm de diámetro interno, con una muestra de 10,5 toneladas mineral de celestina, que en este caso tenía una concentración de celestina de 54,75 % de Sr obtenido por XRF, que se correspondía con un 77,23 % de celestina y 12,89 % de calcita medidos por DRX. Se tomaron muestras de las corrientes de OVER (flotado, estéril) y UNDER (hundido, concentrado) para ser analizadas por XRF y DRX.

Se evaluó el comportamiento del hidrociclón a través de la realización de una serie de experimentos diseñados según el modelo estadístico de Box-Behnken para obtener una superficie de respuesta. Se analizó como variable respuesta a maximizar, la concentración elemental de Sr y la concentración de la fase de celestina, teniendo como parámetros de diseño la presión de entrada al hidrociclón (0,8-1,2 bar), la densidad en el interior del hidrociclón (2,7-2,9 kg/L)

Capítulo 3: Discusión y resultados

y la inclinación del hidrociclón (15° - 25° desde la horizontal).

Con los resultados de XRF y DRX de las corrientes de UNDER, se calculó la ecuación de regresión en la que se relaciona la concentración Sr y de celestina en la corriente UNDER, con los parámetros de diseño. Según la técnica analítica de XRF que aporta resultados sobre la concentración elemental de Sr se obtuvo la **Ecuación 3.1**, mientras que según la técnica analítica de DRX que aporta resultados sobre la concentración de celestina puede obtuvo la **Ecuación 3.2**.

$$Sr = 821,14 - 277,83 \times \text{densidad} - 0,15 \times \text{inclinación} + 3,08 \times \text{presión} \quad \text{[Ecuación 3. 1]}$$

$$[\text{Celestina}] = 1125,0 - 383,46 \times \text{densidad} + 0,14 \times \text{inclinación} + 5,52 \times \text{presión} \quad \text{[Ecuación 3.2]}$$

$$D_{\text{hidrociclón}} = 1,15 D_{\text{tanque}} + 0,45 \quad R^2 = 0,96 \quad \text{[Ecuación 3.3]}$$

Posteriormente, se estudiaron los efectos de los diferentes parámetros en el comportamiento del proceso de separación. Así, para determinar la densidad de la pulpa en el interior del hidrociclón y su relación con la densidad de la pulpa en el tanque, se tomaron valores del medio denso (agua y ferrosilicio) en tomas de muestra en el ápex (UNDER) y el vortex (OVER) del hidrociclón, hasta obtener una ecuación que relaciona la densidad de la pulpa (D_{tanque}) en el tanque con la densidad de la pulpa en el interior de hidrociclón (**Ecuación 3.3**). Los mejores resultados se obtuvieron a la densidad de 2,8 kg/L teniendo en cuenta la imposibilidad de realizar los ensayos de validación en el hidrociclón a una

Capítulo 3: Discusión y resultados

densidad de 2,9 kg/L, debido al paro accidental de la bomba, por la alta concentración de sólidos en la corriente de entrada. Este resultado es lógico teniendo en cuenta la diferencia de densidades que presenta la mena predominante (celestina, 3,96 kg/L) y la ganga mayoritaria (calcita 2,7 kg/L), pues el medio a una densidad de 2,8 kg/L provoca una mejor separación que el medio a 2,7 kg/L debido a que la diferencia de densidades entre el medio y la ganga es más amplio.

En cuanto al factor inclinación, en este caso, se pone de manifiesto que, una menor inclinación medida desde la horizontal, facilita la aparición en el corriente de UNDER (hundido) de fases más densas

La presión de entrada tiene un papel importante en el proceso de concentración ya que, si la fuerza derivada del gradiente de presión es mayor que la fuerza centrífuga, la partícula flotará, siendo producto del vórtex. En el caso contrario, la partícula será producto del ápex (Wang et al., 2009). En las pruebas realizadas con una presión de entrada de 0,8 bar se observa un bajo enriquecimiento de la corriente inferior en $[Sr]/[celestina]$, mientras que las altas presiones de 1,2 bar tampoco dieron los mejores resultados de concentración.

La superficie de respuesta aplicada al hidrociclón de diámetro de 250 mm (**Figura 2.27** y **Tabla 2.5**) al mineral de baja-media ley (E69; 70-80% celestina) según el modelo Behnken, muestra un óptimo de funcionamiento para los valores de los parámetros de diseño (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1 Factores óptimos

Capítulo 3: *Discusión y resultados*

Factor	Óptimo (XRF)	Óptimo (DRX)
Densidad	2,76	2,76
Inclinación	18,27	20,76
Presión	1,05	1,048
[Sr]/[Celestine]	68,35	94,39

Los resultados de este apartado se han enviado a la revista Minerals

(ANEXO: PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA INVESTIGACIÓN, página 259)

Q2: Geology// Q2: Geotechnical Engineering and Engineering Geology

Enviado: 11 de enero de 2024

CONCLUSIONES

Conclusiones



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

CONCLUSIONES

El objetivo de la Tesis era el diseño de un proceso secundario de concentración de celestina del depósito de Montevive, donde actualmente se aplican solo métodos primarios de tratamiento de mineral (molienda, cribado y deslamado).

En primer lugar, se realizó una caracterización del mineral para posteriormente hacer la propuesta de métodos de concentración óptimos.

Una vez, centrado el trabajo en la separación por medios densos se realiza la optimización del medio denso a escala de laboratorio, validándose los resultados obtenidos a escala industrial. Además, se estudiaron otros parámetros que influyen en el proceso como la presión de entrada al hidrociclón, la densidad de la pulpa y la inclinación del hidrociclón.

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la Tesis han sido las siguientes:

- El mineral de celestina Montevive está formado por cristales prismáticos de celestina que sustituyen a una matriz de microcalcita. Otros minerales minoritarios que aparecen en las muestras son la estroncianita, la dolomita, el cuarzo y arcillas (caolinita, paragonita e illita). También hay cierta cantidad de óxidos de hierro e hidróxidos (principalmente magnetita) asociados a las arcillas.
- Se utilizaron técnicas analíticas complementarias (XRF, DRX, SEM-EDX, TEM-EDX, y TGA), que proporcionaron información detallada sobre las asociaciones minerales y su origen.
- El análisis cuantitativo Rietveld proporcionó información más detallada sobre diferentes fases minerales minoritarias (estroncianita, dolomita y

arcillas) y sus asociaciones químicas, que no era posible obtener únicamente a partir de los datos de XRF o EDX.

- Los análisis TEM confirman la presencia de minerales arcillosos específicos (caolinita) y de nanopartículas de magnetita a las arcillas.
- La combinación de diferentes técnicas también nos permitió validar los resultados obtenidos con otras técnicas (TGA y DRX para minerales carbonatos). Estos datos muestran que el análisis cuantitativo XRD Rietveld proporciona una mejor estimación de las fases minoritarias.
- Se demostró que el mineral de celestina de grado bajo a medio (alrededor del 60% de celestina), que actualmente no es rentable y se acumula en vertederos y escombreras, puede concentrarse mediante un método de bajo coste y respetuoso con el medio ambiente basado en la molienda y la separación por tamaños.
- Las fracciones más gruesas (>5 mm) tienen una mayor concentración de celestina (hasta un 12 por ciento unidades más) debido a la pérdida selectiva de calcita y otros minerales (cuarzo, arcillas y óxidos de hierro).
- Carece de sentido aplicar procesos de preconcentración a los minerales de alto grado (alrededor del 90% de celestina), ya que no se produce un aumento adicional de la concentración de celestina y se pierde material.
- Se mostró que, aplicar métodos sencillos y simples de separación, como la concentración por medios densos (DMS) puede ayudar en la explotación y enriquecimiento de yacimientos minerales, reduciendo el coste económico de extracción y minimizando la generación de residuos que impacten negativamente en el medio ambiente.
- En una planta piloto a escala laboratorio, se probó la influencia de parámetros de operación relevantes como el acondicionamiento del

mineral de celestina (sin deslamar y deslamado), el tipo de medio denso (ferrosilicio Course Grade: CG, 32-40% < 45 μm ; ferrosilicio Fine: F, 42-50% < 45 μm ; ferrosilicio C40: Cyclone 40, 82-90% < 45 μm ; y una mezcla 1/3 de magnetita y ferrosilicio: FM) y la presión de alimentación para ser validados en el mismo proceso a escala industrial

- En el caso de los medios de ferrosilicio (GG, F, C40), la estabilidad de la suspensión aumenta a medida que disminuye el tamaño del grano. La adición de magnetita aumenta la estabilidad de la suspensión (FM) (a pesar de que la magnetita tiene un tamaño de partícula mayor que el ferrosilicio) debido a su forma no esférica. Por otra parte, las propiedades reológicas y de estabilidad de los medios densos son muy variables y deben controlarse regularmente durante el proceso de separación.
- Los mejores resultados de los experimentos de concentración de mineral de celestina se obtuvieron en la corriente inferior para la fracción gruesa del mineral (> 250 μm). Si sólo se considera la corriente inferior de salida (UNDER), y las fracciones de tamaño grueso (UH) y pequeño (UL), los mejores resultados (mayor masa de celestina recuperada) se obtuvieron utilizando el mineral bruto (sin deslamar) y los medios CG, F o FM.
- Si se examina únicamente la concentración de celestina, los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza el medio C40, que recupera mineral con un contenido de celestina de hasta el 90%. Sin embargo, aunque el medio C40 alcanza altas concentraciones de celestina, los caudales de salida y la masa total de celestina recuperada son bajos.
- Se demuestra así la eficacia de un método de valorización de minerales de desecho que simultáneamente conserva los recursos y reduce la contaminación. Las líneas de investigación que siguen tendrán como

- objetivo validar estos resultados a nivel industrial, dando lugar a la transformación de la actual estrategia de concentración de celestina.
- A escala industrial, se llevó a cabo el estudio en una planta de medios densos con un hidrociclón de un diámetro de 250 mm para optimizar los parámetros de funcionamiento de un hidrociclón de medios densos para concentrar la ley de celestina de una muestra procedente de la mina Montevive.
 - Cuando se realiza un análisis por DRX de las fracciones granulométricas que componen la masa bruta de alimentación, la fracción granulométrica superior a 5 mm, que representa el 30% de la muestra tiene una ley de 84%.
 - En los test sink-float a escala de laboratorio para estudiar la densidad óptima en el interior del hidrociclón, se pudo observar, al realizar un estudio por fracciones granulométricas, las fases minerales que se hundían (celestina y estroncianita) y las fases minerales que flotaban (cuarzo, dolomita, calcita e illita) a cada densidad. Se obtuvieron mejores resultados de separación de fases con la densidad intermedia de 2,9 kg/L, con la que se obtuvo los valores de recuperación y enriquecimiento más altos.
 - Con los resultados de XRF y DRX de las corrientes de UNDER, se calculó la ecuación de regresión (**Ecuación 3.1 y 3.2**) en la que se relaciona la concentración Sr y de celestina en la corriente UNDER, con los parámetros de diseño.
 - El óptimo de funcionamiento obtenido a través de la superficie de respuesta según el modelo Box -Benhken fue para una densidad de 2.76 kg/L, 18°-20° de inclinación del hidrociclón sobre la horizontal y 1.05

bar de presión de entrada.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Abubakr, M., Fatima, K., Abbas, Z., Hussain, A., Jabeen, N., Raza, H. H., Chaib, Y., Muhammad, S., Siddeeg, S. M., & Gorczyca, I. (2022). Effect of S, Se and Te replacement on structural, optoelectronic and transport properties of SrXO₄ (X= S, Se, Te) for energy applications: A first principles study. *Journal of Solid State Chemistry*, 305, 122689.
- Advanced Mineral Processing, S.L. (2020 a). Hydrocycloning pilot plant: Technical description.
- Advanced Mineral Processing (2020b). Manual de Operación y Mantenimiento Planta Piloto de Medios Densos
- Alberich, J. C. (1952). Los minerales de interés estratégico en África. *Cuadernos De Estudios Africanos*, (19), 9.
- Ariza-Rodríguez, N., Rodríguez-Navarro, A. B., Calero de Hoces, M., Martín, J. M., & Muñoz-Batista, M. J. (2022). Chemical and Mineralogical Characterization of Montevive Celestine Mineral. *Minerals*, 12(10), 1261.
- Aslan, N. (2007). Modeling and optimization of Multi-Gravity Separator to produce celestite concentrate. *Powder Technology*, 174(3), 127-133.
- Ballester, A., Verdejo, L. F., & Sancho, J. (2014). *Metalurgia extractiva (Volumen 1)*. Síntesis.
- Bear, J. (1988). *Dynamics of fluids in porous media*. Courier Corporation.

- Betancourth G., D., Gómez C., J. F., Mosquera, J. C., & Tirado Mejía, L. (2010). Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia Et Technica*, 1(44), 409-413.
10.22517/23447214.1871
- Bianna (2018). Tromel. [publicación en página web]. Recuperado de:
<https://biannamassmak.com/es/tromel/> [18 de Enero de 2023]
- Bosman, J. (2014). The art and science of dense medium selection. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 114(7), 529-536.
- Boycott, A. E. (1920). Sedimentation of Blood Corpuscles. *Nature*, 104(2621), 532. 10.1038/104532b0
- Briceño Arangurí, E. G., & Mariños Reyes, E. D. (2015). *Desarrollo de un simulador bajo el entorno de matlab para un circuito de molienda y clasificación directa más común en los procesos de conminución de minerales*. [Tesis para optar al Grado de Ingeniería Química]. Universidad Nacional de Trujillo.
- Britannica, T. E. o. E. (2019, January 7,). *Celestine*. *Encyclopedia Britannica*.
<https://www.britannica.com/science/celestine-mineral>
- Bruckmann, M. (2012). *Recursos naturales y la geopolítica de la integración sudamericana*. Instituto de Altos Estudios Nacionales, Universidad de California, USA.
- Bulut, G., Atak, S., & Tuncer, E. (2008). Celestine-gypsum separation by flotation . *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(2), 119-126.
doi:10.1179/cmq.2008.47.2.119

- Caballero Cerda, G. (2013). KPI's fundamentales para la gestión del área productiva de una minera de mediana producción de cátodos de cobre en Chile.
- Calero de Hoces, M. (1994). *Aprovechamiento de recursos geológicos Andaluces. Concentración de Celestina*. [Tesis doctoral]. Universidad de Granada.
- Caron, P. (2022). Monitoreo de KPI en la industria minera. Caron Business Solutions. <https://www.caronbusiness.com/es/mineria/monitoreo-de-kpi-en-la-industria-minera/>
- Carvajal-Lachica, R. (2019). *Explotación de la corta minera de minas de Escúzar y planta de explotación de mineral de sulfato de estroncio*. [Trabajo fin de grado]. Universidad de Jaén.
- Chan, B., Mozley, R. H., & Childs, G. (1991). Extended trials with the high tonnage multi-gravity separator. *Minerals Engineering*, 4(3-4), 489-496.
- Chang L.L.Y, H. R. A., Zussman J. (1996). *Rock-forming Minerals, 5B: Non silicates , second edition*
- Chatterjee, A. (1998). Role of particle size in mineral processing at Tata Steel. *International Journal of Mineral Processing*, 53(1-2), 1-14.
- Chen, Y., Huang, E., & Yu, S. (2009). High-pressure Raman study on the BaSO₄-SrSO₄ series. *Solid State Communications*, 149(45-46), 2050-2052.
10.1016/j.ssc.2009.08.023

- Chen, Y., Yu, S., Huang, E., & Lee, P. (2010). Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies on celestite. *Physica B-Condensed Matter*, 405(20), 4386-4388. 10.1016/j.physb.2010.08.001
- Chica Osorio, L. M. (2013). *Modelación de la disipación de energía mecánica en la descarga de un hidrociclón y su efecto sobre la clasificación de minerales*. [Tesis para optar al grado de Ciencia y tecnología de materiales]. Universidad de Medellín.
- Choquesillo Lazarte D.(12-14 de septiembre de 2023). Bases y aplicaciones de la difracción de polvo: Análisis cuantitativo, microestructural y método Rietveld. 4ª Edición. Instituto Andaluz de las Ciencias de la Tierra. Granada. España
- Colville A.A., S. K. (1967). A refinement of the structure Barite. *Am. Mineral*, 52
- Commission, E., Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship, and SMEs, Grohol, M., & Veeh, C. (2023). *Study on the critical raw materials for the EU 2023 : final report*. Publications Office of the European Union. 10.2873/725585
- Construction Industry Manufacturer Association. (1997). VSMA Vibrating Screen Handbook. Association of equipment manufacturers.
https://shop.aem.org/AEM%20Safety/aem-safety-products/Vibrating-Screen-Handbook_PDF/
- Corpas-Martínez, J. R. (2021). *Concentración de minerales mediante métodos físico-químicos. Aplicación a la obtención de fluorita de alta pureza*
<http://hdl.handle.net/10481/66396>

Crusherworks.com.(2011). QA330 Operator´s manual. [publicación de página web]. Recuperado de <https://crusherworks.com/wp-content/uploads/2011/12/QA330-Fintec-542.pdf> [18 de diciembre de 2023]

Das, A., & Sarkar, B. (2018a). Advanced Gravity Concentration of Fine Particles: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(6), 359-394. 10.1080/08827508.2018.1433176

Das, A., & Sarkar, B. (2018b). Advanced Gravity Concentration of Fine Particles: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(6), 359-394. 10.1080/08827508.2018.1433176

Diecom. (2023). ¿Cómo se utilizan los líquidos pesados para la separación de minerales? [publicación de linkedin]. Recuperado de: [es.linkedin.com. https://es.linkedin.com/pulse/c%C3%B3mo-se-utilizan-los-l%C3%ADquidos-pesados-para-la-separaci%C3%B3n-de-minerales-1e](https://es.linkedin.com/pulse/c%C3%B3mo-se-utilizan-los-l%C3%ADquidos-pesados-para-la-separaci%C3%B3n-de-minerales-1e). [3 de agosto de 2023]

Drzymala, J. (1989). A Review of “Reagents in Mineral Technology” Editors: P. Somasundaran and B. M. Moudgil; Surfactant Science Series, Volume 27 Published by Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988. *Coal Preparation*, 7(1-2), 115-116. 10.1080/07349348908960546

El Orden mundial. (2022).El Mapa de los recursos naturales estratégicos [publicación en página web]. Recuperado de: <https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/mapa-recursos-naturales-estrategicos/> (24 de noviembre 2022).

- España, D. E., & De Publicaciones (2021) . Estadística Minera. Gob.es.
Recuperado el 6 de octubre de 2023, de
https://energia.gob.es/mineria/Estadistica/DatosBibliotecaConsumer/2021/Estadistica_Minera_Anual_2021.pdf
- Europa.eu. (2023). Infografía - Un Reglamento de la UE sobre materias primas fundamentales para el futuro de las cadenas de suministro de la UE.
[publicación en página web]. Recuperado de:
<https://www.consilium.europa.eu/es/infographics/critical-raw-materials/>. [29 de noviembre de 2023]
- Ferre, E. T. (1965). Mineralogía óptica. *Manual De Micromorfología De Suelos Y Técnicas Complementarias*, Fondo Editorial Pascual Bravo.
- Fintec (2018). Fintec 542 Specifications. [publicación en página web].
Recuperado de:
https://plustech.com/system/files/item_docs/Fintec542%20spec.pdf . [4 de abril de 2020]
- FLSmidth REFLUX®. (2023). Classifier for gravity separation. [publicación en página web]. Recuperado de : <https://www.flsmidth.com/en-gb/products/centrifugation-and-classification/reflux-classifier>. [2 de octubre de 2023]
- Gaft, M., Reisfeld, R., & Panczer, G. (2015). *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.

- Gálvez Borrego, A. (1993). Agentes de superficie aniónicos en la flotación de celestina y calcita. [Tesis Doctoral]. Universidad de Granada.
- García, M. d. M. H. (2021). Los minerales estratégicos: el ser o no ser de la descarbonización y la transformación digital de la UE. *Bie3: Boletín IEEE*, (21), 54-70.
- García-Veigas, J., Rosell, L., Cendón, D. I., Gibert, L., Martín, J. M., Torres-Ruiz, J., & Ortí, F. (2015). Large celestine orebodies formed by early-diagenetic replacement of gypsified stromatolites (Upper Miocene, Montevive-Escúzar deposit, Granada Basin, Spain). *Ore Geology Reviews*, 64(1), 187-199. 10.1016/j.oregeorev.2014.07.009
- Garske D., P. D. R. (1964). Refinement of the Strontium of Celestite. *Kristallogr.*, 121, 204.
- Geological Survey (2023). Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey, 210 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
- Gob.mex (2022). Celestina 2020.[publicación en página web]. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624833/5Perfil_Celestina_2020_T_.pdf. (23 de noviembre de 2022).
- Hanor, J. (2004). A Model for the Origin of Large Carbonate and Evaporite-Hosted Celestine (SrSO₄) Deposits. *Journal of Sedimentary Research*, 74(10), 1306-1318. 10.1306/092203740168
- IGME, (2019). Estroncio 2019 <https://www.igme.es/PanoramaMinero/actual/ESTRONCIO%202019.pdf>

- IMSC Group (2021). Spiral Concentrators.[publicación en página web].
Recuperado de: <https://www.imsc-group.com/spiral-concentrators>. [3 de agosto 2021]
- Jimeno, C. L., & González, C. M. (2022). Las materias primas minerales y la transición energética. *Cuadernos De Estrategia*, (209), 61-174.
- Kesler, S. E., & Simon, A. C. (2015). Mineral resources, economics and the environment (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
doi:10.1515/logos-2016-0026 Recuperado de
<https://www.cambridge.org/core/books/mineral-resources-economics-and-the-environment/CC8E6741F4A90F6F32DDD74742F001C4>
- Lenzo, R., & Sarquis, P. E. (1995). Flotation of fine-size barite from gravity separation tailings. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 12, 118-120.
- Li, J., Agarwal, A., Iveson, S. M., Kiani, A., Dickinson, J., Zhou, J., & Galvin, K. P. (2014). Recovery and concentration of buoyant cenospheres using an Inverted Reflux Classifier. *Fuel Processing Technology*, 123, 127-139.
10.1016/j.fuproc.2014.01.043
- Libretexts. (2022). Líquidos pesados. [publicación en página web]. Recuperado de:
https://espanol.libretexts.org/Geociencias/Geolog%C3%ADa/Libro%3A_Gemolog%C3%ADa/11%3A_Equipo_utilizado_para_identificar_piedras_preciosas/11.11%3A_L%C3%ADquidos_pesados. [3 de agosto de 2022]
- Liras, M., Barawi, M., & Víctor, A. (2019). Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts:

- from environmental to energy applications. *Chemical Society Reviews*, 48(22), 5454-5487.
- Loaiza, J. C., Stoops, G., Poch, R. M., & Casamitjana, M. (2014). *Manual de micromorfología de suelos y técnicas complementarias*. Fondo Editorial Pascual Bravo.
- López Vega, F. (2020). *Sin el coltán y sin el oro.: Reestructuración territorial y movilización interétnica en la Amazonía y Orinoquía*. Centro Editorial de la Facultad de Ciencias Humanas de la Universidad de Colombia.
- López-Quirós, A., Barbier, M., Martín, J. M., Puga-Bernabéu, Á, & Guichet, X. (2016). Diagenetic evolution of Tortonian temperate carbonates close to evaporites in the Granada Basin (SE Spain). *Sedimentary Geology*, 335, 180-196. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.02.011>
- Luukkanen, S., Tanhua, A., Zhang, Z., Mollehuara Canales, R., & Auranen, I. (2022). Towards waterless operations from mine to mill. *Minerals Engineering*, 187, 107793. [10.1016/j.mineng.2022.107793](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107793)
- Lv, Z., Wei, M., Zhao, D., Wu, D., Liu, C., & Cheng, H. (2022). Preconcentration of a low-grade betafite ore by dense medium cyclone. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2022;58(1):1-14 <https://doi.org/10.37190/ppmp/143338>
- Manzaneda Cabala, J. R. (2010). *Aplicación de microscopía en el procesamiento de minerales por flotación*. [Tesis para optar el Grado académico de maestro en Ciencias con mención en Ingeniería Metalúrgica]. Universidad de Lima.

- Martin, J., Ortega-Huertas, M., & Torres-Ruiz, J. (1984). Genesis and evolution of strontium deposits of the granada basin (Southeastern Spain): Evidence of diagenetic replacement of a stromatolite belt. *Sedimentary Geology*, 39(3), 281-298. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(84\)90055-1](https://doi.org/10.1016/0037-0738(84)90055-1)
- Martínez Pagán, P. (2015). *Tema 7. Clasificación Indirecta*. Universidad Politécnica de Cartagena
- McLanahan. (2023). Los 5 aspectos que deber saber sobre los hidrociclones. Recuperado de: <https://www.mclanahan.com/es/blog/los-5-aspectos-que-deber-saber-sobre-los-hidrociclones> [6 de marzo de 2023]
- Melgar, C., (2018). *Ante proyecto para la instalacion de una planta de Carbonato de Estroncio a partir de la Celestita de Huancarqui – Castilla – Arequipa* [Tesis, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa]. <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/9255>
- Metallurgy Corp (2018). Separación por Medios Densos. [publicación en foro]. Recuperado de: <https://www.911metallurgist.com/metallurgia/separacion-medios-densos/>. [29 de junio de 2018]
- Mukherjee, S. (2011). Industrial Mineralogy: Mineral Processing, Beneficiations and other related mineral usage. *Applied Mineralogy* (pp. 428-489). Springer. Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1162-4_17
- Mular, A.(1980).Mineral Processing Plant Design, 2nd Ed. Society for Mining Metallurgy

- Navas, J. R. (1990). *Inventario nacional de recursos de estroncio 1989*. IGME.
- Nesse, W. D. (2000). *Introduction to Mineralogy*. Oxford University Press.
- Oñate, L et al (Septiembre 2022). Separación de minerales pesados para análisis de proveniencia. 17° Ed. - ICES Encuentro Internacional de Ciencias de la Tierra
- Ortega Huertas, M. (1973). *Estudio mineralógico del yacimiento de estroncio de Montevive (Granada)*. [Tesis Doctoral]. Universidad de Granada.
- PANalytical X-Pert Pro.(2022a) Difractómetro de rayos X de polvos- Instituto de Investigaciones en Fisico-química de Córdoba. Recuperado de: <http://infiqc-fcq.psi.unc.edu.ar/equipo/difractometro-de-rayos-x-de-polvos-panalytical-x-pert-pro/>. [3 de junio de 2022]
- PANalytical Xpert Pro.(2022b). X-Ray diffraction facility equipment. [publicación en página web]. Recuperado de: <https://icn2.cat/en/x-ray-diffraction-facility-equipment/malvern-panalytical-xpert-pro-mpd>. [3 de junio de 2022]
- Penagos, J. I. C. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3), 133-146.
- Pérez Mazarío, F., Rincón, R., & Hernando, S. (1992). Heavy mineral separations using Sodium Polytungstate. Several advances in laboratory procedure. *Geogaceta*, 11, 54-56. <http://hdl.handle.net/10272/18003>
- Pina, C.M., Pimentel, C., Gnecco, E. (2015). Friction and Wear of Mineral Surfaces in Liquid Environments. In: Gnecco, E., Meyer, E. (eds)

Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale. NanoScience and Technology. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10560-4_9

Pouresmaieli, M., Ataei, M., & Taran, A. (2022). Future mining based on internet of things (IoT) and sustainability challenges. International Journal of Sustainable Development & World Ecology, 30, 211 - 228.

Ramos, G. C. D. (2010). *Ecología política de la minería en América Latina : aspectos socioeconómicos, legales y ambientales de la mega minería*. Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades Universidad Nacional Autónoma de México

Reut, V. E., Kozlov, S. O., Kudryavtsev, I. V., Grudinina, N. A., Kostevich, V. A., Gorbunov, N. P., Grigorieva, D. V., Kalvinkovskaya, J. A., Bushuk, S. B., & Varfolomeeva, E. Y. (2022). New Application of the Commercially Available Dye Celestine Blue B as a Sensitive and Selective Fluorescent “Turn-On” Probe for Endogenous Detection of HOCl and Reactive Halogenated Species. *Antioxidants*, 11(9), 1719.

Rodríguez Fernández, J. (2011). *Técnicas de difracción y termogravimetría para la determinación estructural de materiales*. https://archivos.csif.es/archivos/andalucia/ensenanza/revistas/csicsif/revista/pdf/Numero_39/JORGE_RODRIGUEZ_1.pdf

- Rodríguez, J. A. E., & de la Torre Palacios, L. (2022). El sector minero español buscando su futuro: estrategias de abastecimiento y de clúster de desarrollo. *Cuadernos De Estrategia*, (209), 281-324.
- Rosado Calderón, S., Camporri Calero, L., Mazadiego Martínez, L.f., Llamas, J., Gullón Corral, L., Moratilla, y and Garvía, L. (24 de noviembre de 2023) Evolución de los precios del silicio metálico, estroncio, itrio y escandio como ejemplo de la volatilidad de precios de las materias primas críticas en el periodo 2000-2022. XV Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales, León, España.
- Rouchy, J.M., Monty, C. (2000). Gypsum Microbial Sediments: Neogene and Modern Examples. In: Riding, R.E., Awramik, S.M. (eds) *Microbial Sediments*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04036-2_23
- Sanvik (2009). QA330 Operator´s manual.[publicación en página web]. Recuperado de: <https://crusherworks.com/wp-content/uploads/2011/12/QA330-Fintec-542.pdf>. [3 de julio de 2021]
- Sanz, J., Tomasa, O., Jimenez-Franco, A., & Sidki-Rius, N. (2022). Strontium (Sr)[Z= 38]. *Elements and Mineral Resources* (pp. 205-207). Springer.
- Semenishchev, V.S.; Voronina, A.V. (2020). *Isotopes of Strontium: Properties and Applications*. In *Strontium Contamination in the Environment. The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer: Cham, Switzerland, 25–42.

- Singh, R. K., Sahu, K. K., Chalavadi, G., Swain, A. K., & Singh, R. (2021). Experimental investigation on the separation capabilities and limitation of Falcon semi-batch concentrator. *Separation Science and Technology*, 56(11), 1944-1955.
- Sobhy, A. (2022). Recent Trends in Mineral Processing Based on Density and Particle Size—A review. *International Journal of Materials Technology and Innovation*, 2(2), 13-30.
- Solvay (2022). Flotation Collectors.[publicación en página web] . Recuperado de :<https://www.solvay.com/en/solutions-market/resources-environment-energy/mining/mineral-processing/flotation-collectors>. [27 marzo de 2022]
- Sulman, H.L. Picard, H.F.K. Ballot, J., (1905). Ore concentration (Inglaterra, Londres, núm.de patente: 835 120)United States Patent Office. <https://patentimages.storage.googleapis.com/31/20/dc/39d20dc025985d/US835120.pdf>.
- TC-Tungsten Compounds. (2020) .Sodium polytungstate: order now from manufacturer. [publicación en página web]. Recuperado de: <https://www.heavy-liquid.com/en/>. [20 de marzo 2023]
- Thermo Fisher Scientific. (2023). STEM Microscope | Talos F200X G2 TEM | Recuperado de : <https://www.thermofisher.com/es/es/home/electron-microscopy/products/transmission-electron-microscopes/talos-f200x-tem.html>. [3 de junio 2023]

- Tórres, I. D. A., Molina, C. A. S., & Tascón, C. E. O. (1998). Parámetros de diseño de un hidrociclón para clasificar café pergamino. *Revista Facultad Nacional De Agronomía Medellín*, 51(1), 191-215.
- Tripathy, S. K., Bhoja, S. K., Kumar, C. R., & Suresh, N. (2015). A short review on hydraulic classification and its development in mineral industry. *Powder Technology*, 270, 205-220.
- TSS Microscopy. (2022). FEI Quanta 400 ESEM. [publicación página web]. Recuperado de <https://tssmicroscopy.com/instruments/fei-quanta-400-ese-2/> [1 de Marzo de 2022]
- Universidad de Alicante. (2022). Espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Servicios técnicos.[publicación en página web]. Recuperado de <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>. [20 de julio de 2023]
- Usgs (2022) Recuperado el 6 de octubre de 2023, de <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-strontium.pdf>
- van Schaik, A., Reuter, M. A., & Heiskanen, K. (2004). The influence of particle size reduction and liberation on the recycling rate of end-of-life vehicles. *Minerals Engineering*, 17(2), 331-347.
- Vera Ramírez, N. (2023, Octubre 31,). Las 500 Mayores Empresas de Latinoamérica 2023: ¿hacia dónde deben apuntar las compañías en la región? <https://www.americaeconomia.com/negocios-e-industrias-rankings/las-500-mayores-empresas-de-latinoamerica-2023-hacia-donde-deben>

- Wallace, A. F. (2019). Organic interfaces enhance strontium content of marine barite. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(27), 13161-13162. 10.1073/pnas.1908013116
- Wang, B., Chu, K. W., Yu, A. B., & Vince, A. (2009). Modeling the Multiphase Flow in a Dense Medium Cyclone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(7), 3628-3639. 10.1021/ie801175c
- Xcentric (2022). Gama Xcentric Crusher. [publicación en página web]. Recuperado de: <https://www.xcentricandalucia.es/productos/xcentric-crusher/#gama>. [29 marzo de 2022]
- Xiong, W., Deng, J., Chen, B., Deng, S., & Wei, D. (2018). Flotation-magnetic separation for the beneficiation of rare earth ores. *Minerals Engineering*, 119, 49-56. 10.1016/J.MINENG.2018.01.014
- Ye, Z., Li, B., Chen, W., Tang, R., Huang, S., Xu, J., Fan, D., Zhou, W., Ma, M., & Xie, H. (2019). Phase transition and thermoelastic behavior of barite-group minerals at high-pressure and high-temperature conditions. *Physics and Chemistry of Minerals*, 46(6), 607-621. 10.1007/s00269-019-01026-0

ANEXO. Publicaciones derivadas de la investigación



Article

Editor's Choice

Chemical and Mineralogical Characterization of MonteviveCelestine Mineral

Noemi Ariza-Rodríguez, Alejandro B. Rodríguez-Navarro, Mónica Calero de Hoces,
Jose Manuel Martín and Mario J. Muñoz-Batista



<https://doi.org/10.3390/min12101261>

Minerals 2022, 12(10), 1261; <https://doi.org/10.3390/min12101261>

Article

Chemical and Mineralogical Characterization of Montevive Celestine mineral

Noemi Ariza-Rodríguez ^{1,3}, Alejandro B. Rodríguez-Navarro ^{2,*}, Mónica Calero de Hoces ¹, Jose Manuel Martín⁴ and Mario J. Muñoz-Batista ^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada 18002, Spain;

²Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Granada 18002, Spain;

³Canteras Industriales S.L., Las Gabias, Granada 18110, Spain

⁴Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Universidad de Granada, Granada 18002, Spain;

*Correspondence: anava@ugr.es (A.B.R.-N.); mariomunoz@ugr.es (M.J.M.-B.)

Abstract: The Montevive celestine mineral deposit, set in the Granada Basin in a marine evaporitic uppermost Tortonian–lowermost Messinian sequence, is the largest reserve in Europe of this economically important strontium ore. Currently, the mine has a large amount of tailings resulting from the rejection of a manual dry screening of high-grade celestine mineral. This visual and density screening was carried out in the early days of mining (1954–1973). Concentrating the celestine mineral and increasing the ore recovery rate would reduce mine operation costs and the generation of new tailings, reducing the impact on the environment. In order to define more adequate concentration methods, we have used complementary analytical techniques such as optical (OM) and scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), energy-dispersive X-rays (EDXs), X-ray fluorescence (XRF), and X-ray diffraction (XRD) to fully characterize the morphology, microstructure, chemistry, and mineralogy of the celestine mineral. The low-grade mineral is made of prismatic celestine crystals that are replacing a matrix of micro sparry calcite. Other minority minerals are strontianite, dolomite, quartz, and clays (kaolinite, paragonite, and illite). There is also a certain amount of iron oxides and hydroxides (mainly magnetite) associated with clays. We showed that the concentration of low-grade celestine mineral can be achieved through a low-cost and eco-friendly method based on grinding and size separation. The coarser fractions (> 5mm) have more celestine (up to 12 percent units higher than the starting unprocessed mineral) due to the selective loss of calcite and minority minerals (quartz, clays, and iron oxides) that are mainly found in the finer fraction (<1 mm). This process can make mine exploitation more sustainable, reducing the generation of residues that negatively impact the environment.

Keywords: celestine; calcite; solid solution; mineral concentration; Rietveld

1. Introduction

Celestine (SrSO₄) is the Sr-rich end-member of the (Sr,Ba) SO₄ solid-solution series with barite (BaSO₄) being the Ba-rich end-member [1–5]. Despite being nearly ideal, the (Sr,Ba) SO₄ solid solution shows a marked bimodal composition close to pure or low-Ba celestine and pure or low-Sr barite, being minerals with intermediate composition rarely found in nature [6,7]. Celestine is a relatively common mineral in sedimentary environments, though large economically exploitable deposits are rare [1]. These deposits are commonly associated with coastal marine carbonate and evaporite deposits such as the one studied here in Montevive, located in the middle of the Granada depression, about 11 km SW of the city of Granada, between the towns of Las Gabias, La Malahá, and Alhendin, Spain [8–13]. These massive accumulations of celestine are thought to have formed during diagenesis due to the interaction of Sr-rich high-salinity solutions with carbonate and sulfate minerals [9,10,14–18].

Celestine is an economically important mineral as it is the principal source of strontium, an element recently classified as a critical raw material by the European Union [19]. Strontium is used for the production of pigments, ceramic and special glasses (X-ray safety glass), pyrotechnics, and electronics (semiconductors, permanent magnet) and in metallurgy, among many other industrial applications [20,21].

The Monteive celestine deposit is the largest reserve in Europe of this economically important strontium ore [22]. Even though the mineralogy and geology of the Monteive deposit have been studied in the past [10,16], this project aimed to study the mineralogy of the celestine mineral in more detail using state-of-the-art analytical techniques and instrumentation [23–25]. In particular, this study used complementary analytical techniques such as optical (OM) and scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), energy-dispersive X-rays (EDXs), X-ray fluorescence (XRF), and X-ray diffraction (XRD) to fully characterize the morphology, microstructure, chemistry, and mineralogy of the celestine ore mineral. Rietveld refinement of X-ray diffraction data was used for quantitative mineral analysis and to study cationic substitution in mineral crystal structures [15,26–30]. Additional techniques such as thermogravimetry (TGA) were used to validate XRF and XRD data [31]. Specifically, TGA allows us to quantify the concentration of carbonate minerals in the sample. These data were used to validate carbonate mineral data obtained by XRF and XRD analysis. Finally, the combination of macroscopic and microscopic techniques allowed us to determine the chemical and mineralogical composition not only of the bulk but also of individual mineral grain [32]. Another important objective of this study was to validate a mineral concentration method based on grinding and size separation.

The mine produces over 200,000 tons of medium- high-grade minerals (80%) per year. High-grade celestine mineral has been traditionally sorted manually or by dry screening, and large amounts of uneconomical low-medium mineral (50–65%) have been dumped in the mine tailings. To make mine operation more sustainable, it is necessary to process and concentrate this low-grade mineral [33]. In this regard, below, we demonstrate how a low-cost and simple concentration process based on grinding and size separation can improve the grade over a few percent units [34–37].

2. Materials and Methods

2.1. Celestine Ore

The ore body at Monteive consists of well-stratified, mineralized stromatolites. Single stromatolite banks (up to 50 cm thick) exhibit the following succession: (a) at the base, a finely laminated stromatolite (Figure 1A); (b) in the middle, a laminated stromatolite showing molds of small (up to 1 cm in size) prismatic and/or lenticular gypsum crystals displacing the lamination (Figure 1B); and (c) on the top, a more or less distorted stromatolite including molds of former and bigger (up to 10 cm in length) selenite gypsum crystals (Figure 1C). This succession reflects a progressive increase in the salinity of the environment.

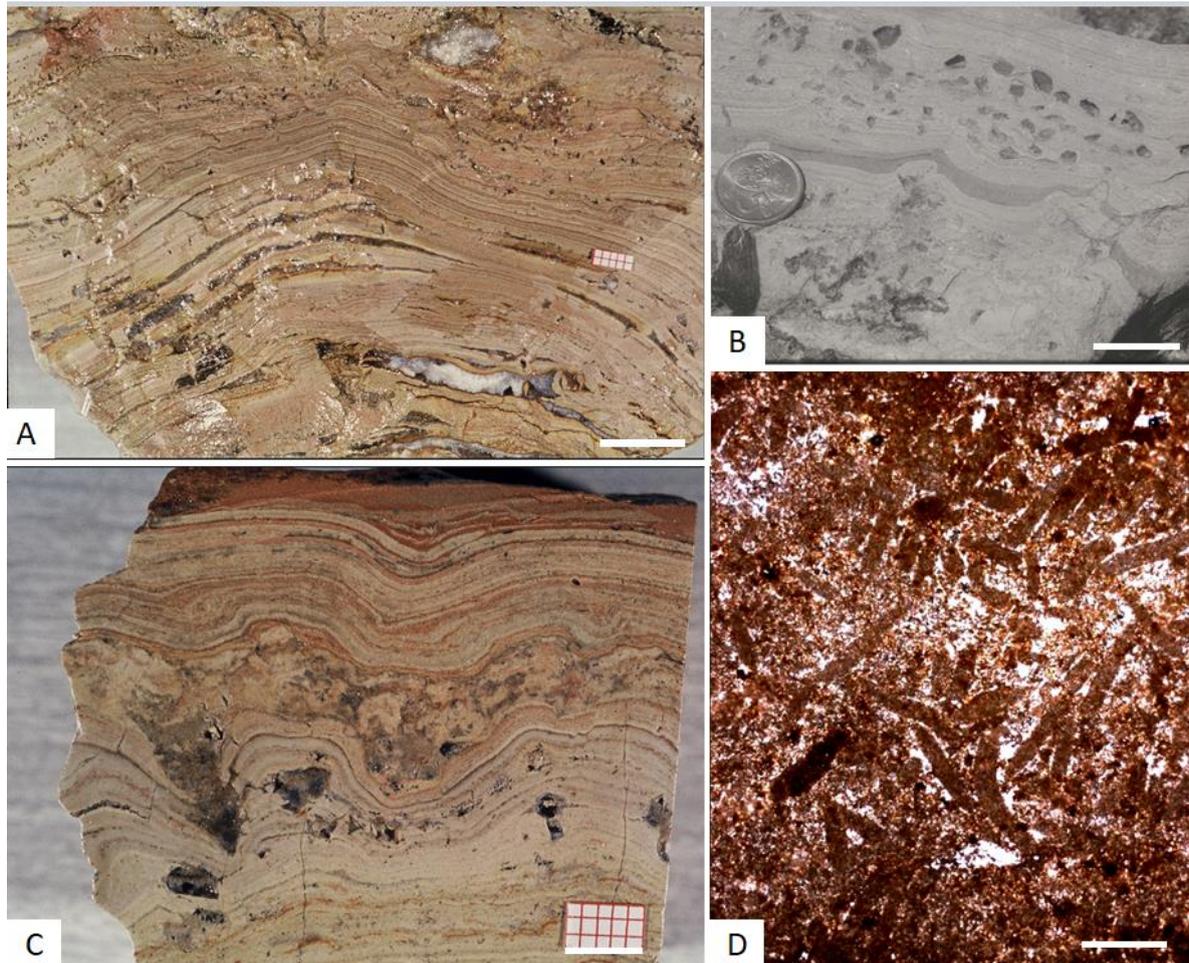


Figure 1. Representative images of Monteveve stromatolites. **(A)** Laminated stromatolite. Coarse-crystalline, sparry calcite fills in desiccation cracks parallel to lamination. Scale bar: 1cm. **(B)** Stromatolite exhibiting molds of small prismatic and lenticular gypsum. Scale bar: 2 cm. **(C)** Stromatolite with a clear selenite mold visible on the left. Scale bar: 5 mm. **(D)** “Macrofilaments” embedded in a micro sparry calcite matrix. Scale bar: 200 μ m.

According to Martín et al. [10], lamination in the Monteveve stromatolites, originally carbonate in composition, is marked by the existence of alternating clear and dark laminae ranging in thickness from 0.05 to 1 mm (Figure 1A). A significant feature in these stromatolites is the presence of abundant, calcified “macrofilaments” (up to 0.1 mm in diameter and several millimeters in length), mostly visible in the clear laminae (Figure 1D) interpreted as cyanobacterial in origin. According to Martín et al. [10], in the Monteveve deposit, two types of celestine are found. One variety consists of acicular crystals (0.15 mm long and 0.03 mm wide), largely replacing the micro sparite matrix of the clear laminae. The other variety occurs as first-generation cement (either tabular-prismatic or fibrous-radiating crystals, up to 0.6 mm long), filling in gypsum molds and synsedimentary fractures (desiccation cracks). Later, a sparry calcite cement, with crystals up to several centimeters in size, completes the void infilling. García Veigas et al. [16], however, considered the Monteveve stromatolites as gypsified stromatolites, and the “macrofilaments” were thought to be fecal in origin. According to these authors, the celestine is replacing microcrystalline prismatic gypsum as pseudomorphs.

However, in the Monteveve ore deposit, the degree of replacement of the former stromatolite by celestine varies from sample to sample, but in all of them, the remaining unreplaced mineral is always a carbonate (calcite and/or dolomite), not gypsum (see Figures 1D and 2). Similar stromatolites have been described extending for kilometers at the margins of the Messinian basins of Sicily and Calabria [18]. They are comparable in size, detailed outcrop morphological features, and internal structure with those of Monteveve except that they are not replaced by celestine. They also laterally change to gypsum and salt deposits as in the Granada Basin. They exhibit the same type of “macrofilaments” interpreted, in this study, as

bacterial in origin. The Sicilian and Calabrian examples are, in all cases, carbonate stromatolites, not gypsified stromatolites. All in all, these facts suggest that the Montevive stromatolites were originally carbonate stromatolites, not gypsified stromatolites.

2.2. Mineral Samples

The material of the study was provided by the company “Canteras Industriales S.L” that exploits “Mina Aurora” in the Montevive deposit (Figures S1-S3). Representative celestine mineral samples from the Montevive deposit ranging in purity from 60% to 92% were analyzed. First, about 1000 kg of celestine mineral from selected points from the main mine (E70, E80, E90 and E92) or from the mine tailing (E60 and E69) was collected. From each sampling site, of the total volume of mineral, 1/8 was collected with a loader (L110E Volvo), homogenized, and milled until it reached a particle size of less than 10 mm. About 2 kg of mineral was used for granulometry and optical microscopy analysis. Granulometry of the three main types of samples (E60, E69, and E92) was carried out with an electric sieve shaker (Octagon 2000, Endecotts, London, England) and certified Test Sieves (2000 series, Endecotts, London, England) with 20, 50, 71, 199, 200, 315, 400, and 500 μm and 1, 2, 3.15, 5, and 10 mm sizes (Figure S4). Six fractions of the same mineral sample with different particle sizes were selected and analyzed: 1 (0.1–0.3 mm), 2 (0.3–0.5 mm), 3 (0.5–1.0 mm), 4 (1–2 mm), 5 (2–5 mm), and 6 (5–10 mm) (see Figure S5). After size separation, the fractions were grounded to a particle size of less than 100 μm using a bar mill (1.5 m \times 0.25 m steel cylinders). These processed samples were used for chemical and electron microscopy analyses. X-ray fluorescence was performed on a spectrometer used for internal quality control at the mine. Microscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray diffraction analysis were carried out with the equipment available at the Departamento de Mineralogía y Petrología and Centro de Instrumentación Científica (Universidad de Granada, Granada, Spain).

2.3. Microscopy

Double-polished thin sections (< 30 μm) of the celestine mineral were prepared for optical microscopy. An LZM 1000 microscope (Nikon, Tokyo, Japan) with polarized light was used for imaging and microphotography. A ferricyanide dye was used for carbonate staining. Powdered mineral samples were analyzed by high-resolution scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-rays (EDXs) using a Quanta 400 SEM microscope (FEI, USA) operated at 10 kV. Prior to observation, samples were coated with carbon (Hitachi UHS evaporator, Japan). The same samples were also analyzed by transmission electron microscopy (TEM) using a Thermo Fisher TALOS F200X TEM microscope equipped with HAADF and EDX detectors.

2.4. Thermogravimetric Analysis

Mineral samples were analyzed by thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). About 30 mg of the material was analyzed using a system from METTLER-TOLEDO (mod. TGA/DSC1). A heating rate of 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in air was used for registering the TGA and DSC curves. From the TGA curves, the weight loss due to water (25–200 $^{\circ}\text{C}$) and CO_2 loss due to carbonate thermal decomposition (600–900 $^{\circ}\text{C}$; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$) were determined. From the weight loss due to carbonate thermal decomposition, the percentage of carbonate minerals in the samples can be calculated [37]. These values were used to validate the carbonate mineral concentrations determined by other methods (XRF and XRD)

2.5. X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction

The chemical composition of bulk samples was determined by X-ray fluorescence (XRF) [38–41] using an S2 Ranger Bruker energy-dispersive spectrometer (Bruker-AXS, Germany) equipped with an X-ray tube with Pd anode and an EDX detector with <155 eV resolution. The system was calibrated using a Cu disk and checked with a glass BAXS-S2.

For the mineralogical and crystallographic characteristics of the mineral, the samples were analyzed by high-resolution X-ray diffraction (XRD) with an Xpert Pro X-ray powder diffractometer (Panalytical, The Netherlands). The samples were measured in reflection mode using copper radiation (from 4 to 120 $^{\circ}$ with 0.017 $^{\circ}$ step size and 100 s integration time per step). Identification of main mineral phases present in the samples (celestine, strontianite, barite, Mg-calcite, dolomite, quartz, kaolinite, illite, and paragonite) was carried out using XpofderX Ver. 2020.01.03 software (www.xpofder.com)(accessed on 20 March 2021). Rietveld refinement analyses of XRD profiles were performed using TOPAS 5.0 software

(Bruker, Germany) to determine quantitative mineral concentration and unit cell parameters to study ionic substitutions in solid solutions. For peak profile analysis, the fundamental parameters method (FPA) was used [26]. The previously identified mineral phases were defined using the TOPAS mineral database (.str files). Additionally, the clay mineral fraction was analyzed after acid leaching and centrifugation to separate the <math><2\ \mu\text{m}</math> fraction and prepare oriented aggregates to analyze clay basal reflections. Slides were solvated in ethylene glycol at 60 °C to study clay expansion.

3. Results and Discussion

3.1. Optical Microscopy

Optical microscopy was used to analyze the distribution of mineral phases at the millimeter to micrometer scale. Figure 2A displays a view with cross-polarized light showing the calcite matrix in close contact with a massive aggregate of prismatic celestine crystals (from >100 μm to <math><10\ \mu\text{m}</math> in size) that are replacing the calcite matrix (Figure S6). Figure 2B shows the microstructure of a high-grade mineral (E92) made of a massive aggregate of prismatic celestine crystals of larger size (> 200 μm). The macrocrystalline celestine corresponds to a first-generation cement, filling in cavities left by desiccation cracks or after larger (up to a few centimeters in size) selenite and/or smaller (a few millimeters in size) prismatic or lenticular gypsum crystal dissolution (Figure 1) [10]. Figure 2C shows a representative view of a thin section of a prewashed medium-grade mineral (E69 observed with plain-polarized light). It has a massive calcite microspar matrix that is stained slightly brownish-black by iron oxides and hydroxides. It has a significant amount of porosity, and there are dolomite microcrystals scattered within the higher porosity zones. Dolomite crystals are stained in blue with ferricyanide.

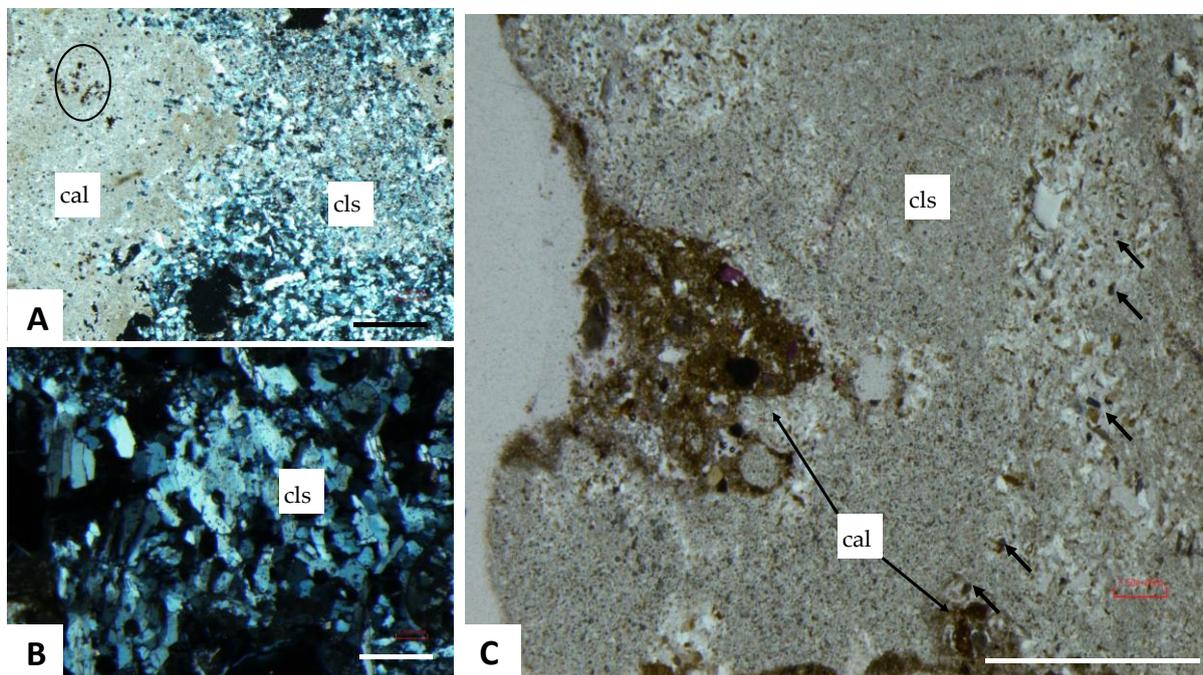


Figure 2. Optical microscopy. **(A)** Representative image with cross-polarized illumination showing micro sparite calcite matrix (cal) and massive celestine (cls) aggregates of prismatic crystals. Circle indicates presence of iron oxides and hydroxides. **(B)** Image of high-grade mineral (E92) made of larger prismatic celestine crystals filling in large synsedimentary voids (desiccation cracks and evaporite molds). **(C)** Representative image of prewashed medium-grade mineral sample (E69) showing areas with massive calcite (cal) and celestine (cls) aggregates. Calcite matrix demonstrates a darker brown color, whereas

celestine has a lighter color. There are disseminated dolomite crystals (arrows) that are stained blue with ferricyanide. Scale bar: 100 μm .

3.2. Granulometry Analysis

Table 1 shows the granulometry of the representative samples of unprocessed mineral (E60, E69, and E92). In sample E60, the predominant fraction is 5–10 mm in diameter, accounting for 32% of the mineral mass. In samples E69 and E92, the predominant fraction is >10 mm, accounting for 29% and 33% of the mineral mass, respectively (see Figure S8 and Table S1). After granulometry, the samples were classified in size fractions (1–6), which were then used to study the effect of grain size on mineral composition.

Table 1. Granulometry analysis of selected samples (E60, E69, and E92), showing accumulated percentage mass (% mass) up to this size range and relative mass fraction (f_i) (retained mass divided by total mass).

Size Fraction	Grain Size	Mean Diameter (mm)	E60		E69		E92	
			Fraction	%mass	Fraction	%mass	Fraction	%mass
	> 10 mm	> 10	0.12	12.07	0.29	29.08	0.33	32.52
6	10–5 mm	7.50	0.32	43.77	0.21	49.93	0.25	57.18
5	5–3 mm	3.51	0.28	83.43	0.20	80.52	0.17	80.88
4	2–1 mm	1.50	0.12	83.43	0.10	80.52	0.07	80.88
3	1.0–0.5 mm	0.75	0.05	88.40	0.07	87.04	0.04	85.11
2	500–315 μm	0.41	0.02	91.57	0.03	91.58	0.02	88.35
1	315–200 μm	0.20	0.04	94.64	0.04	94.73	0.04	91.40
	<100 μm	0.05	0.05	98.81	0.05	98.83	0.07	96.93

3.3. Scanning Electron Microscopy

Scanning electron microscopy was used to analyze the mineral at higher magnification. Figures 3 and S7 show representative SEM images of a low-grade mineral (E60) sample as seen in back-scattering (BS) mode, showing celestine crystals with brighter illumination (high electron density) and carbonate and silicate minerals with lower illumination (lower electron density). There were isolated celestine crystals with a prismatic morphology as well as aggregated celestine crystals that were cemented and/or coated by calcite microcrystals (5–10 μm in size) that showed a characteristic rhombohedral morphology. Furthermore, isolated dolomite microcrystals (<5 μm in size) were found disseminated within the mineral. Kaolinite microcrystals, which demonstrate a characteristic platy shape, were also found associated with the calcite cement. Iron-rich mineral (iron oxides and hydroxides) deposits (<1 μm in size) were also scattered within the mineral (Figure 3E,F). No obvious crystalline morphology was observed for these minerals, even at high magnification. EDX maps showing the distribution of relevant chemical elements (Sr, Ca, Ba, Al, and Fe) are superimposed onto the BS-SEM images shown above (Figure 3 D–F). Celestine crystals are highlighted in blue. The EDX spectra of isolated celestine crystals show that most of them have some amount of Ba (in yellow), though it is highly variable. It was also noted that Ba can be concentrated in parallel veins cutting across celestine crystals as shown in Figure 3F. This could be due to an ex-solution process of a Ba-rich phase (barite). There are regions where, because of rough sample topography, no EDX signal was collected due to shadowing, even though there were celestine and calcite crystals clearly distinguished (lower part of Figure 3A,E). Kaolinite crystals were identified by their platy shape and high Si and Al signal.

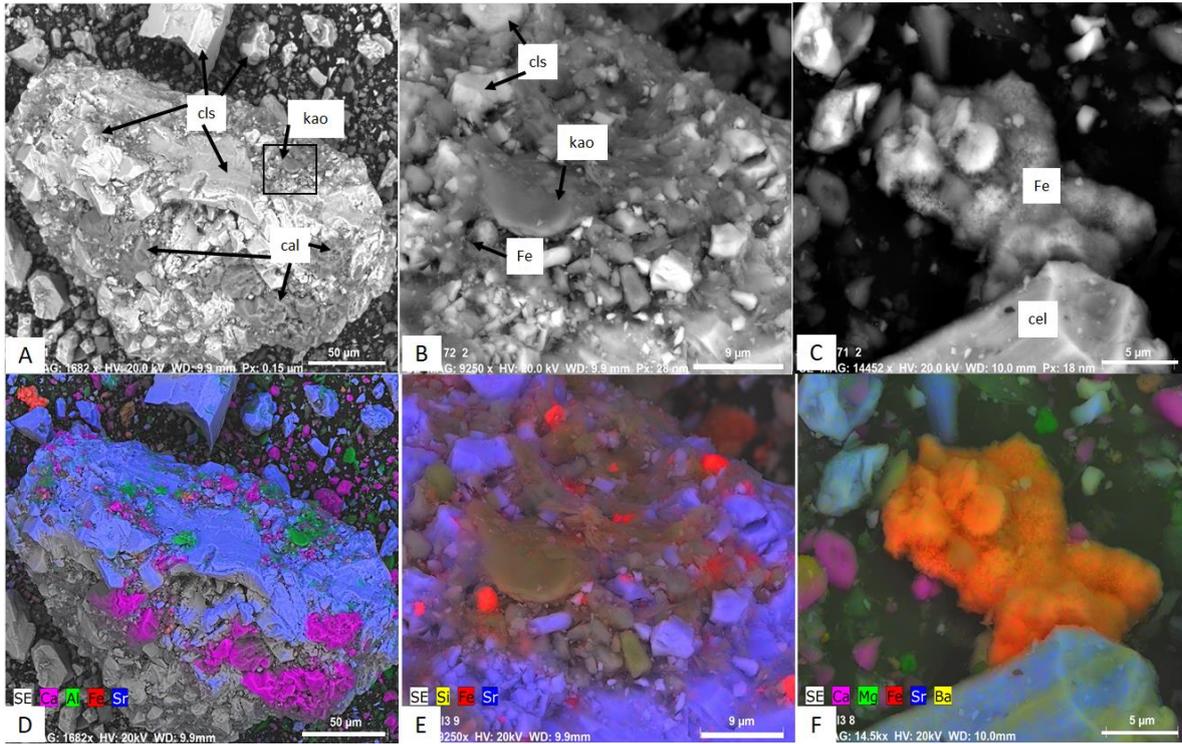


Figure 3. Scanning electron microscopy of E60 sample. **(A–C)** Representative images of mineral (BS mode) showing celestine crystals with brighter illumination (electron dense) and calcite and silicate minerals with lower illumination. **(D–F)** EDX maps showing distribution of relevant chemical elements (Sr in blue, Ca in purple, Ba in yellow, Al in green, and Fe in red) superimposed onto SEM images shown above. cls: celestine; cal: calcite; kao: kaolinite; Fe: iron oxides and hydroxides.

3.4. Transmission Electron Microscopy

Transmission electron microscopy was used to analyze the mineral in more detail. Figure 4 shows representative TEM images of a low-grade mineral (E60) sample with different mineral assemblages made of celestine and calcite crystals associated with clay mineral particles. EDX maps exhibit the distinct chemical composition of different mineral particles in the assemblage. The clay mineral particles were very thin platy crystals rich in Si and Al, which were identified as kaolinite (as confirmed by their characteristic d-spacings in SAED patterns). The kaolinite crystals were often embedded in a low-density gel-like material rich in Si and Al. There were also isolated iron-rich nanoparticles (<200 nm in size) in the assemblages, which demonstrated well-developed crystal faces and produced well-defined diffraction spots with d-spacings (i.e., 0.252 nm) characteristic of magnetite (Figure 4F).

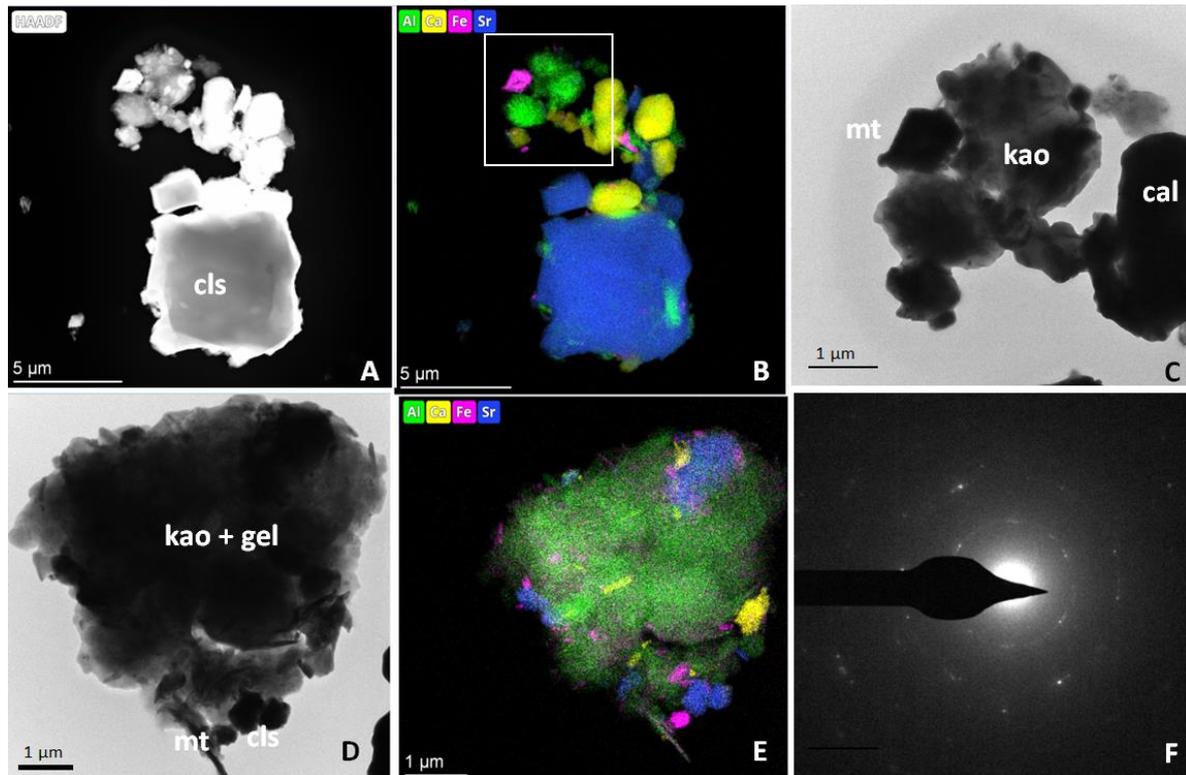


Figure 4. Transmission electron microscopy of E60 sample. Morphology and chemical analysis of mineral assemblages shown in A and D studied using different imaging modes: (A) STEM mode; (B–E) EDX maps showing distribution of relevant chemical elements (Sr in blue, Ca in yellow, Al in green, and Fe in pink). (C,D) Bright field image of mineral assemblage detail (from B) and general view (D); (F) SAED pattern of magnetite nanoparticle. Main mineral phases identified are indicated as follows: cls, celestine; cal, calcite; kao, kaolinite; mt, magnetite. Scale bars: (A,B): 5 μm ; C–E: 1 μm .

3.5. X-ray Fluorescence

X-ray fluorescence analysis was used to determine the bulk chemical composition of the mineral samples and how concentration changes with grain size separation (Figure S9). It shows that the main chemical components determined by XRF are SrSO_4 , BaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 as shown in Table 2 and described in more detail hereafter. The main chemical component was SrSO_4 , with concentrations ranging from 63% to 95%. The second most abundant was CaCO_3 , from 20% to 46%. SiO_2 and Al_2O_3 accounted for 10% or less. The rest of the components were less than 5%.

On the other hand, the celestine ore was grounded and separated in six different grain size fractions, starting from 1 (0.1–0.3 mm) to 6 (5–10 mm), which all significantly differed in their chemical composition. Generally, there is a gradual increase in SrSO_4 concentration with particle size. For instance, in the low- to medium-grade mineral (E60 and E69), SrSO_4 increases from 60–64% in the lowest grain size fraction (EXX_1: 0.2–0.5 mm) to 68–72% in the coarser size fraction (EXX_6: >5 mm). The increase in SrSO_4 concentration is due to the fact that the larger size fractions have a decreased amount of Fe_2O_3 -, SiO_2 -, and Al_2O_3 -rich components. However, this trend is not so evident in the high-grade mineral (E92). Overall,

the results suggest that mineral classification and selection of coarser mineral particles (>5 mm), which represents over 45% of the starting mineral weight, is a low-cost and effective method to concentrate low- and medium-grade celestine ore.

Table 2. Chemical composition of representative celestine mineral samples determined by XRF. Suffixes 1 to 6 correspond to fractions of same mineral sample with different particle sizes: 1 (0.1–0.3 mm), 2 (0.3–0.5 mm), 3 (0.5–1.0 mm), 4 (1–2 mm), 5 (2–5 mm), and 6 (5–10 mm).

Sample	SrSO ₄	BaSO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	MgCO ₃
E60	63.0	1.1	3.1	7.7	3.2	20.6	2.5
E60_1	60.3	1.1	4.1	8.6	3.6	20.6	2.6
E60_2	61.9	1.2	3.7	7.6	3.1	20.6	2.3
E60_3	64.3	1.1	3.6	6.5	2.7	20.1	2.1
E60_4	64.7	1.7	3.1	6.6	2.7	20.5	2.1
E60_5	64.4	1.0	2.8	6.4	2.6	19.5	2.1
E60_6	71.5	1.7	2.4	6.1	2.5	14.4	1.9
E69	70.5	1.2	1.9	5.5	0.0	16.0	2.0
E69_1	64.0	1.2	2.4	6.4	2.6	20.6	3.1
E69_2	62.6	1.3	2.3	6.9	2.8	20.8	3.3
E69_3	63.3	1.1	2.2	6.9	2.8	20.5	3.3
E69_4	64.3	1.1	1.8	5.5	2.3	21.9	3.0
E69_5	68.5	1.2	1.5	3.9	1.6	19.5	2.3
E69_6	67.1	0.9	0.8	2.5	1.0	24.0	1.9
E70	52.2	1.2	0.4	0.9	0.3	46.6	0.9
E80	74.9	0.3	0.7	5.4	0.0	17.3	0.9
E90	95.8	1.9	0.1	0.4	0.3	0.0	0.4
E92	90.7	1.4	0.1	2.2	0.4	2.8	0.7
E92_1	89.8	1.5	0.8	2.5	0.5	3.6	0.9
E92_2	88.2	1.5	0.7	2.6	0.4	4.3	0.8
E92_3	88.9	1.5	0.6	2.4	0.4	3.4	0.8
E92_4	88.7	1.5	0.5	2.1	0.4	3.6	0.7
E92_5	90.4	1.5	0.5	2.3	0.4	3.3	0.6
E92_6	88.4	1.5	0.4	2.9	0.4	5.6	0.5

Correlation Analysis

Pearson correlation analyses for the main chemical components determined by XRF are shown in Table 3. These data provide additional information regarding the chemistry of the mineral and the relationship among chemical components. For instance, there is a strong negative correlation between SrSO₄ and CaCO₃ ($R = -0.939$; $p < 0.001$) as celestine (SrSO₄) is replacing the calcite (CaCO₃) matrix. SrSO₄ is positively correlated with BaSO₄ as Ba is incorporated into celestine, as discussed in the XRD section. SiO₂ and Al₂O₃ are strongly and positively correlated ($R = 0.862$; $p < 0.001$) as they are the main chemical components of clay minerals (kaolinite and paragonite). When plotting SiO₂ versus Al₂O₃, most of the points fall in a straight line except for a few points, which we assume are due to quartz (SiO₂) (see Figure S10). The previous components (SiO₂ and Al₂O₃) are also highly and positively correlated with Fe₂O₃ ($R = 0.909$; $p < 0.001$), indicating that iron oxides and hydroxides are associated with clays. On the other hand, MgCO₃, which is part of dolomite, is also highly correlated with SiO₂ and Al₂O₃ and not correlated with CaCO₃, indicating that dolomite is associated with clays and not with calcite [42].

Table 3. Correlation analysis between phase determined by XRF. Significant correlations ($p < 0.05$) are in bold type.

	SrSO₄	BaSO₄	Fe₂O₃	SiO₂	Al₂O₃	CaCO₃	MgCO₃
SrSO ₄	1.000	0.590	-0.711	-0.681	-0.699	-0.940	-0.525
BaSO ₄	0.590	1.000	-0.294	-0.451	-0.198	-0.595	-0.226
Fe ₂ O ₃	-0.711	-0.294	1.000	0.921	0.909	0.454	0.631
SiO ₂	-0.681	-0.451	0.921	1.000	0.862	0.413	0.679
Al ₂ O ₃	-0.699	-0.198	0.909	0.862	1.000	0.442	0.702
CaCO ₃	-0.940	-0.595	0.454	0.413	0.442	1.000	0.287
MgCO ₃	-0.525	-0.226	0.631	0.679	0.702	0.287	1.000

3.6. X-ray Diffraction

The results of the X-ray diffraction analysis show that the main mineral phases present in the celestine ore are sulfates (celestine), carbonates (calcite, dolomite, and strontianite), and silicates (quartz, kaolinite, paragonite, and illite) as shown in **Table 4** and described in more detail hereafter. The concentration of each mineral was determined using Rietveld refinement of XRD data considering the previously identified mineral phases (see SI Figure S11). In addition, Rietveld analysis was used to refine unit cell parameters to study ionic substitutions in main mineral phases (celestine, calcite, and dolomite).

3.6.1. Sulfates

Celestine was the main mineral phase found in the samples, with concentrations ranging from 60% up to 92%. No other sulfate mineral (barite, gypsum, or anhydrite) was detected by XRD. However, XRF and EDX data show a significant concentration of Ba (up to 1.3 % from XRF data), which seems mainly incorporated into the celestine as a solid solution. The incorporation of Ba into the celestine structure produced a significant increase in the crystal cell parameters (up to 0.1% in the a-axis). Interestingly, the lattice distortions are greater in the mineral with the highest celestine concentrations (E92), which indicates that the barium content in celestine in these samples is slightly higher. For instance, the estimated Ba content in celestine ranges from 0.4% in the samples with 60% celestine (E60) to 1.7% in the samples with 92% celestine (E92). This was estimated from the unit cell parameters (a-axis) of the Ba-celestine, considering the parameters of pure celestine and barite as end members of the solid solution. EDX maps show that Ba is only associated with celestine through its distribution in some crystals, which is not homogenous. Furthermore, some crystals contain parallel veins, which could be indicative of an ex-solution process of a barium-rich phase (Figure 3F).

3.6.2. Carbonates

Calcite was the main carbonate mineral (up to 57%) that formed part of a massive aggregate of micro sparry calcite crystals that have been partially replaced by celestine (Figure 2). Calcite also occurs as a late, second-generation cement, filling in gypsum-crystal molds, desiccation cracks, and veins, after the first-generation, coarse-crystalline celestine [10]. Subsequently, there is a strong negative correlation between the concentrations of the two mineral phases ($R = -0.940$; $p < 0.001$). It has a low Mg content ($< 0.8\%$) as estimated from the calcite unit cell parameters [37]. Dolomite was found in all samples (up to 5.5%) except in the high-grade ones (92% celestine; E92). Another minority carbonate mineral found was strontianite, which showed the highest concentration (up to 3.1%) in the lower-grade mineral (E60).

3.6.3. Silicates

Quartz was present in all mineral samples (up to 5.1%) and was associated with clay minerals (kaolinite, paragonite, and illite). Kaolinite (up to 6.0%), paragonite (up to 4.8%), and illite (<0.5%) were the main clay minerals determined by XRD analysis. Interestingly, in the minority phase, illite was the most abundant clay mineral in the high-grade mineral (92% celestine), whereas kaolinite and paragonite were the dominant phases in the lower-grade ore (60–80%). All these minerals are commonly found in terrigenous sediments derived from the erosion of the Sierra Nevada mountain range and are transported by rivers into the Granada Basin [10]. The mineralogy of clays was confirmed by the preparation of oriented aggregates showing that paragonite and kaolinite were the main clay minerals in the celestine mineral (Figure 3).

3.6.4. Other Minerals

The results of the XRF analysis show that there was a significant amount of iron oxides (up to 4% in lower-grade mineral), though no iron oxides and hydroxides minerals were detected by XRD analysis. However, optical microscopy and SEM-EDX maps show that they are Fe-rich mineral particles, whereas the results of the TEM analysis show that they are magnetite. Terrigenous sediments in the Granada Basin typically have a significant amount of iron oxides.

Table 4. Quantitative mineral composition of samples determined by X-ray diffraction Rietveld method.

	Calcite	Celestine	Strontianite	Quartz	Dolomite	Kaolinite	Illite	Paragonite
E60	24.4	59.1	1.8	5.1	0.5	5.8	0.0	2.4
E60_1	27.1	55.7	1.9	5.4	0.2	6.0	0.1	2.7
E60_2	27.3	55.9	1.5	4.5	0.6	6.1	0.0	2.7
E60_3	23.3	60.2	1.6	3.3	1.4	5.2	0.0	2.3
E60_4	23.5	63.0	1.4	4.0	0.7	4.3	0.0	2.4
E60_5	24.8	59.1	2.5	4.2	1.0	4.7	0.0	2.5
E60_6	18.3	67.9	1.8	4.2	0.7	4.4	0.0	1.8
E69	24.2	58.7	1.8	5.1	0.6	6.0	0.0	2.4
E69_1	25.9	54.9	3.1	4.7	4.2	5.0	0.0	2.6
E69_2	24.0	53.9	2.8	4.4	5.6	4.6	0.0	2.4
E69_3	23.9	55.8	2.9	4.2	5.0	4.8	0.0	2.4
E69_4	25.9	59.0	2.2	4.1	4.4	3.9	0.0	2.6
E69_5	21.3	66.1	1.9	3.2	4.2	2.6	0.0	2.1
E69_6	23.2	67.1	0.3	4.2	3.2	1.4	0.0	2.3
E70	57.3	39.3	0.7	1.2	0.4	0.2	0.1	5.7
E80	28.4	67.3	0.7	1.0	1.3	0.2	0.0	2.8
E90	1.8	92.3	0.8	0.5	3.4	0.3	0.0	0.2
E92	3.9	91.9	1.1	0.5	0.0	2.1	0.0	0.4
E92_1	3.6	93.2	0.7	1.2	0.0	1.2	0.0	0.4
E92_2	2.7	94.6	0.2	1.9	0.0	0.2	0.0	0.3
E92_3	3.2	93.0	0.1	3.1	0.0	0.4	0.0	0.3
E92_4	3.8	92.9	0.1	1.9	0.0	0.5	0.6	0.4
E92_5	3.2	93.0	0.1	2.6	0.0	0.4	0.6	0.3
E92_6	4.6	92.4	0.1	2.0		0.4	0.5	0.5

3.6.5. Correlation Analysis

Correlation analyses for the main mineral phases determined by XRD are shown in Table 5. These data provide additional information about the mineralogy of the samples. For instance, there is a strong negative correlation between celestine and calcite as the calcite micritic matrix is replaced by celestine. Calcite strongly correlates with clays but not with dolomite, which indicates that these two carbonates are not associated with each other. Strontianite is strongly and positively correlated with calcite, dolomite, quartz, and clay minerals and negatively correlated with celestine. In particular, strontianite shows the strongest correlation

with dolomite, suggesting a common origin. Dolomite and other minority minerals could have a microbial origin [43]. Celestine replacement of the carbonate matrix could be interpreted as a mineral dissolution replacement reaction. When a solution comes into contact with highly soluble chemically reactive minerals (i.e., calcite and gypsum), they start to dissolve, releasing ions that induce the precipitation of less soluble minerals (apatite, celestine, and barite) [6,44]. In the dissolution–replacement reaction, there is some porosity generation that facilitated its progression. In this case, the high porosity of the carbonate matrix should have facilitated the replacement.

Clays (kaolinite and paragonite) are strongly correlated among themselves. Quartz comprises all parts of the finer fraction of the mineral. Another interesting relationship is the strong and positive correlation between iron oxides and the concentration of quartz and clay minerals, particularly kaolinite ($R = 0.810$; $p < 0.001$). Figure S10 shows the relationship between % Al_2O_3 and % SiO_2 obtained by XRF. This association is confirmed by TEM showing magnetite with kaolinite. The association of iron oxides with clay minerals (kaolinite) suggests a common detrital origin.

Overall, these results are consistent with XRF data, which show a high correlation with XRD data for the main chemical and mineral components (Figure S12). However, linear regression analysis of XRF and XRD data for some minerals shows that XRF data underestimate the concentration of certain minerals (calcite) (Figure S13) as independently confirmed by TGA (see Table S2 and Figure S14). The later data show that there is a better correlation between the calculated concentrations of carbonate minerals by quantitative XRD Rietveld analysis and TGA data than by XRF and TGA data. Moreover, XRD analysis provides complementary and more detailed information about different minority mineral phases (strontianite, dolomite, and clays) and their chemical associations, which was not possible to obtain from only XRF or EDX data. The results of the TEM analysis confirmed the occurrence of specific clay minerals (kaolinite) and the presence of magnetite nanoparticles, which were associated with clays.

On the other hand, the grinding and size separation processes produced mineral fractions with significantly different mineral compositions. In coarser fractions (e.g., E60_6), there was a gradual loss of calcite, whereas in the more fine-grained minerals (clays), there was a significant enrichment of the ore that increased the concentration of celestine up to 12 percent units (from 55.7% up to 67.9%; E60; Table 4). In high-grade minerals (E92), as also seen by XRF, there was no additional increase in the concentration of celestine, and there was only a small reduction in the amount of clays. Therefore, there is no clear benefit in applying this method to a high-grade mineral.

Table 5. Correlation analysis between phase determined by XRD. Significant correlations ($p < 0.05$) are in bold type.

	Calcite	Celestine	Strontianite	Quartz	Dolomite	Kaolinite	Illite	Paragonite
Calcite	1.000	-0.940	0.474	0.384	0.213	0.416	-0.374	0.805
Celestine	-0.940	1.000	-0.711	-0.623	-0.374	-0.674	0.432	-0.840
Strontianite	0.474	-0.711	1.000	0.653	0.611	0.810	-0.444	0.541
Quartz	0.384	-0.623	0.653	1.000	0.259	0.841	-0.211	0.429
Dolomite	0.213	-0.374	0.611	0.259	1.000	0.210	-0.257	0.077
Kaolinite	0.416	-0.674	0.810	0.841	0.210	1.000	-0.370	0.598
Illite	-0.374	0.432	-0.444	-0.211	-0.257	-0.370	1.000	-0.342
Paragonite	0.805	-0.840	0.541	0.429	0.077	0.598	-0.342	1.000

4. Conclusions

Montevive celestine ore is made of prismatic celestine crystals that are replacing a matrix of micro sparry calcite. Other minority minerals are strontianite, dolomite, quartz, and clays (kaolinite, paragonite, and illite). There is also a certain amount of iron oxides and hydroxides (mainly magnetite) associated with clays. This study analyzed the mineralogy of celestine using complementary analytical techniques (XRF, XRD, SEM-EDX, TEM-EDX, and TGA), which provides detailed information about mineral associations and their origin. For instance, XRD Rietveld quantitative analysis provides more detailed information about different minority mineral phases (strontianite, dolomite, and clays) and their chemical associations, which was not possible to obtain from XRF or EDX data alone. TEM analyses confirm the occurrence of specific clay minerals (kaolinite) and the presence of magnetite nanoparticles associated with clays. The combination of different techniques also allowed us to validate the

results obtained from other techniques (TGA and XRD for carbonate mineral). These data show that XRD Rietveld quantitative analysis provides a better estimation of the concentration of certain minerals (e.g., calcite) than XRF. This study demonstrated that low-to medium-grade celestine mineral (about 60% celestine), which is currently uneconomical and accumulated in dumps and mine tailings, can be concentrated through a low-cost and eco-friendly method based on grinding and size separation. The coarser fractions (>5 mm) have a greater concentration of celestine (up to 12 percent units more) due to the selective loss of calcite and other minerals (quartz, clays, and iron oxides). This process cannot be applied to high-grade minerals (about 90% celestine) as there is no additional increase in the concentration of celestine. This study can help in the exploitation and enrichment of mineral deposits, reducing the economic cost of extraction while minimizing the generation of residues that negatively impact the environment. This would, in turn, make the mine operation more sustainable and eco-friendlier. In the near future, other mineral concentration methods (based on high-density media) will be analyzed.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: www.mdpi.com/xxx/s1, Figure S1: Sample E70, Figure S2: Sample E 80, Figure S3: Sample E90. Figure S4: Assembly electric vibrator, Figure S5: Gravimetry fractions, Figure S6: Optical microscopy of celestine crystals replacing carbonate, sample E69., Figure S7: Scanning electron microscopy (a) and compositional SEM map of E69 sample (b)., Figure S8: Granulometry results, % **mass**, and **f_i** to each diameter (mm) in E60, E69, E92 samples, Figure S9: X-ray fluorescence (representative XRF spectra of one of the samples (E69), Figure S10: Correlation Al₂O₃ /SiO₂ obtained in XRF., Figure S11: Rietveld refinement of X-ray diffraction data used for quantitative mineral analysis, Figure S12: Linear regression model between % Sr(SO₄)Ba obtained by XRF and DRX, Figure S13: Linear regression model between % CaCO₃ obtained by XRF and DRX, Figure S14: % CaCO₃ by TGA vs % CaCO₃ by XRF or DRX; Table S1: Granulometry results, % **mass**, and **f_i** to each diameter (mm) in E60, E69, E92 samples, Table S2: Comparative % CaCO₃ by DXR, XRF and TGA methods,

Author Contributions: Conceptualization and methodology: A.B.R.N., M.J.M.B., M.C.H. and N.A.R.; software, N.A.R. and M.J.M.B.; validation and formal analysis: A.B.R.N. and N.A.R.; investigation: A.B.R.N. and N.A.R.; writing—original draft preparation, A.B.R.N., M.J.M.B. and N.A.R.; writing—review and editing: A.B.R.N., M.J.M.B., N.A.R., M.C.H. and J.M.M.; project administration and funding acquisition: A.B.R.N., M.J.M.B. and N.C.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript

Funding: This research was funded by Programa Doctorado Industrial PP19.01, UCE PP 2016.05 (Universidad de Granada), and RNM-938 (Junta de Andalucía).

Data Availability Statement: All data is freely available and can be requested to the authors.

Acknowledgments: We thank Isabel Sanchez, Rocio Marquez, Cecilia de la Prada, and Miguel Angel Salas (CIC-UGR) for their help with the analyses.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Nesse, W.D. *Introduction to Mineralogy*; Oxford University Press: New York, NY, USA, 2000.
2. Butler, J.C. Selected Aspects of the Crystal Chemistry of BaSO₄, SrSO₄ and PbSO₄ Selected Aspects of the Crystal Chemistry of BaSO₄, SrSO₄ and PbSO₄. Ph.D. Thesis, Universidad de Ohio, Athens City, OH, USA, 1941.
3. Chang, L.L.Y.; Howie, R.A.; Zussman, J. *Rock-forming Minerals, 5B: Non Silicates*, 2nd Edition; Longman: London, UK, 1996.
4. Colville, A.A.; Staudhammer, K. A refinement of the structure barite. *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 1877–1880.
5. Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*; Wiley Online Library Ed.; EEUU: New York, NY, USA, 1967. <https://doi.org/10.1107/S0021889870006702>.
6. Forjanés, P.; Astilleros, J.M.; Fernández-Díaz, L. The formation of barite and celestine through the replacement of gypsum. *Minerals* **2020**, *10*, 189. <https://doi.org/10.3390/min10020189>.
7. Hanor, J.S. Frequency distribution of compositions in the barite-celestine series. *Am. Mineral.* **1968**, *53*, 1215–1222.
8. Cohén, Á. Minas y Mineros de Granada (Siglos XIX y XX). Granada, España: Diputación de Granada. 2002. Available online: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=86054> (accessed on 4 September 2022).
9. Hanor, J. A model for the origin of large carbonate and evaporite-hosted celestine (SrSO₄) deposits. *J. Sediment. Res.* **2004**, *74*, 168–175. <https://doi.org/10.1306/092203740168>.
10. Martín, J.M.; Ortega Huertas, M.; Torres Ruiz, J. Genesis and evolution of strontium deposits of the granada basin (southeastern Spain)—Evidence of diagenetic replacement of a stromatolite belt. *Sediment. Geol.* **1984**, *39*, 281–298. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(84\)90055-1](https://doi.org/10.1016/0037-0738(84)90055-1).

11. Taberner, C.; Marshall, J.D.; Hendry, J.P.; Pierre, C.; Thirlwall, M.F. Celestine formation, bacterial sulphate reduction and carbonate cementation of eocene reefs and basinal sediments (igualada, NE Spain). *Sedimentology* **2002**, *49*, 171–190. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00437.x>.
12. Riding, R.; Braga, J.C.; Martín, J.M.; Sánchez-Almazo, I.M. Mediterranean Messinian Salinity Crisis: Constraints from a coeval marginal basin, Sorbas, southeastern Spain. *Mar. Geol.* **1998**, *146*, 1–20.
13. Wallace, A.F. Organic interfaces enhance strontium content of marine barite. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 13161–13162. <https://doi.org/10.1073/pnas.1908013116>.
14. Alía, J.M.; Edwards, H.G.M.; López-Andrés, S.; González-Martín, P.; García-Navarro, F.J.; Mansour, H.R. FT-raman study of three synthetic solid solutions formed by orthorhombic sulfates: Celestine-barytes, barytes-anglesite and celestine-anglesite. *Spectrosc. Lett.* **2000**, *33*, 323–336. <https://doi.org/10.1080/00387010009350079>.
15. Chen, Y.; Huang, E.; Yu, S. High-pressure raman study on the BaSO₄-SrSO₄ series. *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 2050–2052. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.08.023>.
16. García-Veigas, J.; Rosell, L.; Cendón, D.I.; Gibert, L.; Martín, J.M.; Torres-Ruiz, J.; Ortí, F. Large celestine orebodies formed by early-diagenetic replacement of gypsified stromatolites (upper miocene, monte vive-escúzar deposit, granada basin, Spain). *Ore Geol. Rev.* **2015**, *64*, 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.07.009>.
17. James, R.W.; Wood, W.A. The crystal structure of barytes, celestine and anglesite. *Proc. R. Soc. Lond.* **1925**, *109*, 598–620.
18. Perri, E.; Gindre-Chanu, L.; Caruso, A.; Cefalà, M.; Scopelliti G.; Tucker, M. Microbial-mediated pre-salt carbonate deposition during the Messinian salinity crisis (Calcare di Base fm., Southern Italy). *Mar. Pet. Geol.* **2017**, *88*, 235–250.
19. European Union. *Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the Eua Foresight Study*; Publications Office of the European Union: Luxemburg, 2020. <https://doi.org/10.2873/865242>. Available online: <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42881> (accessed on).
20. Free And Open Patent and Scholarly Search. Available online: <http://www.lens.org> (accessed on 4 September 2022).
21. Ober, J.A. Mineral commodity summaries 2016. In *Mineral Commodity Summaries*; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA, 2016; p. 205.
22. Jiménez-Peñalvarez, J.D. Nieve, oro, sal, estroncio. historia de la minería en Granada. 2008. Available online: <https://www.ugr.es/~jorgejp/InvestDoc/mineria.pdf> (accessed on).
23. Melgarejo, J.C.; Proenza, J.A.; Galí, S.; Llovet, X. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín De La Soc. Geológica Mex.* **2010**, *62*, 1–23.
24. Petruk, W. *Applied Mineralogy in the Mining Industry*; Elsevier Science BV: Amsterdam, The Netherlands; New York, NY, USA, 2000.
25. Vassilev, S.V.; Tascón, J.M.D. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: A critical overview. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 271–281. <https://doi.org/10.1021/ef020113z>.
26. Cheary, R.W.; Coelho, A.A.; Cline, J.P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. **2004**, *109*, 1–25. <https://doi.org/10.6028/jres.109.002>.
27. Girard, A.; Stekiel, M.; Spahr, D.; Morgenroth, W.; Wehinger, B.; Milman, V.; Nguyen-Thanh, T.; Mirone, A.; Minelli, A.; Paolasin, L.; et al. Structural, elastic and vibrational properties of celestine, SrSO₄, from synchrotron x-ray diffraction, thermal diffuse scattering and raman scattering. *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *31*, 055703. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaf0ef>.
28. Rodríguez-Navarro, A.B. XRD2DScan: New software for polycrystalline materials characterization using two-dimensional X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 905–909. <https://doi.org/10.1107/S0021889806042488>.
29. Rodríguez-Navarro, A.B.; Alvarez-Lloret, P.; Ortega-Huertas, M.; Rodríguez-Gallego, M. Automatic crystal size determination in the micrometer range from spotty X-ray diffraction rings of powder samples. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 2232–2238. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00998.x>.
30. Salazar, S.; Bravo, J.; Castellanos Román, M. Identificación de la Fracción Mineral del Aerosol Atmosférico, en Una Zona Urbana de la Ciudad de México Por Medio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X. *Atmósfera* **2009**, *2*. Available online: <https://www.revistascca.unam.mx/atm/index.php/atm/article/view/8278> (accessed on).
31. Conesa Ferrer, J.A. *Curso Básico de Análisis Térmico*; Editorial Club Universiatrio: Alicante, Spain, 2000.
32. Manzaneda Cábalá, J.R. Aplicación de Microscopía en el Procesamiento de Minerales Por Flotación. Ph.D. Thesis, University of Lima, Lima, Peru, 2010.
33. Igathinathane, C.; Ulusoy, U.; Pordesimo, L.O. Comparison of particle size distribution of celestine mineral by machine vision ΣVolume approach and mechanical sieving. *Powder Technol.* **2012**, *215*, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.037>.
34. Ballester, A.; Verdejo, L.F.; Sancho, J. *Metalurgia Extractiva (Volumen 1)*; Sintesis: Madrid, Spain, 2014.
35. Calero de Hoces, M. Aprovechamiento de Recursos Geológicos Andaluces. Concentración de Celestina. Ph.D. Thesis, Universidad de Granada, Granada, Spain, 1994.
36. Garcés de los Fayos Toruner, F. Procedimiento para enriquecimiento en estroncio de mineral de celestina. 1986. Available online:

https://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/2003_04/estronci03.pdf (accessed on 4 September 2022).

37. Santos, H.; Neumann, R.; Ávila, C. Mineral Quantification with Simultaneous Refinement of Ca-Mg Carbonates Non-Stoichiometry by X-ray Diffraction, Rietveld Method. *Minerals* **2017**, *7*, 164.
38. Garske D.; Peacor D.R. Refinement of the strontium of celestine. *Kristallogr.* **1965**, *121*, 204.
39. Ball, T.K.; Booth, S.J.; Nickless, E.F.P.; Smith, R.T. Geochemical prospecting for baryte and celestine using a portable radioisotope fluorescence analyzer. *J. Geochem. Explor.* **1979**, *11*, 277–284. <https://doi.org/>
40. Li, K.; Li, G.; Zhao, G.; Lu, Y.; Shao, K. Method for simultaneously detecting fluorite, barite and celestine, involves preparing artificial standard material followed by preparing standard sample, scanning standard sample, establishing standard curve and detecting content. Patent, 2018. Available online: <https://patents.google.com/patent/CN108051468A/en> (accessed on 4 September 2022)
41. Liu, C.L.; Zhang, L.; Xu, L.J.; Su, Z.M.; Xie, T.P.; Wang, Y.A. Sr speciation in producing SrCO₃ with celestine. *Acta Geochim.* **2014**, *33*, 244–247. <https://doi.org/10.1007/s11631-014-0683-1>.
42. López-Quirós, A.; Barbier, M.; Martín, J.M.; Puga-Bernabéu, Á.; Guichet, X. Diagenetic evolution of Tortonian temperate carbonates close to evaporites in the Granada Basin (SE Spain). *Sediment. Geol.* **2016**, *335*, 180–196.
43. García-del-Cura, M.A.; Sanz-Montero, M.E.; La Iglesia, A.; Ordóñez, S. Carbonate facies and sedimentological model of travertine-tufa quaternary deposits in the Betic Cordillera (SE Spain). In Proceedings of the 27 th IAS Meeting of Sedimentology Alghero, Italy, 20–23 September 2009; p. 518.
44. Roncal-Herrero, T.; Astilleros, J.M.; Bots, P.; Rodríguez, Blanco, J.D.; Prieto, M.; Benning, L.G. and Fernández-Díaz L. Reaction pathways and textural aspects of the replacement of anhydrite by calcite at 25 °C. *Am. Mineral.* **2017**, *120*, 1270–1278.

1.SUPPLEMENTARY MATERIAL

1.1 Sample selection



Figure S1 Sample E70

FiguraS2 Sample E80

Figure S3 Sample E90

After the samples were collected, granulometry was made with the electric vibrator and the sieve assembly to obtain the granulometry fractions showed in **Figure S4** and **Figure S5** respectively.



Figure S4 Assembly electric vibrator and sieves

Figure S5 Gravimetry fractions

1.2 Optical microscopy and scanning electron microscopy

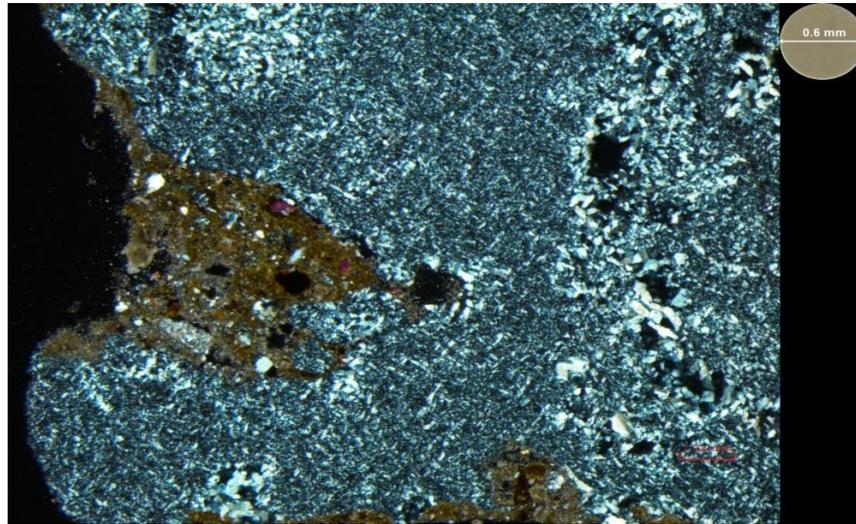


Figure S6 Optical microscopy of celestine crystals replacing carbonate, sample E69.

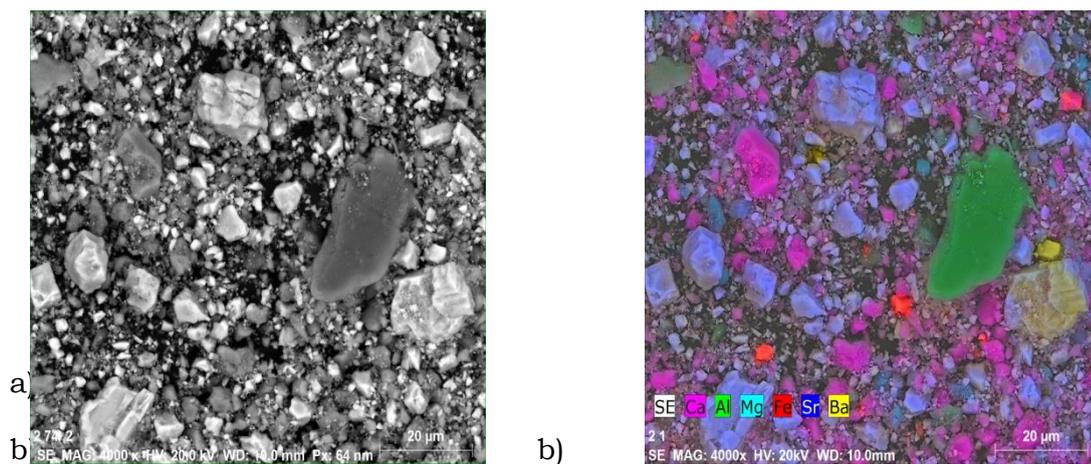


Figure S7 Scanning electron microscopy (a) and compositional SEM map of E69 sample (b).

1.3 Granulometry study

Table 1 and Figure S8 shows the % $mass_r$ (retained mass percentage accumulated in each sieve) and f_i (the retained mass in each sieve divided between the total mass). The mass mineral above 10 mm is 12,07 % in E60 sample and the predominant fraction is 5mm-10mm. In contrast, fraction mineral >10 mm is 29,08 % in E69 and 32,52% in E92 and fraction mineral >10 mm is the predominant fraction in both cases. The 90% of mineral mass is above 315 micras in E60 and E69 samples but is above of 100 micras in E92 sample.

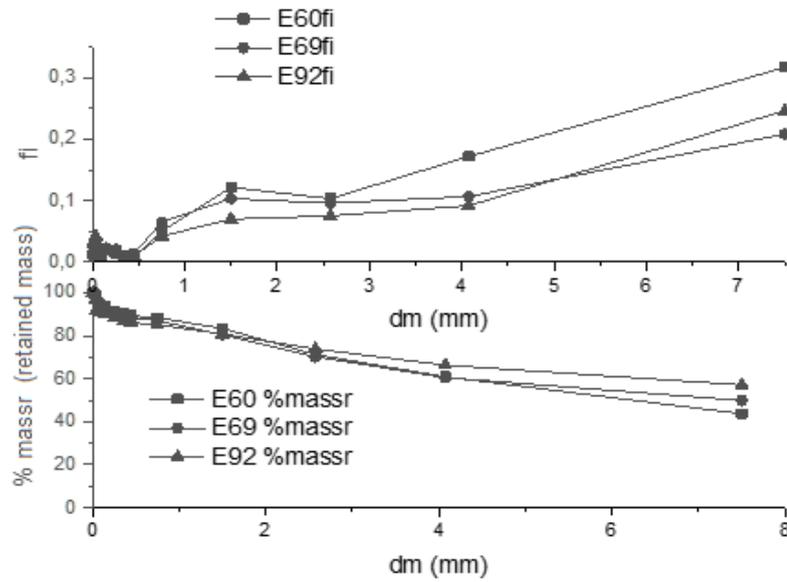


Figure S8 Granulometry results, % **mass_r** and **f_i** to each diameter (mm) in E60, E69, E92 samples

Table S1 Granulometry results, % **mass_r** and **f_i** to each diameter (mm) in E60, E69, E92 samples.

	d_m (mm)	f_i	E60		E69		E92	
			%mass_r	f_i	%mass_r	f_i	%mass_r	
>10mm	0	0,121	12,07	0,290	29,08	0,325	32,52	
10mm-5mm	7,5000	0,317	43,77	0,208	49,93	0,247	57,18	
5mm-3.15mm	4,0750	0,172	60,95	0,107	60,60	0,092	66,36	
3.15mm-2mm	2,5750	0,103	71,28	0,096	70,18	0,075	73,89	
2mm-1mm	1,5000	0,122	83,43	0,103	80,52	0,070	80,88	
1mm-500µm	0,7500	0,050	88,40	0,065	87,04	0,042	85,11	
500µm-400µm	0,4500	0,009	89,30	0,014	88,42	0,010	86,11	
400µm-315µm	0,3575	0,008	90,12	0,011	89,51	0,008	86,90	
315µm-200µm	0,2575	0,015	91,57	0,021	91,58	0,015	88,35	
200µm-100µm	0,1500	0,020	93,57	0,022	93,82	0,020	90,38	
100µm-71µm	0,0855	0,011	94,64	0,009	94,73	0,010	91,40	
71µm-50µm	0,0605	0,010	95,65	0,010	95,71	0,014	92,77	
50µm-20µm	0,0350	0,032	98,81	0,031	98,83	0,042	96,93	
<20µm	0,0100	0,012	100,00	0,012	100,00	0,031	100,00	

This table include the E60, E69, E92 granulometric results

1.4 X-Ray fluorescence and diffraction

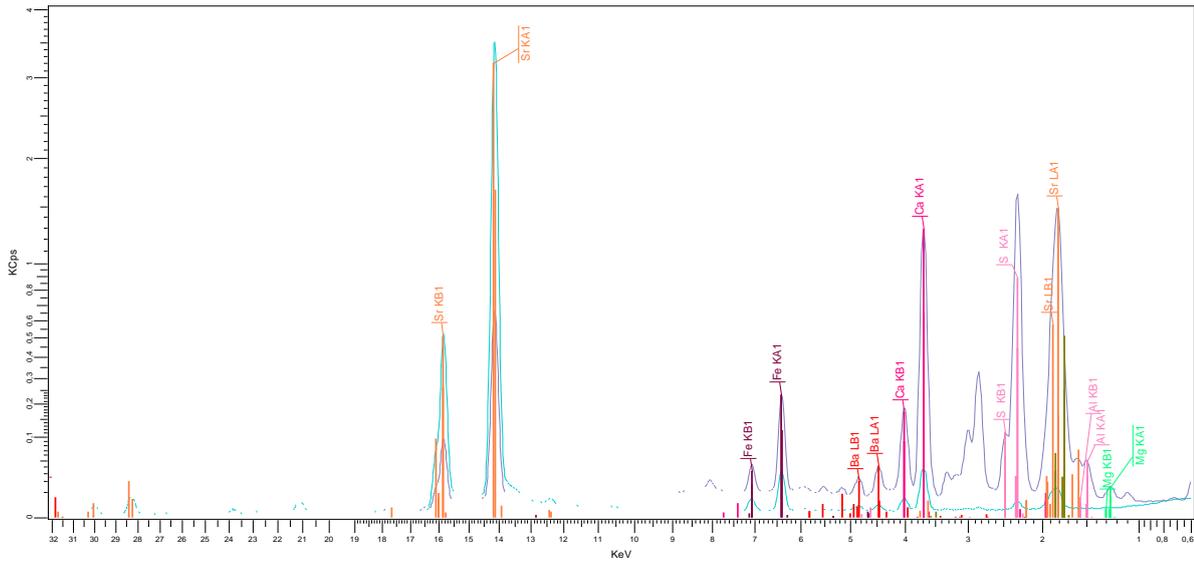


Figure S9 X-ray fluorescence (representative XRF spectra of one of the samples (E69)

1.4.1 X-Ray fluorescence and diffraction

Figure S10 shows the relationship between % Al₂O₃ and % SiO₂ obtained in XRF (Table 2).

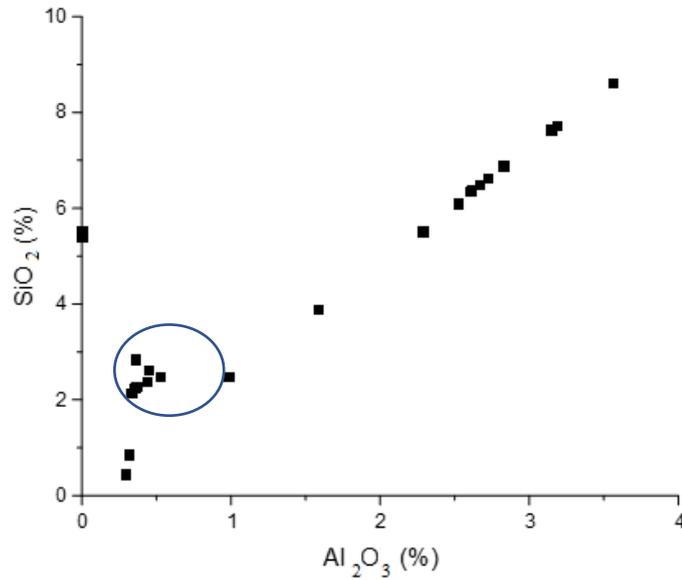


Figure S10 Correlation Al₂O₃ /SiO₂ obtained in XRF

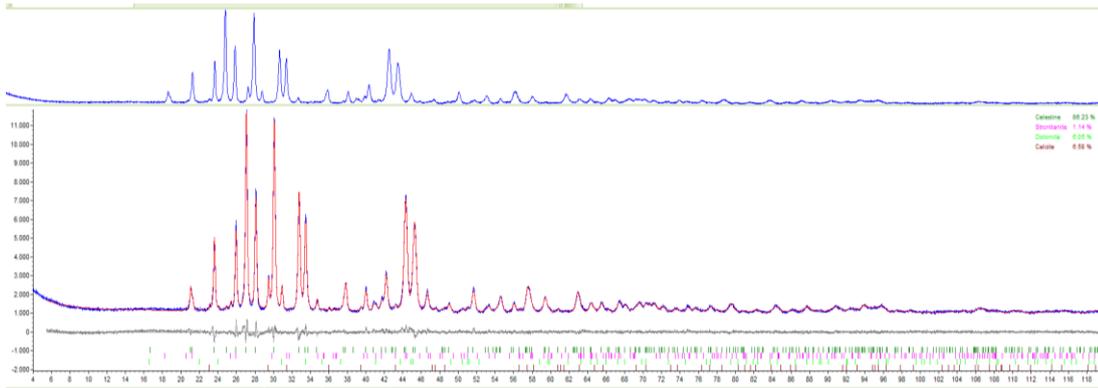


Figure S11 Rietveld refinement of X-ray diffraction data used for quantitative mineral analysis

1.4.2 Study of XRF and DRX correlation

Figure S10 shows the relationship between % Al_2O_3 and % SiO_2 obtained in XRF (**Table 2**). Data in **Table 2** and **Table 4** helped to make the correlation graphics of linear regression (**Figure S11, S12**). **Figure S11** shows the relationship between % $\text{SrSO}_4(\text{Ba})$ obtained in XRF and DRX techniques, with a lineal fit whose equation is $y = 25,770 + 1,239 x$. **Figure S12** shows the relationship between % CaCO_3 obtained by XRF and DRX with a lineal fit equation $y = 0,207 + 1,239 x$. The Pearson coefficient showed a high correlation in both mineral phases (Pearson's up to 0,98).

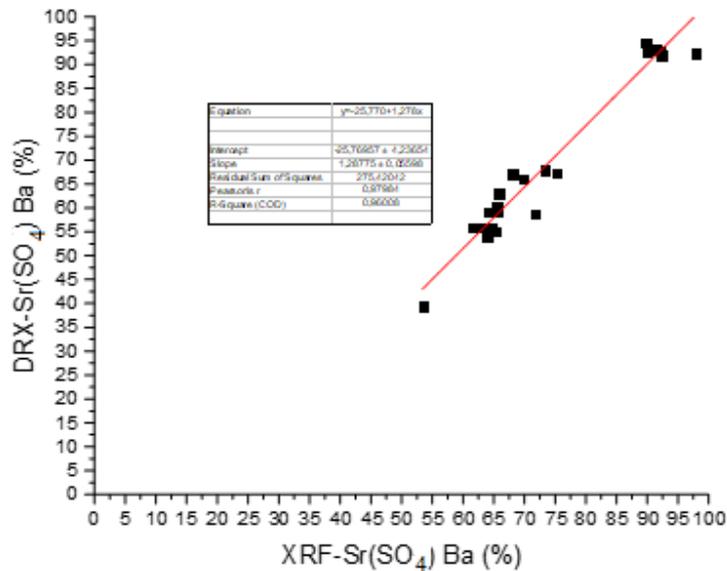


Figure S12 Linear regression model between % $\text{Sr}(\text{SO}_4)\text{Ba}$ obtained by XRF and DRX

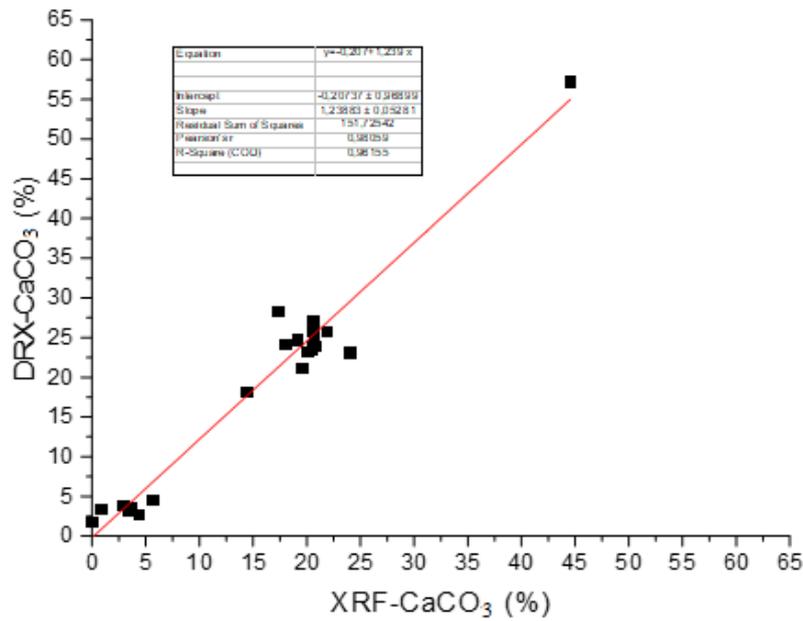


Figure S13 Linear regression model between % CaCO₃ obtained by XRF and DRX

To validate mineralogical CaCO₃ composition by XRF and DRX results, investigators applied TGA technique.

Table S2 shows the comparison between percentage CaCO₃ by XRF and DRX with percentage CaCO₃ by TGA/DCS.

Table S2 Comparative % CaCO₃ by DXR, XRF and TGA methods

Sample	CaCO ₃ % - XRF	CaCO ₃ - DRX	CaCO ₃ - TGA
E60	20,62	24,35	27,06
E60_1	20,59	27,06	26,74
E60_2	20,60	27,3	26,23
E60_3	20,07	23,33	26,01
E60_4	20,51	23,49	25,00
E60_5	19,09	24,8	24,87
E60_6	14,43	18,28	18,60
E69	18,03	23,25	27,11
E69_1	20,55	25,89	30,49
E69_2	20,55	24,03	29,76
E69_3	20,47	23,88	28,27
E69_4	21,87	25,87	28,96
E69_5	19,54	21,3	27,14
E69_6	23,95	23,24	24,79
E70	44,55	57,29	54,45
E80	17,28	28,44	25,83
E90	0	1,81	0,43
E92	2,84	3,88	4,42
E92_1	0,86	3,56	3,51
E92_2	4,31	2,74	4,41
E92_3	3,38	3,17	3,13
E92_4	3,58	3,81	3,83
E92_5	3,33	3,21	2,73
E92_6	5,59	4,62	5,51

It can be appreciated with the slope of linear regression that if XRF technique is used 23,69% carbonates are underestimated ($y = 0,036 + 0,763x$). If DRX technique is applied, carbonates are underestimated in 3,78% ($y = -0,524 + 0,962x$) **Figure S14**.

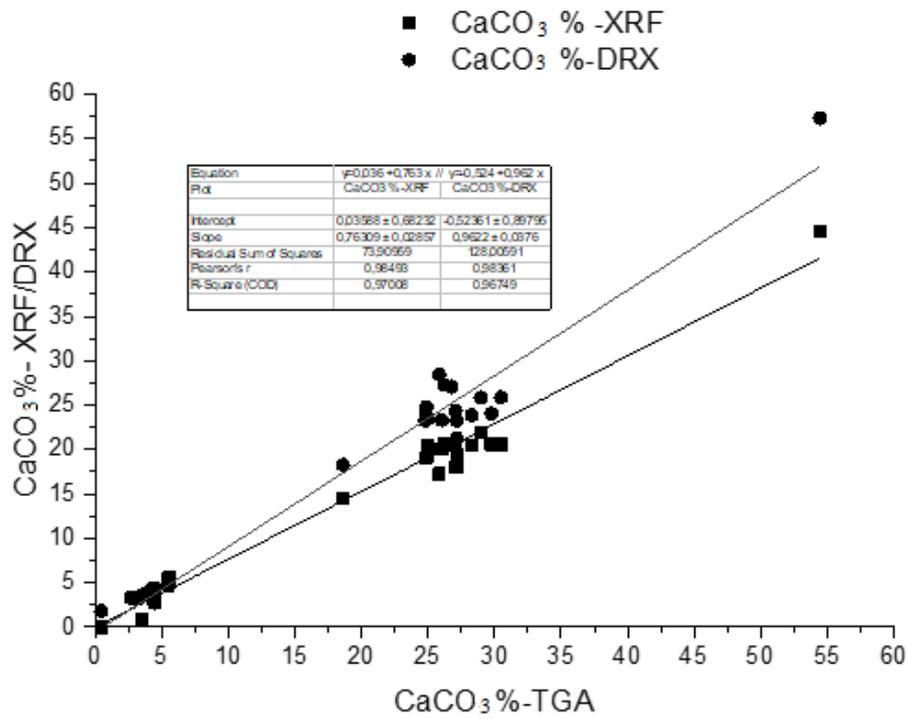


Figure S14 % CaCO₃ by TGA vs % CaCO₃ by XRF or DRX



applied sciences

IMPACT
FACTOR

2.7

CITESCORE

4.5

Article

Laboratory-Scale Optimization of Celestine Concentration Using a Hydrocyclone System

Noemi Ariza-Rodríguez, Alejandro B. Rodríguez-Navarro, Mónica Calero de Hoces and Mario J. Muñoz-Batista

<https://doi.org/10.3390/app131810206>



Appl. Sci. 2023, 13(18), 10206; <https://doi.org/10.3390/app131810206>

Article

Laboratory-Scale Optimization of Celestine Concentration Using a Hydrocyclone System

Noemi Ariza-Rodríguez ^{1,2,3,*} Alejandro B. Rodríguez-Navarro ², Mónica Calero de Hoces ^{1,*} and Mario J. Muñoz-Batista ¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, Avda. Fuentenueva, 18071 Granada, Spain;

²Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Sciences, University of Granada, Avda. Fuentenueva, 18071 Granada, Spain;

³Canteras Industriales S.L., 18110 Granada, Spain

*Correspondence: noemiar@correo.ugr.es (N.A.-R.); mcaleroh@ugr.es (M.C.d.H.)

Abstract: A pilot hydrocyclone plant was used to concentrate medium-grade celestine ore (67% celestine) from the Monteive deposit in Granada (Spain) by using a dense media concentration (DMS) process. To optimize the concentration process, several types of heavy minerals (coarse, fine C40 ferrosilicon and/or magnetite) were used to prepare a dense media with a constant density of 3.0 kg/L. Then, the dense media (loaded with run-of-mine celestine mineral) was fed into the hydrocyclone system. The mineral was then separated into two streams, the first containing the mineral fractions that float (over stream) and the second containing fractions that sink (under stream) in the dense media. Next, the heavy minerals (ferrosilicon and/or magnetite) were recovered from the dense media using magnetic separation. The celestine mineral recovered from each stream was divided into two fractions with particles size above or below 250 μm to study the effect of the mineral particle size on the separation process. Their mineral composition was quantified by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld method. The celestine is preferentially concentrated in the under stream in the mineral fraction with particles larger than 250 μm (up to 90% celestine). The optimum results (highest % of celestine) were obtained after desliming and using the ferrosilicon C40 medium, which has the smallest particle size (<40 μm) of all media used. The results of this study show that medium-grade celestine mineral accumulated in the mine tailings can be efficiently concentrated using a DMS process, which could help in making mine operations more sustainable and eco-friendlier.

Keywords: celestine; dense medium; hydrocyclone; DMS concentration

1. Introduction

Access to affordable raw materials and minerals is essential for our industrial, social, and technological progress. A recent European Union (EU) study titled Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors defined 30 materials as critical raw materials (CRM), including aluminum, lithium, titanium, and strontium for the first time in 2021 [1]. This report also highlights the vulnerable situation of the EU regarding its dependence on critical materials from other countries. The Monteive mine (Granada, Spain) contains the largest European deposit of celestine, which is the main source of strontium. The celestine ore consists of mineralized stromatolites, originally made of calcite, which have been partially replaced by celestine [2,3,4]. In addition to celestine and calcite, the celestine mineral also

contains other minority phases such as dolomite, strontianite, quartz, clay minerals (kaolinite, paragonite, and illite), iron oxides, and hydroxides, which are part of a finer mineral fraction.

Canteras Industriales S.L. (CI), the company that operates the mine, has traditionally processed only high-grade mineral (approximately 80% celestine), while the lower-grade mineral has accumulated in mine tailings and dumps. To make mine operation more sustainable and decrease its impact, CI is exploring new ways to process and concentrate the medium-grade mineral. Celestine mineral concentration and recovery would reduce mine operation costs by avoiding blasting and clearings, ground displacement, generation of residues, and fuel consumption. Overall, it would minimize the impact of the mine operation, making it more sustainable and eco-friendlier.

The most commonly used methods for celestine concentration are classification by particle size, which separates the minerals present according to their grain size [5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15]; gravimetric concentration by dense media (in hydrocyclones, drums, or spirals), which separates minerals by density differences and hydrodynamic drag [10]; and flotation methods, which use differences in the surface properties of minerals for separation [16,17]. Oil agglomeration methods have also been used to concentrate celestine [18,19].

The relative high density of celestine (3.96 kg/L) makes it susceptible to separation from other associated lower density minerals (i.e., quartz 2.65 kg/L, calcite 2.71 kg/L, illite 2.80 kg/L, dolomite 2.84 kg/L) using a dense medium. Dense media separation (DMS) methods separate the mineral of interest from the gangue minerals using a suspension of dense medium minerals operated in a circuit [20]. However, the dense medium is a heterogeneous suspension of finely ground particles of a different nature (dense medium minerals and raw ore mineral) in water. Thus, mineral particle size and shape, as well as the properties of the dense medium minerals (i.e., ferrosilicon, magnetite) used to prepare the dense medium influence the separation process [11,21,22]. The DMS method is considered practical for large particle sizes; however, some studies show good separation for particles as small as 25 μm [15,23,24]. Depending on the run-of-mine mineral's particle size, the DMS process uses cyclones, drums, or baths for processing circuits [20]. In this study, considering the characteristics of the run-of-mine celestine mineral (particle size from 100 μm to 6 μm), a hydrocyclone system was chosen. The run-of-mine mineral in the suspension (in this case, celestine ore) is fed, at high pressure, into the top of the hydrocyclone system, entering it tangentially [25]. Then, the run-of-mine mineral components are separated by their densities and drag. The lighter mineral particles float and emerge in the over stream and the heavier mineral particles (e.g., celestine and strontianite) sink and emerge in the under stream (see **Figure 1**). However, in the hydrodynamic regime of the hydrocyclone, the mineral particles' behavior is also affected by other factors (i.e., particle size and shape, flow rate).

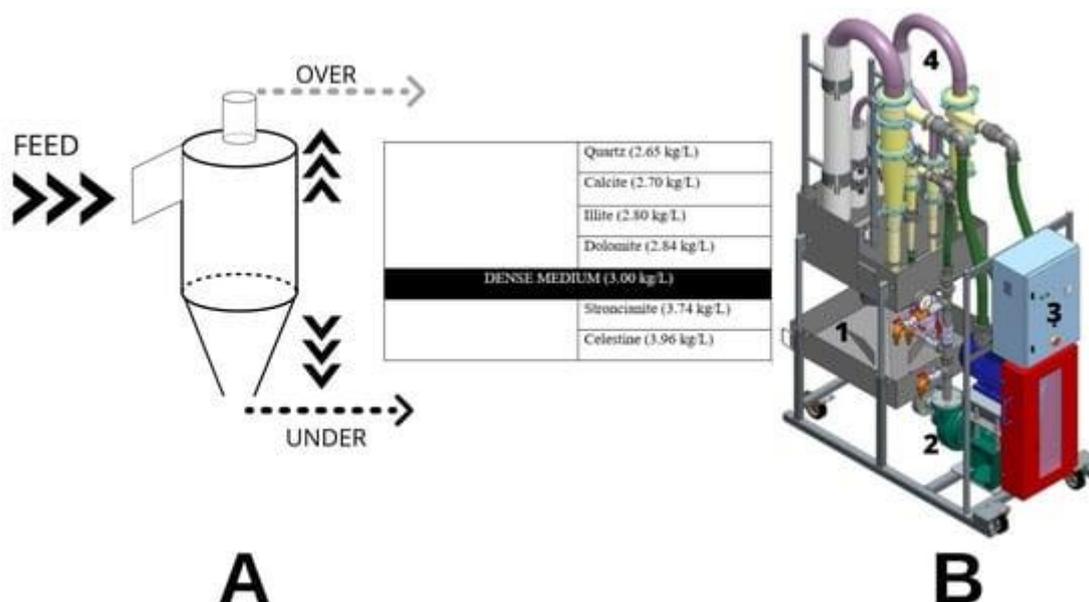


Figure 1. (A) Hydrocyclone system used for the mineral separation and concentration process. The table shows the distribution of mineral phases that can be recovered in the two output streams (UNDER and OVER). (B) Pilot plant used for the experiments, with the main parts indicated with numbers (1—sump, 2—pump, 3—electric control cabinet, 4—hydrocyclone).

The effect of relevant parameters such as the cyclone dimensions, inlet feed pressure, particularly dense medium properties, and feed rates have been studied in the last few decades [8,10,25]. However, even though hydrocyclone design and basic operation are simple, there is still much to learn about their behavior and the effects of different operating parameters used to control mineral separation [21,26].

In this study, we explore parameter optimization of the DMS concentration process before scaling it up to a semi-industrial pilot plant. We examined the effects of the relevant parameters of plant operation, such as celestine mineral feed rate, mineral granulometry, heavy mineral suspension composition, and pressure limit of operation. In DMS, the rheology of the dense medium plays an important role in separation efficiency; therefore, we characterized the stability and viscosity of the suspensions used in the experiments [6,27].

We applied this methodology to concentrate medium-grade mineral (approx. 67% celestine) from Montevive mine tailings and detail the main results of the study. We also describe the benefits of this methodology in making celestine mining more sustainable and compatible with a circular economy.

2. Materials and Methods

2.1. Montevive Celestine Mineral

A sample of approximately 2000 kg of medium-grade mineral (65–69% celestine) from the Montevive mine tailings was collected. The chemical composition determined by X-ray fluorescence (XRF) showed that SrSO_4 (70%) and CaCO_3 (15–18%) were the main components. Other minority components (<10%) were MgCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 . Additionally, the mineral composition was quantified by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld method, which showed that celestine (67.45%) and calcite (15.01%) were the main mineral phases and that other carbonates (dolomite and strontianite) and silicates (quartz and illite) were minority phases (<7.52%).

2.2. Sample Preparation

The run-of-mine (raw) celestine mineral was ground from 100 mm to 6 mm using a roll crusher (**Figure S1A**) in closed circuit with a sieve (FINTEC 542) (**Figure S1B**).

The ground celestine mineral (<6 mm particle size) was subjected to a desliming process, using the equipment shown in **Figure S1C,D**. The effect of desliming was studied by comparing the dense medium separation (DMS) with the mineral before (raw) and after finer fraction removal. A minimum of 16 kg of raw mineral was processed to prepare 10 kg of deslimed mineral for each experiment. (The mineral fraction below 61 μm corresponded to about 38%.) Samples subjected to the desliming process are denoted with a D at the end.

2.3. Dense Media

Ferrosilicon and magnetite are often used as heavy minerals in dense media separation due to their high density, coarser particle size distribution, and spherical particle shape [27]. Ferrosilicon is an alloy of iron and silicon, and magnetite is a natural iron oxide mineral (Fe_3O_4). The cost of ferrosilicon is higher than that of magnetite [11,21,22]. The DMS method was first applied in coal mining. At present, this method is used for the separation circuits of diamond and iron, and the pre-concentration of base metals and heavy minerals [11,20]. A suspension of intermediate density (between calcite and celestine) of around 3.00 kg/L was prepared using ferrosilicon (7.42 kg/L) and/or magnetite (DMS80, 4.80 kg/L) (ACOMET Metals and Minerals) in water. The elemental composition, physical properties and particle size distribution of ferrosilicon are given in **Tables S1–S3**. **Tables S4 and S5** include the elemental composition and particle size distribution of magnetite.

Three different types of ferrosilicon (**Table S4**) with different particle sizes were used to prepare different dense media: Coarse Grade (CG), Fine (F), and Cyclone 40 (C40). They all have the same composition but were milled for different times. A mixture of intermediate-grain-size ferrosilicon (F) and magnetite (M) (with particle size 200–300 μm) at 33% (FM) was also used for dense media preparation.

2.3.1. Viscosity Determination

Viscosity data were analyzed using the relationship between shear rate and shear stress [27,28]. To determine the viscosity of each heavy mineral suspension (or slurry), the slurry was placed between two parallel plates and stress was applied by moving one plate relative to the other at a constant velocity. Due to the viscosity, a shear rate (with units of $\dot{\gamma} = dv/dy = \text{s}^{-1}$) is created in the fluid. The shear stress ($\tau = F/A$, the force per unit area (Pa)) is proportional to the velocity profile generated in the fluid (Newton model).

$$\dot{\gamma} = \tau\eta \quad (1)$$

The constant of proportionality (η) is the coefficient of viscosity, or resistance of the liquid to flow.

Samples of CG, F, C40, and FM suspensions, with a density of 3.00 kg/L, were measured at different temperatures (30–60 °C) using a Malvern Kinexus rheometer and a 20 mm diameter flat plate. The dynamic viscosity of the samples was determined according to the ASTM D445 protocol.

2.3.2. Stability Study

The stability of the medium suspensions was calculated following the procedure described by Bosman [6]:

- In a 250 mL measuring cylinder, 250 mL of medium was prepared (water and heavy mineral) at 3.00 kg/L (**Figure S2A**).
- Then, the medium was well-mixed, preventing it from adhering to the cylinder walls.

- Time and height data were taken from the dense medium column using a ruler and stopwatch (**Figure S2B**).
- Due to the fast-decanting speed, a video of the process was recorded (**Figure S2C**).

2.4. Dense Medium Separation Experiments

To concentrate the Montevive celestine mineral, a suspension of heavy mineral (ferrosilicon, magnetite, or a 2:1 mixture of both) in water was prepared with a density of 3.00 kg/L (intermediate between celestine and associated minerals). Therefore, the lighter associated mineral phases (quartz, calcite, illite, and dolomite) can be recovered in the over stream and the heavier mineral phases (strontianite and celestine) can be concentrated and recovered in the under stream (**Figure 1A**).

2.4.1. Laboratory Scale Separation System

The laboratory-scale hydrocyclone pilot plant was designed by AMP (Advanced Mineral Processing S.L.) and consists of the equipment shown in **Figure 1B**, **Figure S3** and **Figure S4** and listed below:

- 160 L sump (**Figure S3**);
- AMP 3/2 CMAR 7.5 kW pump;
- Frequency converter to run the pump and control speed (**Figure S4B**);
- Wika Manometer 0–4 bar, 0.1 bar precision;
- 75 mm hydrocyclone (**Figure S3** and **Figure S4C**).

A Pulp Density Scale (SEPOR) was used to obtain direct readings of the specific gravity of the liquid or pulp being tested. The direct reading of the slurry density and specific gravity scale accelerated the determination of slurry densities.

Figure 1B is a 3D model of the laboratory-scale dense media hydrocyclone concentration pilot plant. Four hydrocyclones are visible, but for these experiments only the 75 mm diameter hydrocyclone was used.

A magnetic separation system was needed to recover the used heavy media. The pulp with magnetic particles of ferrosilicon or magnetite and mineral (100% below 250 μm) passes through the magnetic separation system (**Figure S5A,B**), and the magnetic particles are trapped in the stainless-steel grid, which is magnetized. On the other hand, non-magnetic particles pass through the grid and are discharged into the tramp. After magnetic separation, the streams with the finest particles are flocculated (**Figure S5C**). The larger particles or “flocks” have greater mass and settle at a much faster rate than individual unflocculated particles [29].

2.4.2. Mineral Separation Experiments

The theoretical mass of the run-of-mine mineral, water and dense medium were calculated from Equations (2) and (3), where m and ρ are the mass and density, respectively, of celestine mineral (a), heavy mineral (b) and water (c). The amount of celestine mineral was set at 10 kg, the total volume of the heavy media suspension was set at 55 L, and the density of the media suspension was set at 3.00 kg/L.

$$\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_c}{\rho_c} = V_T \quad (2)$$

$$\frac{m_a + m_b + m_c}{V_T} = \rho_T \quad (3)$$

Two preliminary tests were performed to establish the optimum operating parameters (See **Supplementary Information**). Then, 8 experiments were carried out with CG, C40, F and FM dense mediums (4 with run-of-mine celestine mineral and 4 with deslimed celestine mineral). A quantity of 10 kg of celestine mineral, screened to remove coarse particles (>6 mm), was introduced with the pump pressure set at 1 bar. The inlet pressure into the hydrocyclone was measured using a manometer (WIKA 0–4 bar, 0.1 bar precision). The density of the heavy mineral and water mixture was measured. First, a Pulp Density Scale with Poly Container (SEPOR) was used to measure the mixture's density, and then the density was set at 3.00 kg/L.

Over and under stream samples were collected once the mixture and operation conditions were stable and continued until all the mineral was processed.

2.5. XRD Analysis

Approximately 2 kg samples (run-of-mine mineral and processed mineral) were dried and ground in a bar mill to a size less than $100\ \mu\text{m}$ for DRX analysis. Four samples were analyzed for each test (over stream, with particles smaller than $250\ \mu\text{m}$, OL; over, with particles larger than $250\ \mu\text{m}$, OH; under stream, with particles smaller than $250\ \mu\text{m}$, UL; under stream, with particles larger than $250\ \mu\text{m}$ UH) (**Figure 2**) by high resolution X-ray diffraction (XRD) using an Xpert Pro X-ray powder diffractometer (Panalytical, Almelo, The Netherlands).

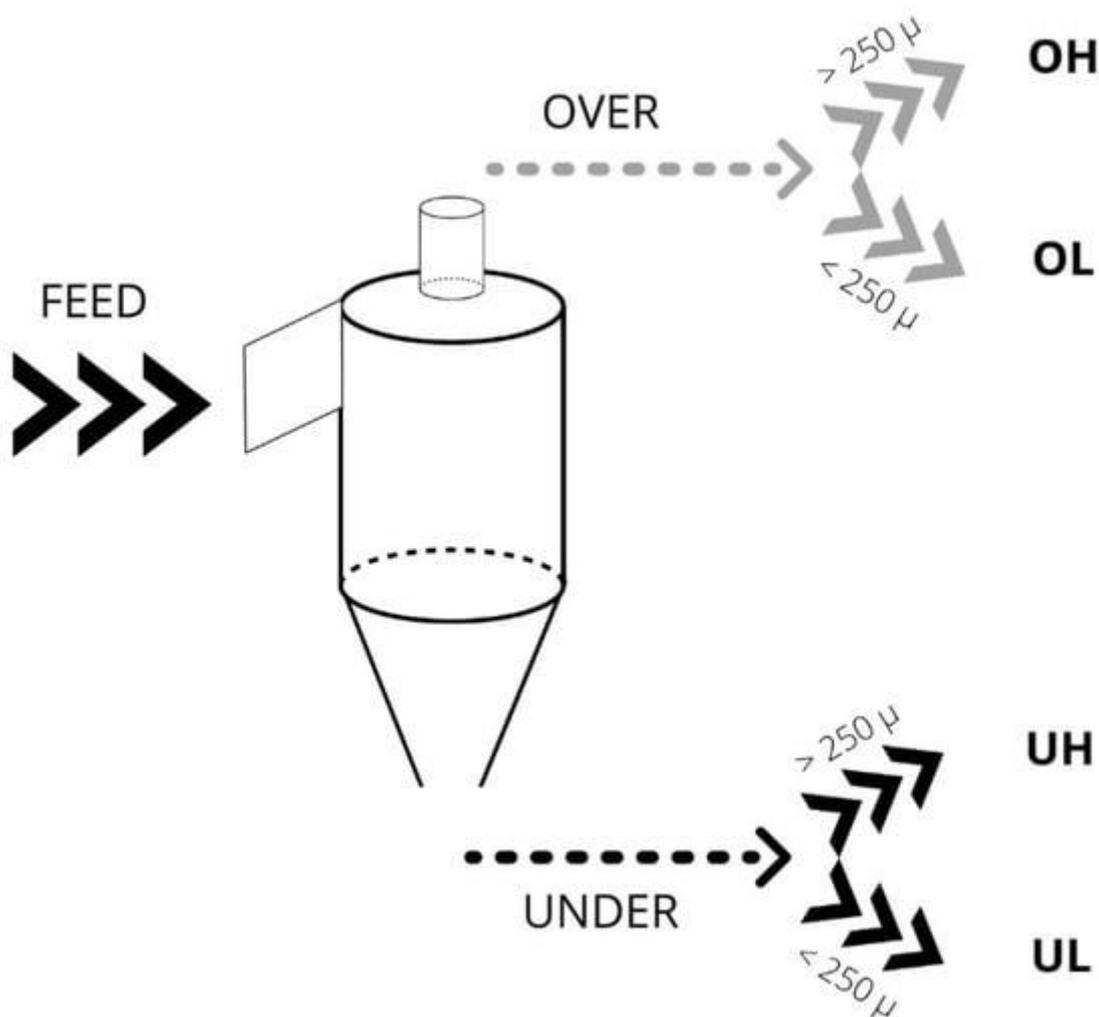


Figure 2. Hydrocyclone system and the type of samples recovered in the two output streams (under (U), over (O)). The mineral was then separated by sieving into two fractions with different particle sizes (higher (H) or lower (L) than 250 μm).

The samples were measured in reflection mode using copper radiation (from 4° to 120° with a 0.017° step size and 100 s integration time by step). The identification of the main mineral phases presents in the samples (celestine, strontianite, barite, Mg-calcite, dolomite, quartz, kaolinite, illite, paragonite) and the corresponding quantitative analysis of weight percentages were performed using the Rietveld method with TOPAS software v.5 (Bruker, Billerica, MA, USA).

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Dense Media

We characterized the stability and viscosity of the dense medium to better understand its behavior in our experimental hydrocyclone system. We also examined how to control and optimize the mineral separation process. The dense media should ideally have low viscosity and high stability [30,31]. Viscosity describes the resistance of a solid particle as it moves in the medium. Stability describes the degree of stratification of particles in the medium as well as the settling rate [32].

3.1.1. Stability of Dense Media

The stability of the suspensions was measured from the settling velocity using the method described in **Section 2.3.2**. **Figure 3A** shows how the height of the suspension changes as a function of time. The stability value is calculated from the slope of these curves. When comparing the plots for the different ferrosilicon suspensions (CG, F, C40), one can see how the stability of the media decreases (slope increases in absolute value) as the particle size increases. On the other hand, the suspension containing magnetite (FM; 33% magnetite) has a much slower settling rate than that of pure ferrosilicon (F, CG, C40). This indicates that the addition of magnetite (with more irregularly shaped particles) to the ferrosilicon (with more spherical particles) suspension increases its stability. Therefore, to increase or maintain the stability of the suspension, fine particle minerals (e.g., bentonite) should be added to the coarser heavy mineral to reduce the settling velocity of the media [33]. These results are consistent with those of other authors [33,34,35]. Thus, the FM mixture performs better than suspensions with only ferrosilicon. Additionally, the use of dispersants and/or magnetic dopants could be alternative ways to improve the stability of the suspension [33,36,37].

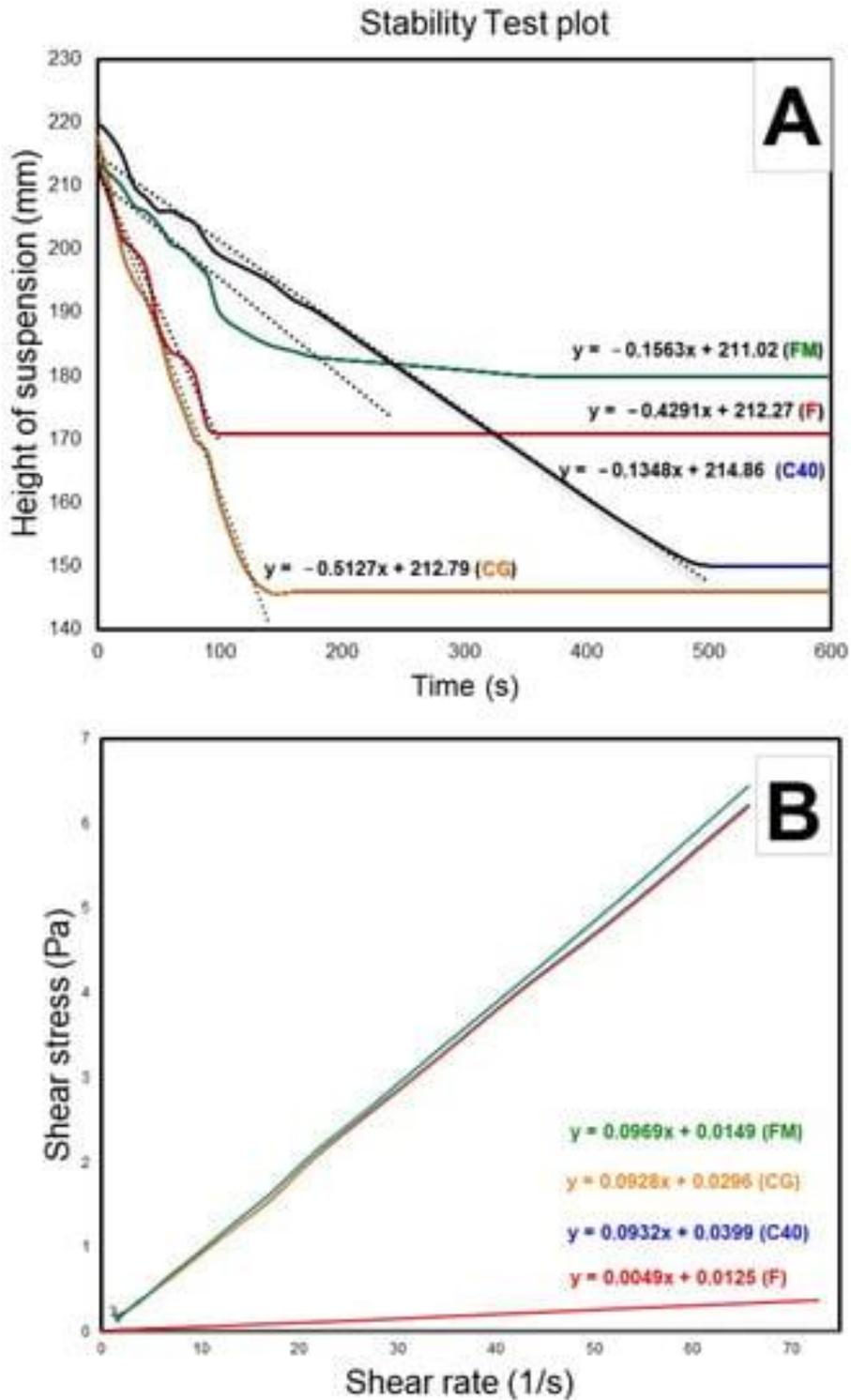


Figure 3. Plots to determine the heavy mineral suspension stability and viscosity. **(A)** Distance of suspension versus time; **(B)** shear stress versus shear rate. CG (Course Grade), C40 (Cyclone 40), FM (mixture of ferrosilicon and magnetite), Fine (F).

3.1.2. Viscosity of Dense Media

To characterize the viscosity of the dense media, we considered it as a Newtonian fluid. We plotted the shear stress versus the shear rate to calculate the viscosity from the slope of these curves [38]. **Figure 3B** shows the shear curves of CG, C40, F and FM media for a constant density of 3.00 kg/L. In all cases, the slope is less than 1, indicating that the apparent

viscosity decreases with the velocity profile and that the fluid behavior can be described as pseudoplastic (shear-thinning) [6,27,38].

The rheological properties of F medium show a more pseudoplastic nature and thus, a lower viscosity (0.049 Pa). Ferrosilicon media show similar rheological properties and a pseudoplastic nature (CG: 0.00928 Pa; C40: 0.0932 Pa; FM: 0.00969 Pa) [27].

When different media are compared at equal medium density, the F (ferrosilicon) medium has a lower viscosity than the FM medium (ferrosilicon and magnetite mixture). The increased viscosity of the FM medium can be attributed to the addition of magnetite, which produces a suspension containing irregularly shaped particles and a higher volume of solids (due to its lower density) [11,30].

Overall, our results show that the heavy mineral suspensions or media are quite unstable and settle rapidly, making it difficult to measure their viscosity [31]. The suspension behavior is closer to a pseudoplastic fluid, and its viscosity and stability depend on the mineral composition, particle size and shape. Optimal values of stability are achieved with solutions containing finer particles and the controlled addition of magnetite, which increases the stability of the suspension.

3.2. Celestine Mineral Concentration by DMS

3.2.1. Theoretical and Empirical Mass of Heavy Mineral in the Suspension

Table S7 shows the comparison between theoretical mass (according to Equations (2) and (3)) and empirical mass of the heavy mineral used to formulate the dense media in each experiment. Moreover, the table includes the over and under stream mass as well as the sampling time (t). In all tests, the calculated heavy mineral mass was greater than that required to achieve a 3.00 kg/L density medium. In the case of the FM medium, the theoretical and empirical masses were similar. In all tests, the theoretical heavy mineral mass was greater than that required to achieve a 3.00 kg/L medium. In the case of the FM medium, the theoretical and required masses were more similar. This may be related to the rheological properties of suspensions. Processes operating at high densities are vulnerable to viscosity changes as increasing the density of the medium would also increase its viscosity [39].

3.2.2. Mineral Mass Recovered in the Output Streams

The study of the mass obtained in each stream is essential for the design of post-hydrocyclone equipment at semi-industrial and industrial scales.

Figure 4 (Table S8) shows the mineral mass recovered in each output stream. The under streams (UL and UH) have a higher mass percentage in experiments using CG, F, FM, and FM_D media. However, the mineral mass recovered in the under and over streams is similar in the experiments using CG_D.

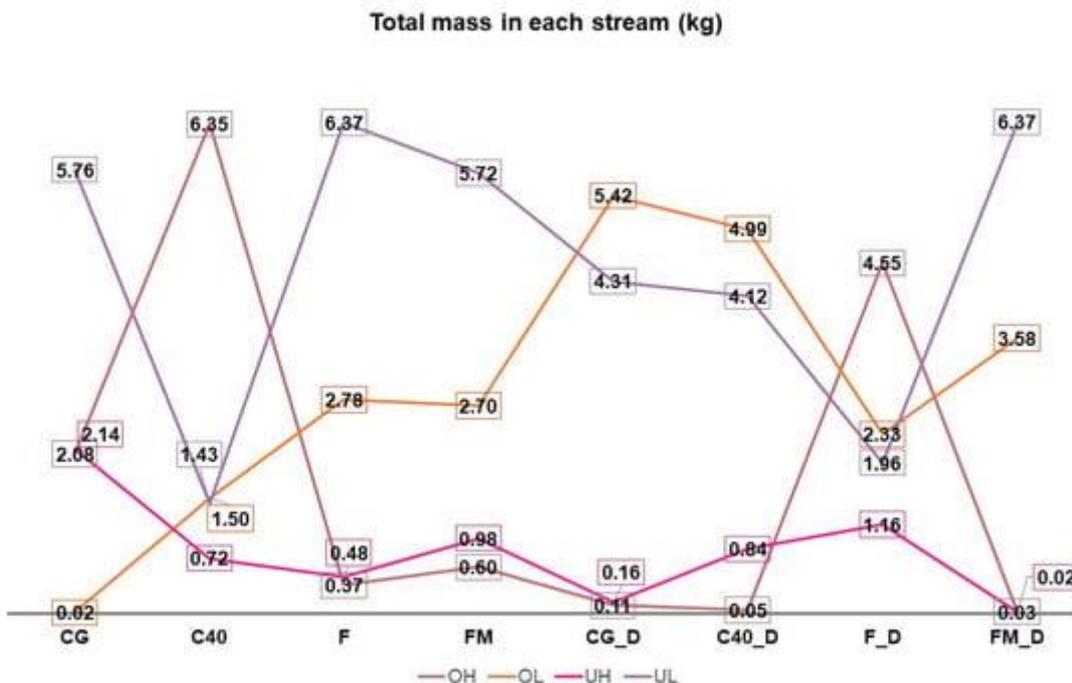


Figure 4. Mineral mass recovered in the over and under streams for the different conditions tested.

The mineral mass recovered in the UH stream (containing the coarse (>250 μm) and more dense mineral particles) is highest in the CG, F, FM, and FM_D tests. As expected, desliming the run-of-mine mineral decreases the mineral mass in the OL stream (containing finer, <250 μm , and less dense mineral) and increases the mineral mass obtained in the output OH stream (except for the experiment using F medium).

3.3. Characterization of the Mineral by XRD

3.3.1. Characterization of Run-of-Mine Mineral Fed into the Input Stream

The XRD diagrams of the celestine mineral show that the main mineral phases detected in the run-of-mine mineral (sample 70) and mineral after desliming (sample 70D) (**Table 1, Figure 5**) are celestine, calcite, strontianite, quartz, dolomite, and illite. After desliming (70D), the celestine degree increases by a few percentage units (70: 67.45% celestine, 70D: 69.45% celestine) and the quartz content decreases (70: 6.79% quartz, 79_D: 3.54% quartz). The finer fraction of the mineral is enriched in quartz and clays; therefore, their selective removal through the desliming process should increase the percentage of celestine, as shown by Ariza-Rodriguez et al. (2022).

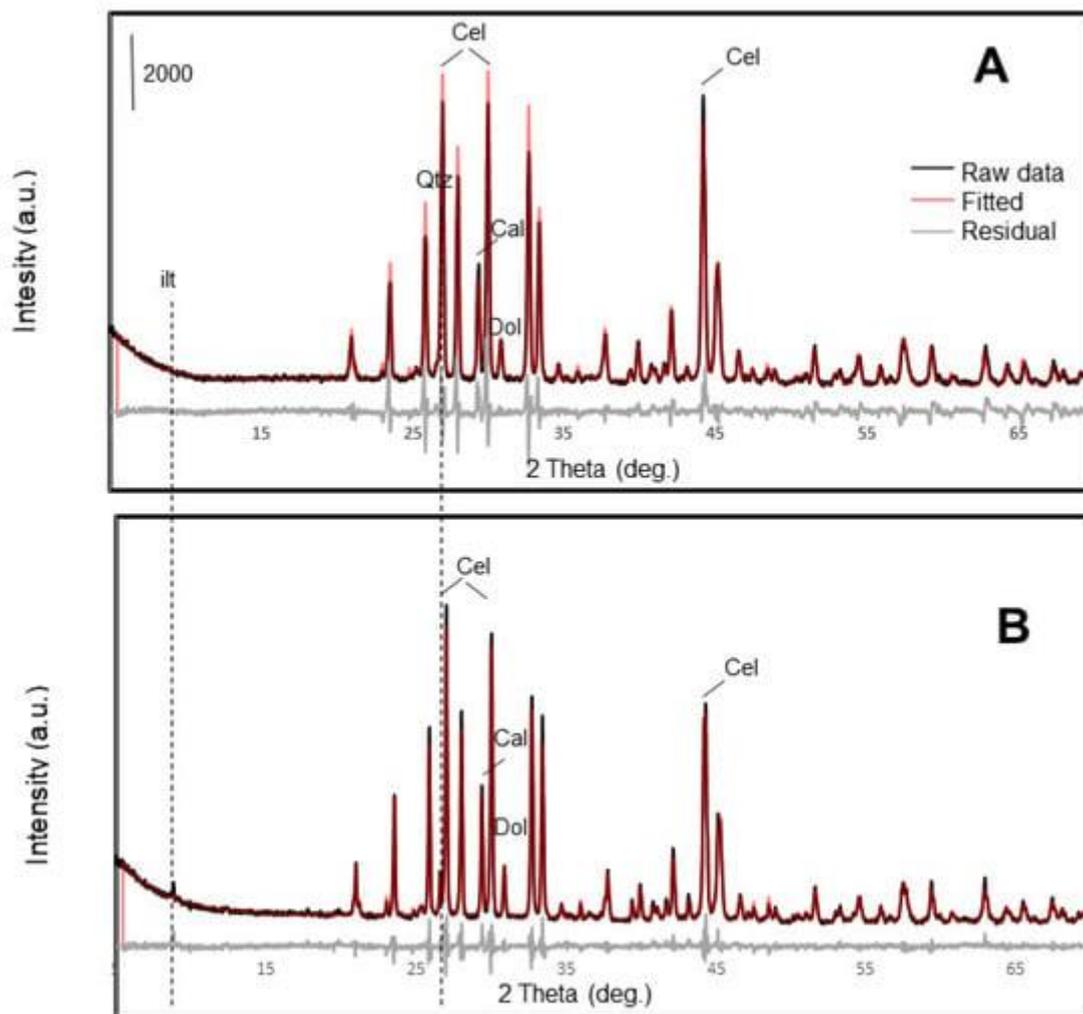


Figure 5. X-ray diffraction patterns of 70D (deslimed; **(A)**) and 70 (run-on-mine; **(B)**) celestine mineral samples that were fed into the hydrocyclone system. Main peaks of mineral phases are indicated: illite (Ilt); celestine (Cel); calcite (Cal); and quartz (Qtz).

Table 1. Mineral composition of the run-of-mine mineral samples (fed in the input stream) determined by XRD analysis.

Sample	Celestine (%)	Stroncianite (%)	Quartz (%)	Dolomite (%)	Calcite (%)
70	67.45	2.03	6.79	8.08	15.01
70D	69.28	1.81	3.54	9.04	15.55

3.3.2. Characterization of the Mineral Composition in Output Streams

Figure 6, **Figure 7**, and **Figure S6** and **Table S9** show the main results obtained by XRD analysis. In particular, **Figure 6** shows a comparison of the diffraction patterns of the mineral collected from the different output streams during the concentration process, starting with the 70 run-of-mine mineral and using C40 as dense medium (**Figure S6** show results obtained with the same mineral after desliming 70D). It is evident that the characteristic peaks of celestine are always higher in the under stream, which has coarser particles UH. **Figure 7** shows the mass percentages of the different mineral phases detected in the different output streams. In all cases, the stream with the higher celestine grade is the UH stream, the highest being the C40 medium, with or without desliming.

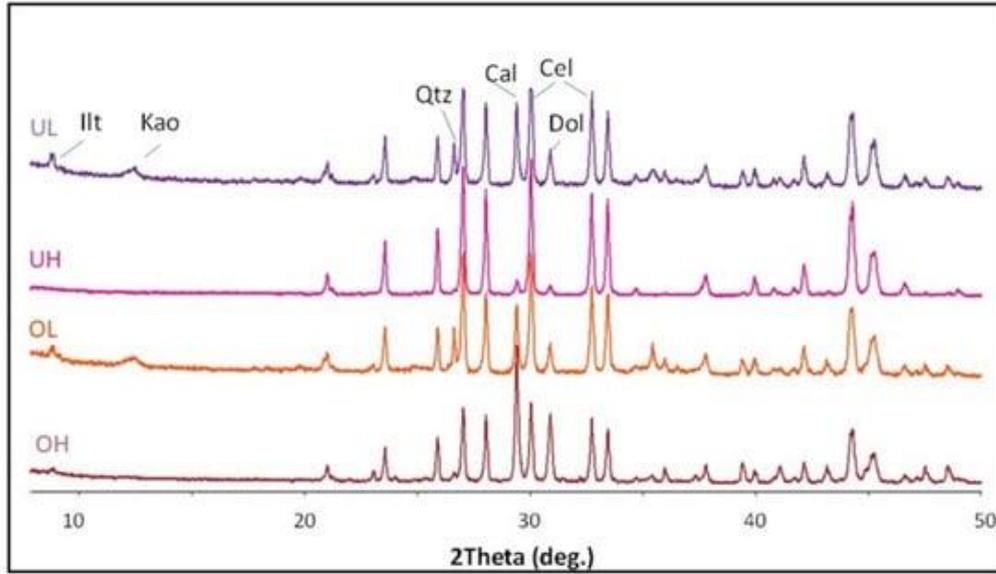


Figure 6. Comparative XRD patterns of samples collected from the over (OH, OL) and under (UH, UL) streams with C40 dense medium that have a particle size higher (H) or lower (L) than 250 μm . Illite (Ilt); celestine (Cel); calcite (Cal); quartz (Qtz).

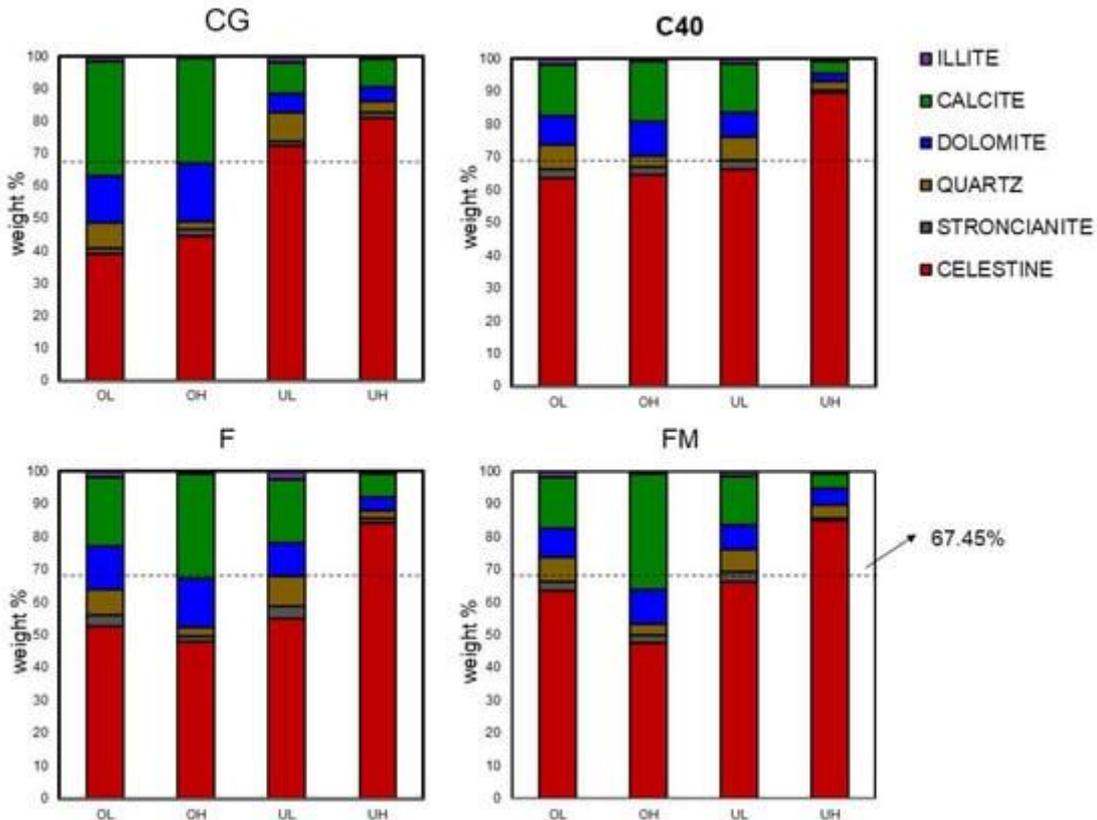


Figure 7. Bar graphs showing the distribution of mineral phases in each output stream for each medium used in the experiments.

Even though celestine is concentrated and recovered mostly in the under streams (especially in the coarse size fraction UH), the main gangue mineral phase (calcite) appears in significant amounts in the under stream in the finer fraction mineral (UL). This is reasonable as calcite

is associated with celestine in the run-of-mine mineral but has a finer particle size [2]. Calcite particles bound to heavier celestine crystals could be drawn into the under stream.

Figure 7 and **Figure S6** show the distribution of the mineral phases present in the OL, OH, UL, and UH samples recovered after the concentration process. In the experiments using the CG medium, the mineral recovered from the under stream (UL and UH) has a significantly higher concentration of celestine than that recovered from the over stream. This demonstrates the efficiency of the density separation process and that heavier celestine particles are preferentially drawn into the underflow streams. For the other media suspension, the results are more variable. Nevertheless, in all cases, the highest concentration of celestine was obtained in the UH stream (under stream and larger particle size fraction, above 250 μm). In the experiments using the C40 dense medium, the percentage of celestine obtained in the over streams (OH and OL) and UL stream is very similar (differing by less than 2%) (OH: 63.51% celestine; OL: 64.64% celestine; UL: 66.36% celestine). When CG, F and FM media are used, the percentage of celestine in the OH and OL streams are lower than the corresponding percentages in the under streams.

Mineral desliming increases the concentration of celestine, especially in the OL stream, as demonstrated in **Figure S6**. Desliming exhibits significant beneficial results in some mine processing. It is considered a critical factor for yield and avoids the pulping process [40,41]. In this case, desliming increases the concentration of celestine in the over stream with smaller size fraction (OL). Other studies, which used flotation concentration methods, demonstrated the best way to increase mineral concentration was to remove the fines as they hinder sedimentation [42,43].

- Celestine concentration in the output streams

Figure 8 and **Figure S7** show the concentration/percentage of celestine (main phase detected) for each output stream (over O or under U) with particle sizes higher (H) or lower (L) than 250 μm , without considering the total mineral mass recovered. The concentration of celestine is shown using a grey scale and the increasing celestine concentration is shown as a darker colour.

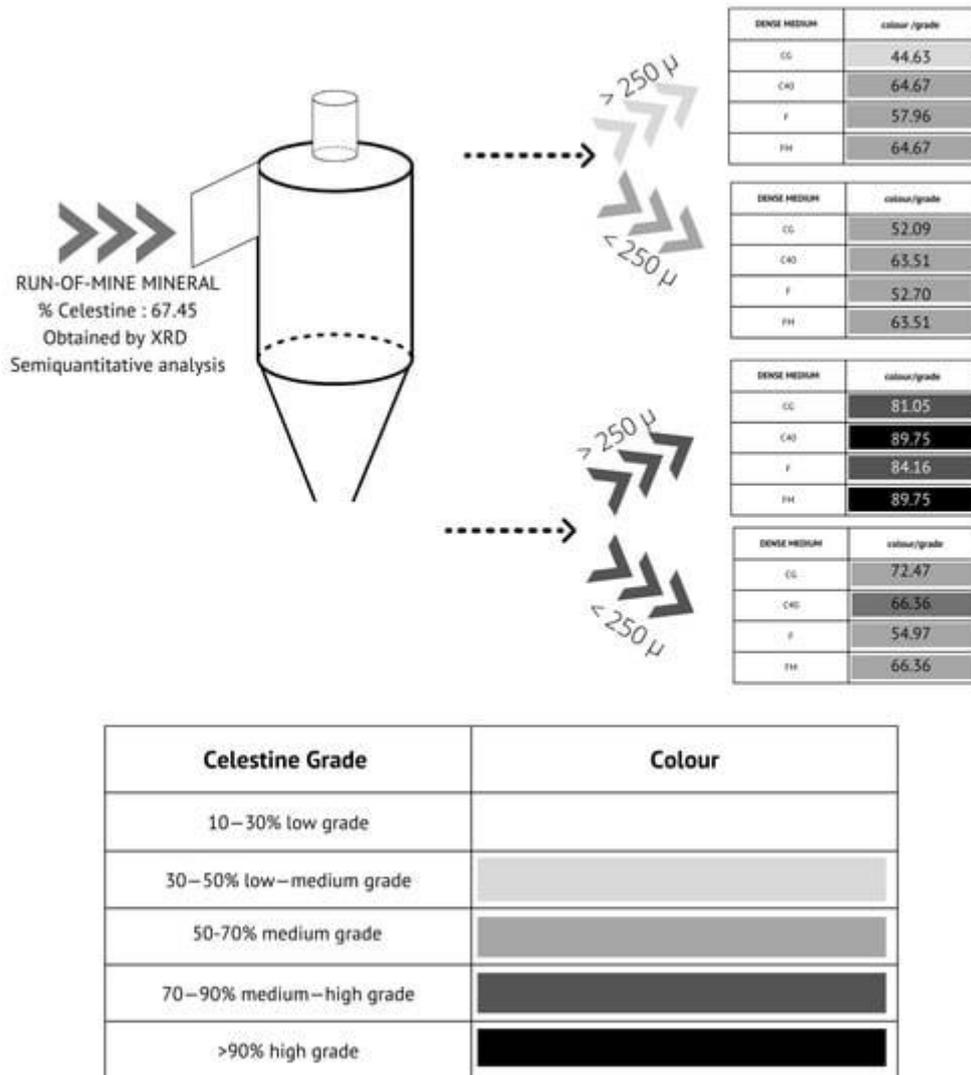


Figure 8. Celestine concentration in the output streams starting from the run-of-mine mineral (without desliming; sample 70).

Without desliming, the highest percentage of celestine is obtained from the output stream with the larger particle size (UH) for the dense medium C40 and FM (**Figure 8**).

The highest celestine concentration is obtained in the UH stream with C40 (**Figure S7**) when desliming mineral is the starting material. He & Laskowski (1994) demonstrated that the separation efficiency of coarse particles (>2.0 mm) in a dense medium is determined by the stability of the medium (an increase in medium density results in better separation efficiency), whereas when the medium particles are finer (<0.5 mm), the rheological properties play a more important role. In this sense, opposite trends can be shown between separation efficiency and medium density. At high medium densities (>1.5 s.g.), the effect of medium rheology becomes dominant. In this study, the best results were obtained with C40 (82–90% < 45 μm), which has a viscosity similar to FM and CG, but is more stable.

Figure 9 shows the celestine mass recovered in each stream in the different experiments. The highest amount of celestine is recovered in the UH stream. This result is more evident for CG, F, and FM without desliming and in experiments using the FM_D medium. For the DMS process, the density of the mineral in heavy media should be at least twice the required medium density. For this reason, it would be better to use ferrosilicon (with a density of more than twice 3.00 kg/L) than magnetite [44]. However, these results coincide with the current

study if the mineral is deslimed. At high medium densities (>1.50 kg/L), the effect of viscosity becomes dominant; it is beneficial in this density range to use coarse mediums to improve separation efficiency [45].

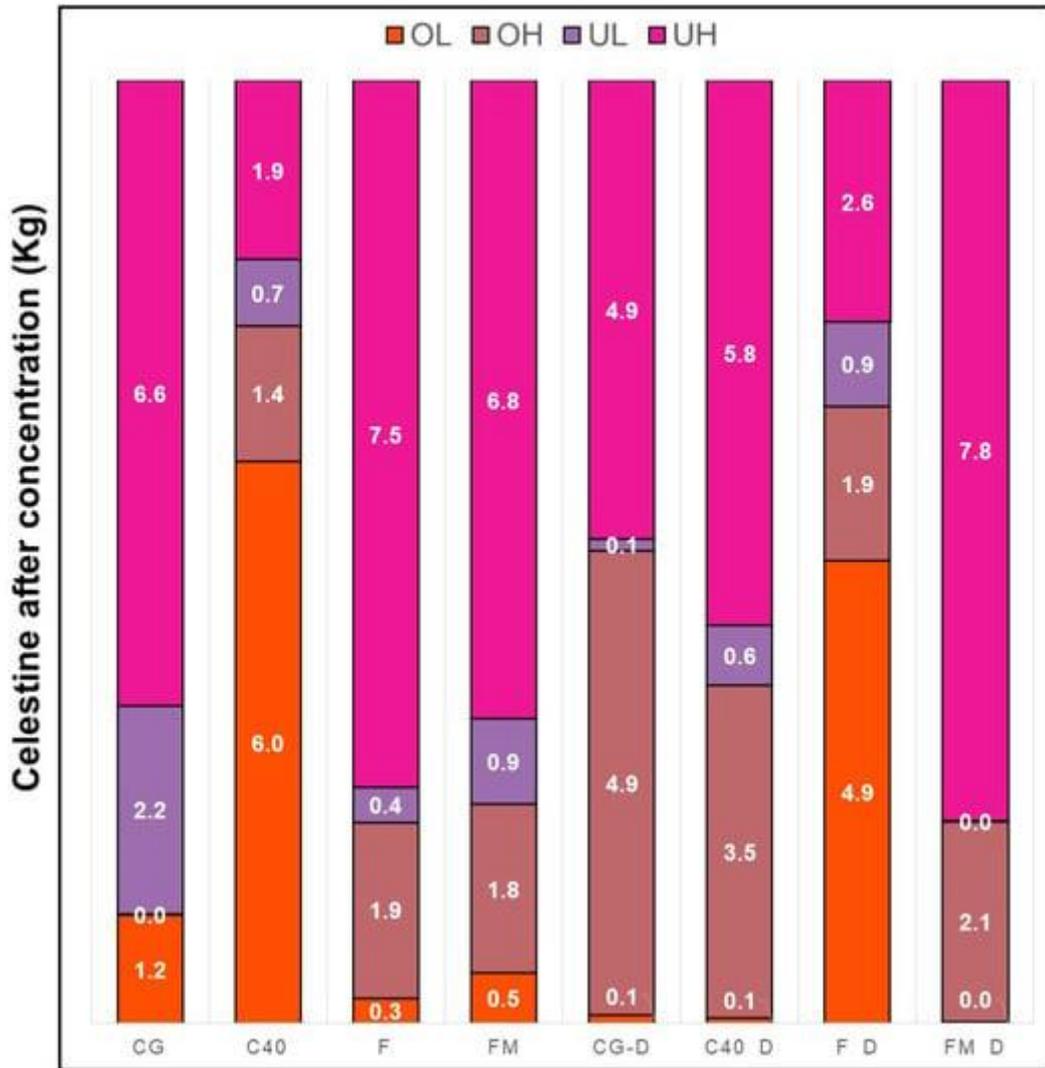


Figure 9. Quantities of celestine recovered in the different output streams for the different media tested.

4. Conclusions

This study shows how medium-grade celestine mineral from Montevive can be efficiently concentrated using dense media separation (DSM) with a laboratory scale hydrocyclone system. The influence of relevant operation parameters such as conditioning celestine mineral, type of dense medium, and feed pressure were tested. These results could be used to scale up the process to a semi-industrial and industrial scale. This would enable the mine operation to become more sustainable and decrease its overall impact on the environment.

In the case of ferrosilicon media (CG, F, C40), the stability of the suspension increases as the grain size decreases. The addition of magnetite increases the stability of the suspension (FM) (even though magnetite has a larger particle size than ferrosilicon) due to their non-spherical shape. Moreover, dense media rheological and stability properties are highly variable and should be regularly monitored during the separation process.

The optimum results for the celestine mineral concentration experiments were obtained in the under stream for the coarse fraction of the mineral (>250 μm). If only considering the output under stream (UNDER), and the coarser (UH) and smaller (UL) size fractions, the optimum results (highest celestine mass recovered) were obtained using the run-of-mine mineral (without desliming) and CG, F, or FM media.

If examining the celestine concentration alone, the optimum results were obtained when the C40 medium was used, which recovered mineral with up to 90% celestine content. However, although the C40 medium achieves high concentrations of celestine, the output flow rates and the total mass of celestine recovered are low.

Further studies are needed to validate the parameters of dense medium density and hydrocyclone inlet pressure on a semi-industrial scale, as well as to study the hydrocyclone inclination parameters.

Supplementary Materials

The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/app131810206/s1>. Figure S1. Conditioning; Table S1. Interest elements content in FeSi; Figure S2. Stability test plot; Table S2. Physical properties of FeSi; Figure S3. Schedule of AMP test equipment; Table S3. Particle size of atomised FeSi; Figure S4. AMP Test equipment; Table S4. Element content in magnetite; Figure S5. Magnetic separator; Table S5. Particle size of magnetite DMS80; Figure S6. Bar Graph of mineral phases in each output stream; Table S6. Viscosity and stability of dense media applied; Figure S7. Setup schedule of celestine degree (run-on-mine); Table S7. Theoretical and empirical weights; Table S8. Obtained mass of each stream; Table S9. XRD analysis and flow rate of output streams.

Author Contributions

N.A.-R., methodology, investigation, writing—original draft, writing—review and editing; A.B.R.-N., methodology, formal analysis, validation, writing—review and editing and funding acquisition; M.C.d.H., validation, writing—review and editing, supervision; M.J.M.-B., conceptualization, formal analysis, writing—review and editing, supervision and funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding

This research was funded by CNT 5589 (University of Granada) and MineTheGap (European Union) CELABDEN PROJECT.

Institutional Review Board Statement

Not applicable.

Acknowledgments

Advanced Mineral Processing (AMP) provided images/schematic of the pilot plant to create **Figure 1B**.

References

1. Jimeno, C.L.; González, C.M. Las materias primas minerales y la transición energética. *Cuad. De Estrateg.* **2022**, *209*, 61–174. [[Google Scholar](#)]
2. Ariza-Rodríguez, N.; Rodríguez-Navarro, A.B.; Calero de Hoces, M.; Martín, J.M.; Muñoz-Batista, M.J. Chemical and Mineralogical Characterization of Monteive Celestine Mineral. *Minerals* **2022**, *12*, 1261. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
3. García-Veigas, J.; Rosell, L.; Cendón, D.I.; Gibert, L.; Martín, J.M.; Torres-Ruiz, J.; Ortí, F. Large celestine orebodies formed by early-diagenetic replacement of gypsified stromatolites (Upper Miocene, Monteive-Escúzar deposit, Granada Basin, Spain). *Ore Geol. Rev.* **2015**, *64*, 187–199. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
4. Martín, J.M.; Ortega Huertas, M.; Torres Ruiz, J. Genesis and Evolution of Strontium Deposits of the Granada Basin (Southeastern Spain)—Evidence of Diagenetic Replacement of a Stromatolite Belt. *Sediment. Geol.* **1984**, *39*, 281–298. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
5. Aslan, N.; Canbazoglu, M. Processing of Thinkener Underflow from Celestite Concentrator by Multi Gravity Separator. Ph.D. Thesis, Cumhuriyet University, Department of Mining Engineering, Sivas, Turkey, 1996. [[Google Scholar](#)]
6. Bosman, J. The art and science of dense medium selection. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **2014**, *114*, 529–536. [[Google Scholar](#)]
7. Caner Orhan, E.; Can, M.; Olgun, Z.; Özer, A. *Performance Evaluation Practices at Dense Medium Separation Circuits.*; Litvinenko, V., Ed.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016; pp. 839–847. [[Google Scholar](#)]
8. De Korte, G.J.; Engelbrecht, J. Dense Medium Cyclones. *Int. J. Coal Prep. Util.* **2014**, *34*, 49–58. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
9. Gupta, A.; Yan, D. *Mineral Processing Design and Operations*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Available online: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444635891000277> (accessed on 19 April 2023).
10. Ma, G.; Bu, X.; Xie, G.; Peng, Y.; Sha, J.; Xia, W.; Wu, E. Comparative Study of Separation Performance of a Spiral and Dense-medium Cyclone on Cleaning Coal. *Int. J. Coal Prep. Util.* **2021**, *41*, 108–116. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
11. Napier-Munn, T. The dense medium cyclone—Past, present and future. *Miner. Eng.* **2018**, *116*, 107–113. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
12. Silva, A.C.; Schons Silva, E.M.; Vieira Matos, J.D. Hydrocyclones simulation using a new modification in Plitt's equation. *IFAC Proc. Vol.* **2013**, *46*, 12–17. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
13. Umucu, Y. Investigation of separation performance of dense medium cyclone using computer simulation. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2015**, *51*, 303–314. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
14. Vakamalla, T.; Narasimha, M. Rheology-based CFD modeling of magnetite medium segregation in a dense medium cyclone. *Powder Technol.* **2015**, *277*, 275–286. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
15. Wills, B.A.; Finch, J.A. Dense Medium Separation (DMS). In *Wills' Mineral Processing Technology*, 8th ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, MA, USA, 2016; 20p. [[Google Scholar](#)]
16. Hernáinz, F.; Calero, M. The effect of the degree of grinding on the flotation of celestite ore. *Adv. Powder Technol.* **2001**, *12*, 481–491. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
17. Ozkan, A.; Uebeyiay, H. Selective flocculation of celestite from celestite-calcite fines. *Indian J. Chem. Technol.* **2008**, *15*, 383–387. [[Google Scholar](#)]
18. Cebeci, Y.; Ulusoy, U.; Erişen., M. Concentration of Celestite by Oil Agglomeration. In Proceedings of the 8th International Mineral Processing Symposium, Antalya, Turkey, 16–18 October 2000. [[Google Scholar](#)]
19. Cebeci, Y.; Sönmez, İ. Investigation of spherical oil agglomeration properties of celestite. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 198–204. Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703011391> (accessed on 1 May 2023). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Izerdem, D.; Orhan, E.C.; Ozcan, O.; Alpay, E. Application of density tracers in a dense medium circuit: A case study. *Miner. Eng.* **2018**, *121*, 39–46. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

21. Magwai, M.K.; Bosman, J. The effect of cyclone geometry and operating conditions on spigot capacity of dense medium cyclones. *Int. J. Miner. Process.* **2008**, *86*, 94–103. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
22. Marion, C.; Williams, H.; Langlois, R.; Kokkilic, O.; Coelho, F.; Awais, M.; Rowson, N.A.; Waters, K.E. The potential for dense medium separation of mineral fines using a laboratory Falcon Concentrator. *Miner. Eng.* **2017**, *105*, 7–9. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
23. Aktaş, Z.; Karacan, F.; Olcay, A. Centrifugal float–sink separation of fine Turkish coals in dense media. *Fuel Process. Technol.* **1998**, *55*, 235–250. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
24. Klima, M.; Xu, D.; Cho, H. A Preliminary Investigation of Dense-Medium Centrifugation for Fine Coal Separations. In *Metallurgy, and Exploration*; Society for Mining: San Francisco, CA, USA, 1995; pp. 138–142. [[Google Scholar](#)]
25. Rao, T.C.; Barnwal, J.P.; Govindarajan, B. Studies on a Vorsyl separator as an alternate for a dense medium cyclone. *Int. J. Miner. Process.* **1998**, *53*, 49–57. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
26. Dou, D.; Zhou, D.; Yang, J. A new partition curve model of dense-medium cyclone based on process parameters. *Int. J. Coal Prep. Util.* **2020**, *40*, 459–472. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
27. Shi, F. Determination of ferrosilicon medium rheology and stability. *Miner. Eng.* **2016**, *98*, 60–70. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
28. Shi, F.N.; Napier-Munn, T. A model for slurry rheology. *Int. J. Miner. Process.* **1996**, *47*, 103–123. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
29. Eriez. Available online: <https://www.eriez.com/> (accessed on 22 November 2022).
30. Geer, M.R.; Sokaski, M.; West, J.M.; Yancey, H.F. *The Role of Viscosity in Dense-Medium Coal Cleaning*; United States Department of the Interior, Bureau of Mines: Washington, DA, USA, 1957; Volume 5354. [[Google Scholar](#)]
31. Klein, B. Rheology and Stability of Magnetite Dense Media. 1992. Available online: <https://open.library.ubc.ca/collections/831/items/1.0081158> (accessed on 1 May 2023).
32. Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. (Eds.) Chapter 7—Rheology of Suspensions. In *Rheology Series*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1989; Volume 3, pp. 115–139. Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444874696500111> (accessed on 1 May 2023).
33. Mabuza, N.T.; Pockock, J.; Loveday, B.K. The use of surface active chemicals in heavy medium viscosity reduction. *Miner. Eng.* **2005**, *18*, 25–31. Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687504002183> (accessed on 1 May 2023). [[CrossRef](#)]
34. Kirchberg, S.; Abdin, Y.; Ziegmann, G. Influence of particle shape and size on the wetting behavior of soft magnetic micropowders. *Powder Technol.* **2011**, *207*, 311–317. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
35. Collins, B.; Napier-Munn, T.J.; Sciarone, M. The production, properties, and selection of ferrosilicon powders for heavy-medium separation. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **1974**, *75*, 103–115. [[Google Scholar](#)]
36. Appel, I.; Behrens, S. Influence of the particle parameters on the stability of magnetic dopants in a ferrolyotropic suspension. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *431*, 49–53. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
37. López-López, M.; Iglesias, G.; Durán, J.; González-Caballero, F. On the Stability of Magnetic Colloids. **2008**, *63*, 31–46. Available online: http://anales.umcs.lublin.pl/tt_p.php?rok=2008&tom=63§io=AA&numer_artykulu=04&zeszyt=0 (accessed on 1 May 2023).
38. Norton, I.T.; Spyropoulos, F.; Cox, P. (Eds.) *Viscosity and Oscillatory Rheology*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp. 7–28. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
39. Napier-Munn, T.; Scott, I.A. The effect of demagnetisation and ore contamination on the viscosity of the medium in a dense medium cyclone plant. *Miner. Eng.* **1990**, *3*, 607–613. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
40. Menéndez, M.; Gent, M.; Toraño, J.; Diego, I. Optimization of multigravity separation for recovery of ultrafine coal. *Min. Metall. Explor.* **2007**, *24*, 253–263. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

41. Yang, X.; Yang, G.; Liu, P.; Li, X.; Jiang, L.; Zhang, J. Study on the Desliming Performance of a Novel Hydrocyclone Sand Washer. *Separations* **2022**, *9*, 74. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
42. Oats, W.J.; Ozdemir, O.; Nguyen, A.V. Effect of mechanical and chemical clay removals by hydrocyclone and dispersants on coal flotation. *Miner. Eng.* **2010**, *23*, 413–419. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
43. Tao, Y.J.; Zhao, Y.N.; Xian, Y.S.; Song, A.; Wang, Y.P.; Shi, Z.X. *Coal Desliming Using Annular Rinse Water Hydrocyclone*; Trans Tech Publ.: Stafa-Zurich, Switzerland, 2020; pp. 28–40. [[Google Scholar](#)]
44. Gajda, D.; Lutyński, M.; Kujawska, M. *Substitution of Magnetite in Dense Medium Separation by Zinc-Lead Waste*; IOP Publishing: London, UK, 2018; p. 012036. [[Google Scholar](#)]
45. He, Y.B.; Laskowski, J.S. Effect of dense medium properties on the separation performance of a dense medium cyclone. *Miner. Eng.* **1994**, *7*, 209–221. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

1.SUPPLEMENTARY INFORMATION

The previous mineral conditioning was made in Canteras Industriales S.L. and Advanced Mineral Processing facilities. **Figure S1** shows the conditioning and delamination equipment.



Figure S1. Conditioning

Table S1, S2 show data related to the characteristics of FeSi (ferrosilicon) applied in the tests. Table S3 the particle size distribution of atomized FeSi. Table S4 shows the elemental content of the magnetite used in the dense FM medium (2:1 FeSi:Magnetite). Table S4 and Table S5 lists the particle size of magnetite.

Table S1. Interest elements content in FeSi (*Source: Acomet*)

Chemical Elements	Content% in weight
Si	75 % min
Al	0.75 – 1.20 %
C	0.1 % max
P	0.05 % max
S	0.015 % max

Table S2. Physical properties of FeSi (Source: Acomet)

Physical properties	Value
Density	Density > 7.000 kg/m ³ (typical value 7.420 kg/m ³)
Non-magnetic	< 0,50 % (typical value 0,13 %)
Susceptibility Magnetic	> 58 % (typical value 69 %)

Table S3 Size particle Atomised FeSi

% < 45 µm

FeSi 14/16 **Atomised:**

Coarse Grade	32 -- 40
Fine Grade	42 -- 50
Cyclone 40	82 - -90

(Source: Acomet)

Table S4- Elements content in Magnetite (Source: Acomet)

	Content% in weight
Total Fe	> 60 %.
Total Fe ₃ O ₄	> 85
SiO ₂	< 1.50 % SiO ₂ < 1.50 % Al ₂ O ₃ < 1.50 % Al ₂ O ₃ < 1.50
Al ₂ O ₃	< 1.50 % Al ₂ O ₃ < 1.50
CaO	< 0.20
MnO	< 0.25
AFS	size 90 +/-2

Table S5 Size particle magnetite DMS80

Magnetite (DMS80)	
Mesh	Retained (%)
200 µm	<5
270 µm	<10
325 µm	<22
<325 µm	80-86

Figure S2 shows images of the stability tests and Table S5 summarizes the stability and viscosity data obtained for each dense medium applied.

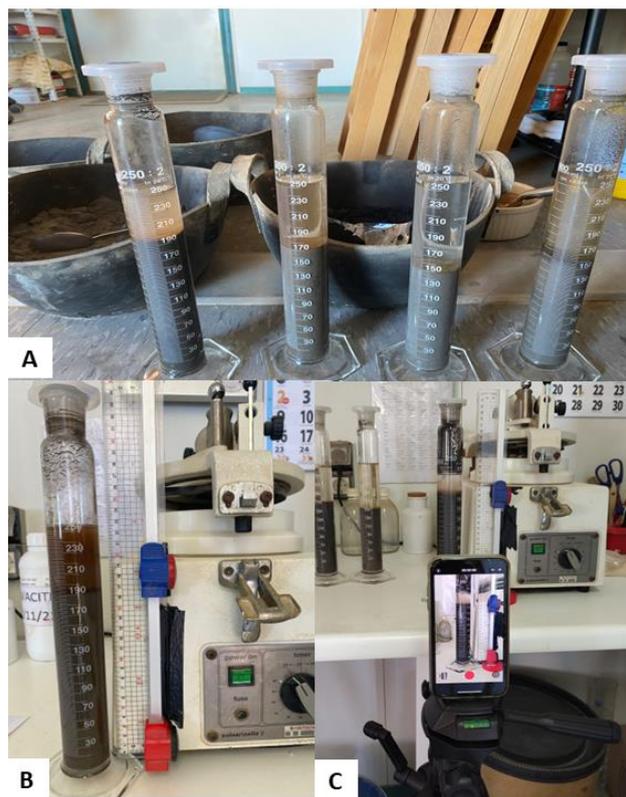


Figure S2. Stability test plot

Table S6. Viscosity and stability of dense mediums applied.

	Visco	Stability
CG-SD	0.0928	-0.52
CG-D	0.0928	-0.52
C40-SD	0.0932	-0.13
C40-D	0.0932	-0.13
FINE-SD	0.0049	-0.42
FINE-D	0.0049	-0.42
FINE66-SD	0.0969	-0.09
FINE66D	0.0969	-0.09

Figure S3 details both the lower and upper crankcase assemblies. Also shown in the 75 mm diameter hydrocyclone model (HYDROCYCLONE AMP HYDROVORTEX® PP PP007081).

SUMP CHARACTERISTICS

It has rectangular section and manufactured in stainless steel; it is screwed to the supporting structure. It has specific brackets to attach the hydrocyclone fasteners structures. The sump has two parts: lower sump, the pump takes the feeding pulp from there; and the upper sump, which is divided in two, to separate Underflow and Overflow coming from the hydrocyclones. Both upper sumps, have manual handling discharge valves, that allows the recirculating of one or both products to the feeding sump (lower sump).

SUPPORTING STRUCTURE AND BASE: they are manufactured in structural steel tubes (S275JR), and placed over four wheels, two directional fixed and braked wheels and two steerable wheels.

HYDROCYCLONE CHARACTERISTICS

FRAME: manufactured in polyurethane, which provides high abrasion and chemical compounds resistance.

PARTS/COMPONENTS: The modular construction of these hydrocyclones, facilitates component interchangeability, which are fastened with flanges. The feed slurry enters the cylindrical section tangentially, causing it to swirl around the longitudinal axis of the hydrocyclone.

ADJUSTMENT COMPONENTS: Feeding nozzles, overflow and underflow nozzles with different diameter to get the required work conditions.

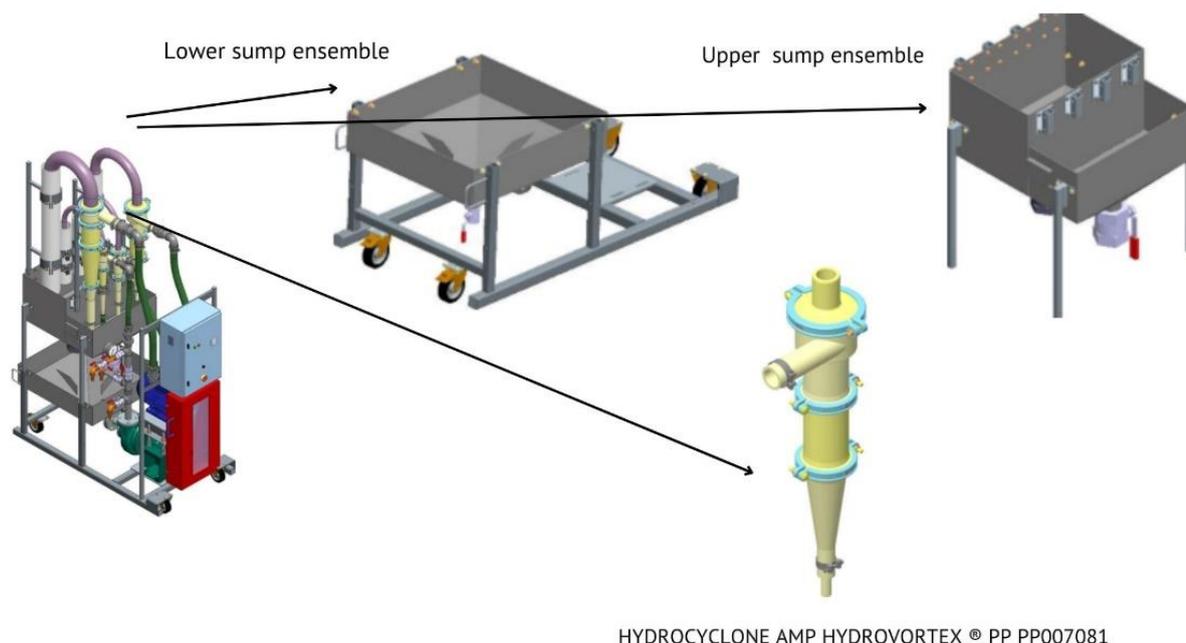


Figure S3. Schedule of AMP test equipment

Figure S4 consists of actual images of the hydrocyclone plant. **Figure S4A** is a side view of the plant showing the pump-engine ensemble (centrifugal pump 2/1.5 B-MAR, electric engine 7.5 kW). **Figure S4B** shows the electric control cabinet (Metalic cabinet where the plant work parameters can be controlled, such as start/stop switch and pump speed controller. These parameters allow to adjust the pumping flow and pressure to get the most suitable work conditions with the hydrocyclone used). **Figure S4C** shows an actual image of the applied hydrocyclone.



Figure S4. AMP Test equipment

Figure S5AB corresponds to the magnetic separation equipment. **Figure S5C** is the flocculant used. An organic flocculant (MG) consisting of a mixture of surfactants in an acid medium was applied. It works on the highly diluted stream of the mineral stream obtained after magnetic separation, resulting in its agglomeration until a sufficient floc size is achieved, which after drying can be analysed by EDX. The product was added directly to the water.

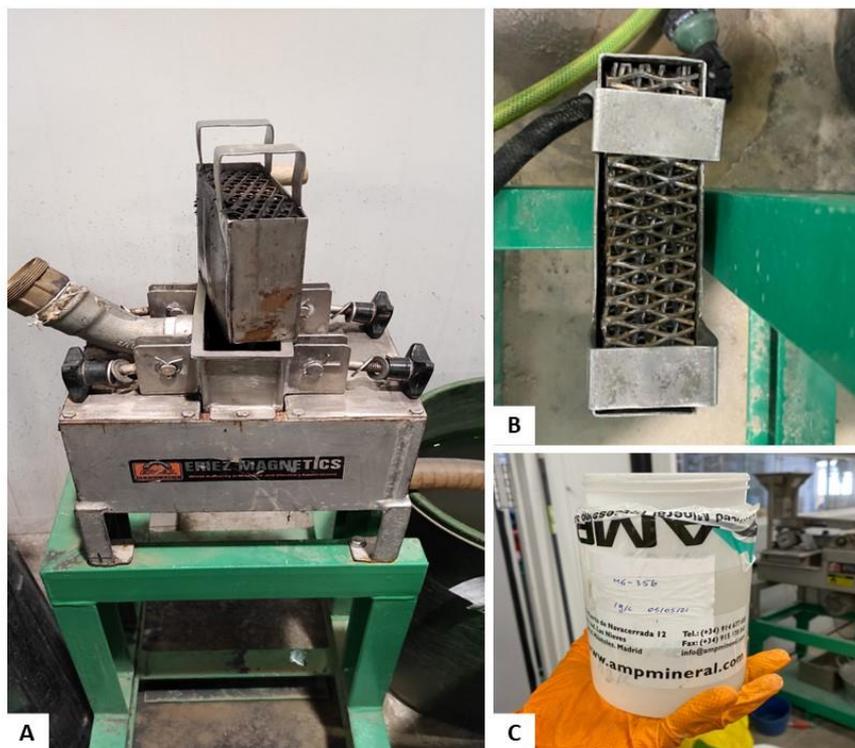


Figure S5. Magnetic separator

Preliminary tests

TEST A:

The heavy mineral applied was CG with raw mineral without desliming. 35 liters water were put into the sump tank. Heavy mineral was added until the density of pulp was stabilised at 3000g/l. The hydrocyclone feeding pressure was fixed in 0.7 bar and researchers increased progressively this pressure to adequate it to the normal running of the hydrocyclone. Finally, 20 kg mineral was put into the tank. Researchers observed that the level into the tank was over the optimum volume of processing.

TEST B:

The heavy mineral applied was CG with raw mineral without desliming. 35 liters water were put into the sump tank. Heavy mineral was added until the density of pulp was stabilised at 3 kg/l. The pressure was fixed in 0.7 bar and a sedimentation and segregation processes were detected at the bottom of the tank. The pressure was increase up to 1 bar to prevent solids sedimentation and avoid hydrocyclone blockage.

Finally, 10 kg mineral was put into the tank. Researchers observed that the level into the tank and the pressure were optimum to carry out the test based on operational and rheological criteria.

An ore piece larger than 6 mm causes a clogging failure in the hydrocyclone body (tangential feedeing nozzle) after the sink and float samples were taken.

For these reasons, the researchers decided to operate with the following guidelines:

- The addition of ore would be done when the density of the heavy medium (heavy ore + water) was 3 kg/l.
- The pressure was set at 1 bar.
- The amount of material was set at 10 kg.
- The ore was sieved (#6mm) to avoid pieces of particles size larger over than 6 mm.

Table S7 shows the theoretically calculated FeSi and magnetic masses for each test, as well as the empirical weights obtained.

Table S7. Theoretical and empirical weights

N°	Heavy mineral	Mass Water (Kg)	Theoretical mass FeSi (Kg)	Theoretical mass Magnetite (Kg)	Empirical mass FeSi (Kg)	Empirical mass Magnetite (Kg)
1	CG_	35.8	119.2	0.00	43.75	
2	CG_D	35.8	119.2	0.00	63.35	
3	C40_	35.8	119.2	0.00	78.05	
4	C40_D	35.8	119.2	0.00	95.55	
5	F_	35.1	119.2	0.00	60.30	
6	F_D	35.8	119.2	0.00	86.05	
7	FM_	33.2	80.4	41.4	71.05	36.6
8	FM_D	33.2	80.4	41.4	66.76	34.4

Table S8 shows the total mass of ore after the concentration process in each stream OU250, OO250, UU250 and UO250 for each dense medium

Table S8. Obtained mass of each stream

Heavy mineral	output	% OF TOTAL	mass (Kg)
CG	1 OU250	0.21	2.08
	1 OO250	0.00	0.02
	1 UU250	0.21	2.14
	1 UO250	0.58	5.76
C40	3 OU250	0.64	6.35
	3 OO250	0.15	1.50
	3 UU250	0.07	0.72
	3 UO250	0.14	1.43
FINE	5 OU250	0.04	0.37
	5 OO250	0.28	2.78
	5 UU250	0.05	0.48
	5 UO250	0.64	6.37
FM	7 OU250	0.06	0.60
	7 OO250	0.27	2.70
	7 UU250	0.10	0.98
	7 UO250	0.57	5.72
CG_D	2 OU250	0.01	0.11
	2 OO250	0.54	5.42
	2 UU250	0.02	0.16
	2 UO250	0.43	4.31
C40_D	4 OU250	0.01	0.05
	4 OO250	0.50	4.99
	4 UU250	0.08	0.84
	4 UO250	0.41	4.12
FINE_D	6 OU250	0.46	4.55
	6 OO250	0.23	2.33
	6 UU250	0.12	1.16
	6 UO250	0.20	1.96
FM_D	8 OU250	0.00	0.03
	8 OO250	0.36	3.58
	8 UU250	0.00	0.02
	8 UO250	0.64	6.37

Table S9 shows for each test and stream, the mineral phases present analyzed by XRD.

Table S9. XRD analysis and flow rate of output streams.

DRX analysis										
Heavy Mineral	output	¿Desliming?	mass (kg)	Celestine %	Stroncianite %	Quartz %	Dolomite %	Calcite %	Illite %	Total
CG	1 OH	NO	2.08	39.09	1.69	7.95	14.27	35.5	1.5	100
	1 OL	NO	0.02	44.63	2.18	2.17	17.86	32.6	0.56	100
	1 UL	NO	2.14	72.47	1.22	9.01	5.73	9.9	1.65	100
	1 UH	NO	5.76	81.05	1.66	3.57	4.33	8.63	0.77	100
C40	3 OH	NO	6.35	63.51	2.87	7.47	8.85	15.53	1.72	100
	3 OL	NO	1.50	64.67	2.25	3.51	10.58	18.21	0.77	100
	3 UL	NO	0.72	66.36	2.87	6.98	7.36	14.98	1.44	100
	3 UH	NO	1.43	89.75	0.61	2.98	2.08	3.83	0.75	100
FINE	5 OH	NO	0.37	52.70	3.42	7.73	13.32	20.99	1.84	100
	5 OL	NO	2.78	47.96	1.6	2.73	14.9	32.17	0.64	100
	5 UL	NO	0.48	54.97	3.77	9.33	9.97	19.55	2.40	100
	5 UH	NO	6.37	84.16	1.34	2.45	4.01	7.39	0.64	100
FM	7 OH	NO	0.60	63.51	2.87	7.47	8.85	15.53	1.72	100
	7 OL	NO	2.70	47.67	2.25	3.51	10.58	35.21	0.77	100
	7 UL	NO	0.98	66.36	2.87	6.98	7.36	14.98	1.44	100
	7 UH	NO	5.72	85.05	0.61	3.98	5.08	4.53	0.75	100
CG_	2 OH	YES	0.11	61.28	6.64	7.46	9.72	11.53	3.38	100
	2 OL	YES	5.42	65.92	1.11	2.08	10.28	20.04	0.57	100
	2 UL	YES	0.16	57.64	4.02	5.69	11.67	18.21	2.72	100
	2 UH	YES	4.31	81.87	1.06	2.26	5.20	9.06	0.56	100
C40_	4 OH	YES	0.05	74.00	1.25	3.09	8.96	12.19	0.51	100
	4 OL	YES	4.99	46.98	2.65	9.5	15.50	24.38	0.98	100
	4 UL	YES	0.84	49.80	2.4	8.9	15.14	22.85	0.90	100
	4 UH	YES	4.12	93.07	1.06	1.64	1.08	2.55	0.60	100
FINE_	6 OH	YES	4.55	71.31	5.19	9.24	6.10	7.2	0.98	100
	6 OL	YES	2.33	46.36	1.49	2.59	18.3	30.55	0.72	100
	6 UL	YES	1.16	50.92	11.00	3.69	10.08	22.39	1.92	100
	6 UH	YES	1.96	86.40	0.70	3.01	2.76	6.95	0.18	100
FM_	8 OH	YES	0.03	60.55	1.33	2.15	13.55	21.88	0.55	100
	8 OL	YES	3.58	41.12	8.04	15.34	12.37	21.6	1.53	100
	8 UL	YES	0.02	31.53	7.79	19.51	15.14	24.31	1.72	100
	8 UH	YES	6.37	85.43	0.69	2.2	3.55	7.71	0.42	100

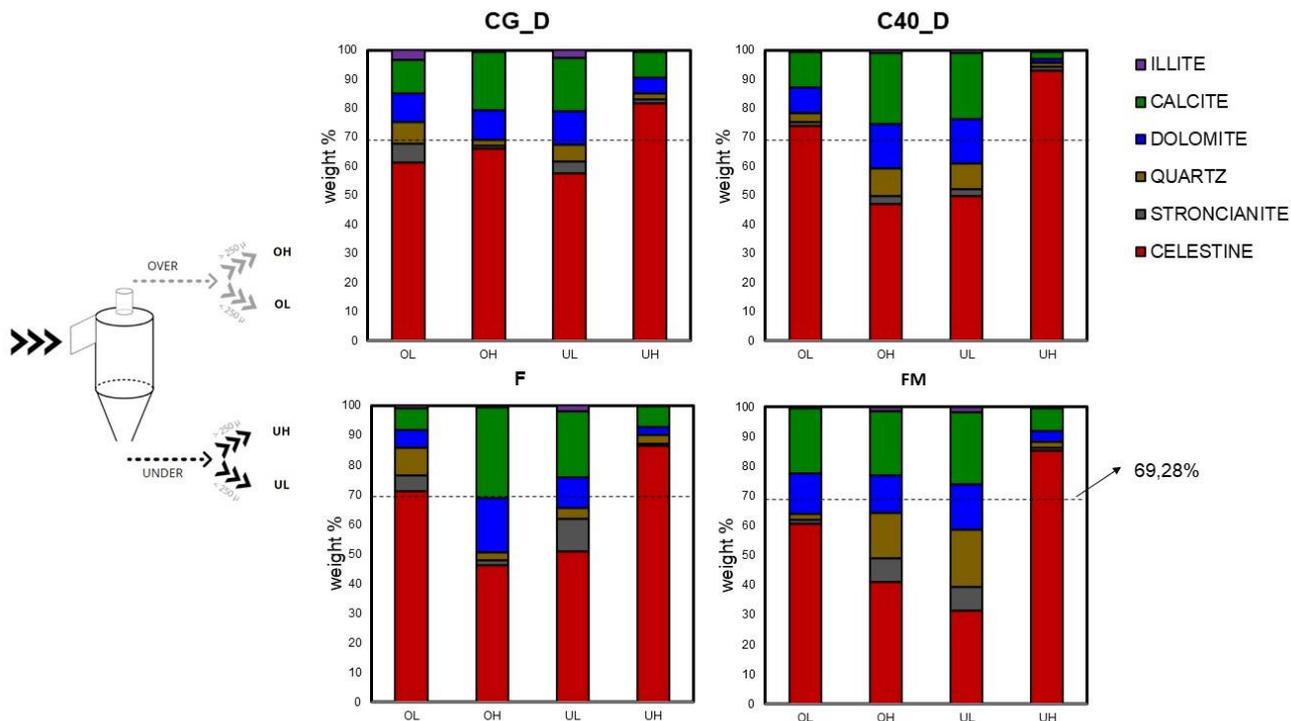


Figure S6. Bar Graph of mineral phases in each output stream.

Figure S7 shows schematically for each test and stream, the mass percentage of celestine detected by XRD.

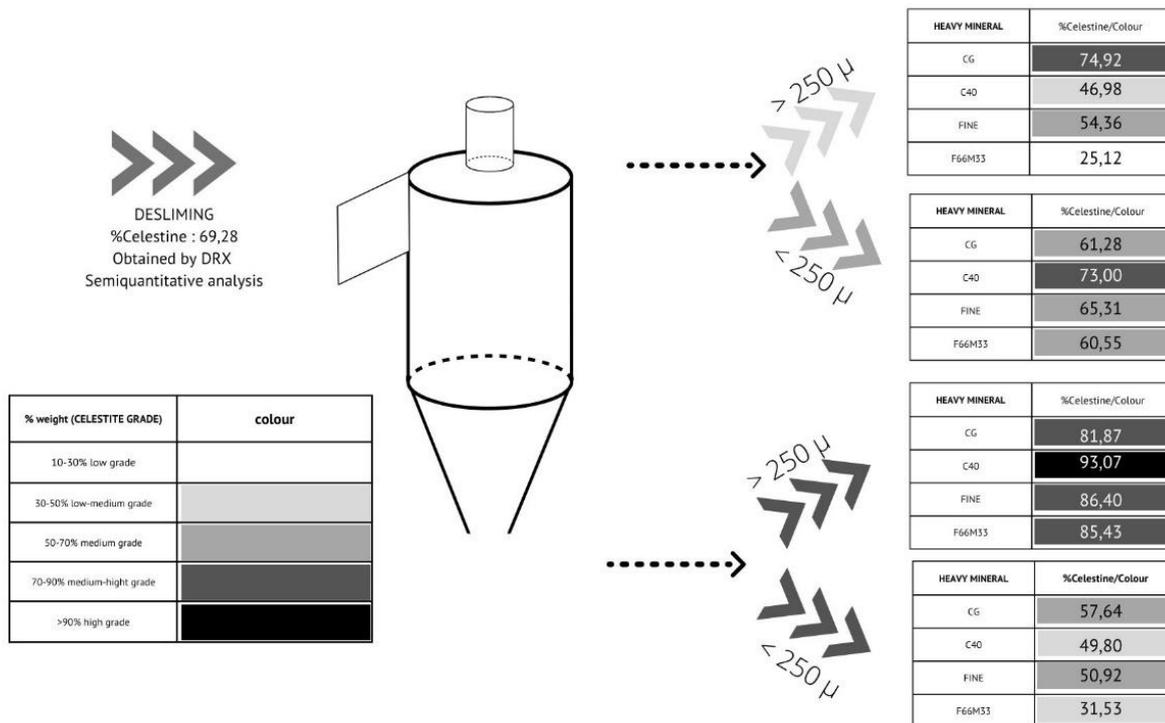


Figure S7. Setup schedule of celestine degree (run-on-mine)



Article

Editor's Choice

Preconcentration of a medium grade celestine ore by dense medium cyclone using a factorial design

Noemi Ariza-Rodríguez, Alejandro B. Rodríguez-Navarro, Mónica Calero de Hoces,
and Mario J. Muñoz-Batista



Preconcentration of a medium grade celestine ore by dense medium cyclone using a factorial design

Noemi Ariza-Rodríguez ^{1,3}, Alejandro B. Rodríguez-Navarro ^{2,*}, Francisco Ortega ^{1,3}, Mónica Calero de Hoces ¹, and Mario J. Muñoz-Batista ^{1*}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada 18002, Spain; noemiar@correo.ugr.es (N.A.-R.); mcaleroh@ugr.es (M.C.d.H.)

² Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Granada 18002, Spain;

³ Canteras Industriales S.L., Las Gabias, Granada 18110, Spain

* Correspondence: anava@ugr.es (A.B.R.-N.); mariomunoz@ugr.es (M.J.M.-B.)

Abstract: A semi-industrial scale hydrocyclone of 250 mm internal diameter was used to concentrate medium grade celestine ore (75-85% celestine) from the Montevive deposit of Granada (Spain) using a dense ferrosilicon (FeSi) medium. For this purpose, a Box-Behnken factorial design was carried out, having as response variable the Sr concentration measured by X-ray fluorescence, as well as the concentration of celestine measured by X-ray diffraction of the mineral collected from the under (sunk) stream of the hydrocyclone. The experimental factors to be optimised were the density of the medium in the mixing tank (water, FeSi and feed mineral) varying from 2.7 to 2.9 kg/L, the hydrocyclone inlet pressure from 0.8 to 1.2 bar and the hydrocyclone inclination (from 15° to 25° from the horizontal). The range of densities in the dense medium to be tested were determined from previous sink-float experiments using medium grade ore in which the distribution of mineral phases with different particle size fractions were determined. To evaluate the separation behaviour, the following parameters were considered: the enrichment ratio (E), the tailings discarding ratio (R) and the mineral processing recovery (ε). From the factorial design, the optimum parameters maximising celestine concentration in the under stream (78%), were determined: a density of 2.75 kg/L, at an inlet pressure of 1.05 bar and a hydrocyclone inclination varying from 18° to 20°. These results show that medium-grade celestine ore, accumulated in mine tailings dumps, can be concentrated using a DMS hydrocyclones and the operating parameters can be optimized using a factorial design of experiments. This study can contribute to reduce overexploitation of strategic mineral resources, avoiding blasting and environmentally damaging clearing, by applying a simple and sustainable technique.

Keywords: celestine; DMS method, hydrocyclone, Box-Behnken, factorial design

1. Introduction

Our society demand of raw materials and minerals is constantly increasing, as greater volumes are needed for our industry. The increase in production requires adequate waste and water management policies in mining operations to be sustainable while preventing irreparable damage to the environment.

Strontium was included in 2021 as one of the 30 critical raw materials (CRMs) for the European Union (Jimeno & González, 2022), with the largest reserve in Europe placed in Montevive mine. In Montevive, celestine ore (main source of strontium) is exploited in the Aurora Mine (Mining Group No. 99012) as an open pit (Jiménez-Peñalvarez, 2008). The exploitation cover an area of 332 Ha, or 11 mining grids.

The mine produces over 100,000 tons of medium- high-grade minerals (80%) per year. High-grade celestine ore has been traditionally sorted manually generating a large amount of uneconomical low-medium ore (60-80%) that has been accumulated in the mine tailings (Ariza-Rodríguez et al., 2022). At present, the processing of medium-low grade ore is based on traditional mining activities (crushing, grinding, sorting, grading, conveying and loading). It is therefore essential to adopt newer and more advanced mining methods that allows to

concentrate the low-medium celestine ore. At the same time, it is necessary to use methods that minimize water and energy use. In this sense, different solutions are currently proposed such as using ore pre-concentration methods to eliminate tailings, using more energy efficient methods (as well as cost-effective and environmentally friendly) (Luukkanen et al., 2022).

Previous studies have demonstrated that low-medium-grade celestine ore (about 70% celestine), which is currently uneconomical and accumulated in dumps and mine tailings, can be concentrated based on mineral separation and classification after grinding and celestine concentration by dense medium separation methods (DMS) (Ariza-Rodríguez et al., 2022; Ariza-Rodríguez et al., 2023). The proposed method for celestine ore concentration is based on the difference in density between the mineral phase of interest (celestine) and the rest of uneconomical mineral phases (gravimetric concentration). Density-based separation technologies have historically been used to process a variety of materials (Lv et al., 2022a). In particular, dense media cyclones (DMC) have been widely used in mineral processing due to their advantages for their large processing capacity, high separation efficiency and easy automatic control.

This equipment is used in the separation of particles in the range of 150 μm to 0.5 mm in a dense medium. The dense medium is a suspension in water of fine particles of typically magnetite, ferrosilicon, or ilmenite, with a concentrations that depends on the densities of the ore and gangue minerals. For the operation, hydrocyclone are tilted an inclination angle between 10-15° with respect to the horizontal to avoid displacement of the dense medium by gravitational force.

The dense media (ferrosilicon, magnetite, or ilmenite) with the ore particles are feed into the hydrocyclone tangentially creating a vortex. Thus, the mineral particles are subjected to two opposing forces: a centrifugal force that pushes the dense particles (in this case celestine) to migrate towards the wall and a drag force that causes the light particles (gangue mineral such as calcite) to move towards the central axis (Sobhy, 2022).

In this study, we have used a semi-industrial scale hydrocyclone to concentrate medium grade celestine ore (75-85% celestine) from the Montevive deposit of Granada (Spain) using a dense ferrosilicon (FeSi) medium. A Box-Behnken factorial design was used to determine the optimum conditions to concentrate the celestine mineral using the celestine concentration as the response and as experimental operational factors the density of the medium, the hydrocyclone inlet pressure and the hydrocyclone inclination angle. This study can contribute to make more sustainable the mineral exploitation of Montevive, using waste mineral from the mine dumps and tailings while avoiding new blasting and clearing which are environmentally damaging.

2. Materials and Methods

2.1. Montevive celestine mineral

For the float-sink tests, 15 kg of celestine ore with a medium grade (83.33% celestine) and a particle size ranging from 0.1 to 10 mm were used (see Table 1 and 2 and Figure 1). A sample of 10 tons of medium grade celestine ore (77.23% celestine) of Montevive's tailings was recovered to validation tests in the hydrocyclone (Table 1 and 2, Figures S1 and S2). The chemical and mineralogical composition of the mineral was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Xpert Pro X-ray powder diffractometer (Panalytical, The Netherlands). The samples were measured in reflection mode using copper radiation (from 4 to 120° with 0.017° step size and 100 s integration time per step). Identification of main mineral phases present in the samples was carried out using XpovderX software. For quantitative mineral analyses, XRD patterns were analyzed using the Rietveld refinement method with Topas v 5.0 software (Bruker). Main XRD are summarized in Table 1 and show that celestine (83.33 % in the float-sink sample; 77.23 % in the validation sample) and calcite (9.79 % in the float-sink sample; 12.89 % in the validation sample) were the main mineral phases detected in the float-sink tests. Other minority mineral phases (< 10 %) were strontianite, quartz, dolomite, and illite. Additionally, the chemical composition of samples was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) using an S2 Ranger Bruker energy-dispersive spectrometer (Bruker-AXS, Germany) equipped with an X-ray tube with Pd anode and an EDX detector with <155 eV resolution. The system was calibrated using a Cu disk and checked with a glass BAXS-S2. The main results obtained by XRF is summarized in Table 2.

In case of the hydrocyclone validation sample, the predominant mineral phases were also celestine and calcite, as deduced from the XRD and XRF data.

Table 1 Summary of chemical composition of celestine ore samples determined by XRF

	Sr (%)	Ba (%)	Fe (%)	Si (%)	Mg (%)	Ca (%)
Float-sink test	60.08	2.27	1.52	4.55	1.20	18.39
Validation test <i>(Figure S2)</i>	54.75	1.80	2.70	1.80	1.54	16.66

Table 2 Summary of mineral composition of celestine ore samples determined by XRD

	Celestine (%)	Strontianite (%)	Quartz (%)	Dolomite (%)	Calcite (%)	Illite (%)
Float-sink test	83.33	0.40	3.39	2.54	9.79	0.55
Validation test <i>(Figure S2)</i>	77.23	0.00	2.45	4.88	12.89	2.55

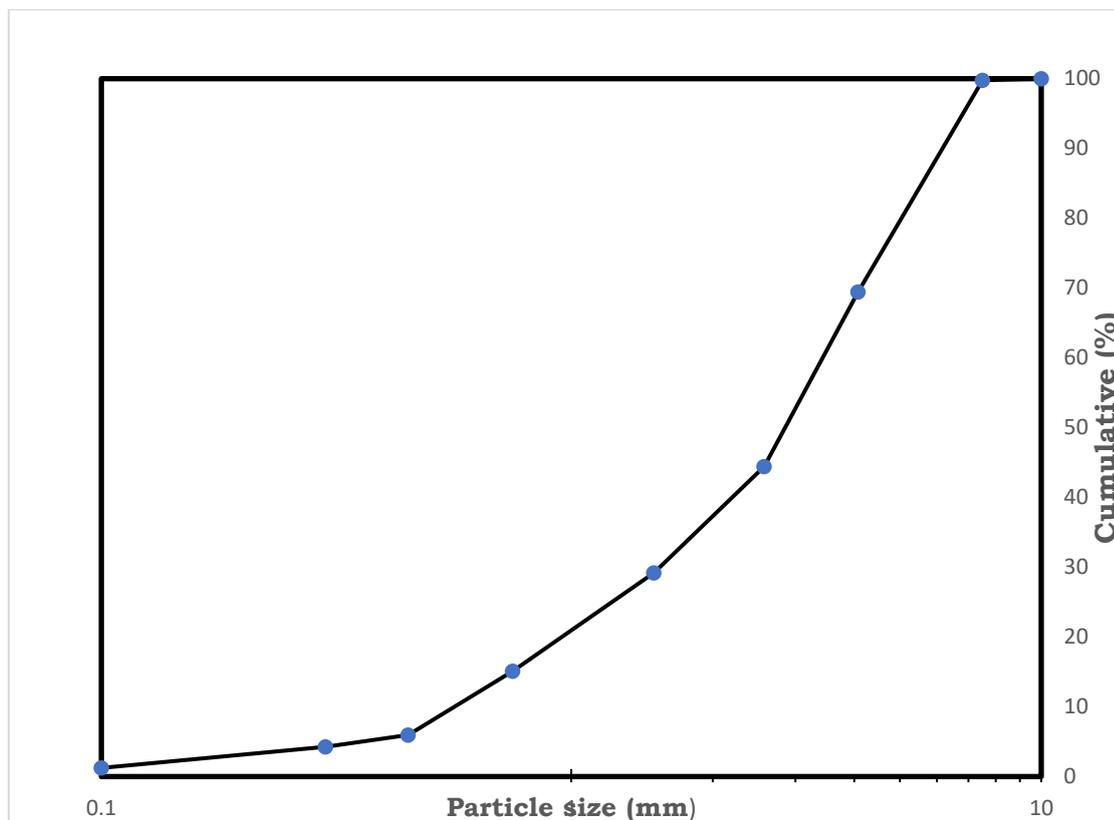


Figure 1 The cumulative particle size distribution of celestine ore samples

2.2. Float-sink tests

To determine the optimum density of the dense medium for the separation experiments, a set of float-sink tests were carried out using the DMS hydrocyclone. Sodium polytungstate (SPT-1; SG: 3.10; Sometu Europa, CAS-No:12141-67-1) was diluted at different concentrations in water to prepare the dense medium with different densities (2.7, 2.8, 2.9 kg/L). Then, the ore mineral was classified in fractions with different particle sizes using vibrating screen (>5mm; -5cm+3.15cm; -3.15cm+2cm; -2cm+1cm; <1mm). Next, the mineral fraction with a given particle size (100 g) were mixed in the dense medium and the let them sit (Figure 2). Then, the mineral separated in the float and sunk fractions were recovered, washed with Milli-Q water, and dried in an oven at 120 °C for 24 hours.

The mineral was grounded below 60 microns and analyzed by XRD to determined the main mineral phases present in the samples (celestine, strontianite, barite, Mg-calcite, dolomite, quartz, kaolinite, illite, and paragonite) and quantify them.

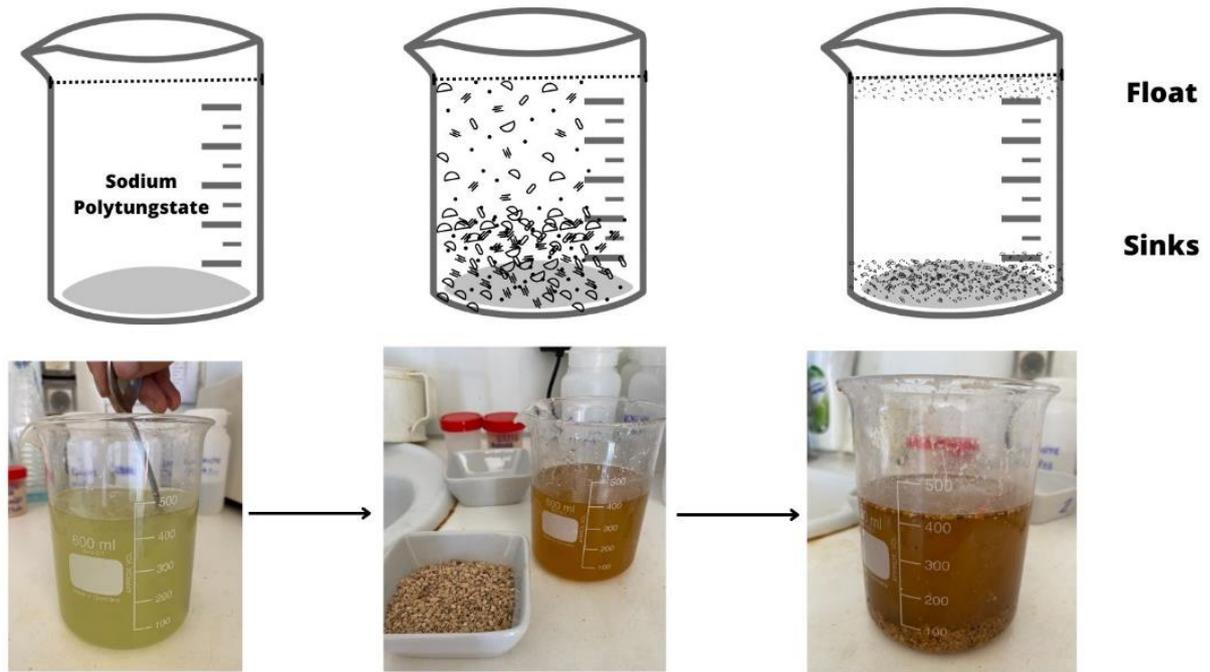


Figure 2 Float-sink test

2.3. DMC separation experiments

To study the separation process of the celestine ore using a dense media, a serie of tests were conducted with a dense media hydrocyclone plant.

To prepare the pulp, ferrosilicon (FeSi) (type C40; 82-90% < 45µm, particle size; density 7.42 kg/L) was used to prepare a dense medium as described in detail elsewhere (Ariza-Rodríguez et al., 2023). The density of the dense medium pulp fed into the hydrocyclone was varied in the 2.7-2.9 kg/L range. To determine the density of the dense medium, the following equations (1) and (2) were considered:

$$\frac{m_a + m_b + m_c}{V_T} = \rho; \text{ (Equation 1)}$$

$$\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_c}{\rho_c} = V_T; \text{ (Equation 2)}$$

Where m_a is the mass of the water, m_b is the mass of the FeSi, m_c the mass of the ore before entering the hydrocyclone, ρ is the average density of the pulp in the tank and V_T is the volume of the tank.

Once the pulp is prepared in the tank, then it is fed tangentially through the feed inlet into the hydrocyclone, entering at a pressure that provides a velocity and centrifugal force that can result in the separation of mineral particles by their different densities. The mineral phases heavier than the cutoff density of the dense medium move towards the wall of the cyclone with a spiral flow and are discharged through the lower orifice called apex (under flow stream), while the lighter phases float and are discharged through the upper orifice called vortex (over flow stream). The ferrosilicon is recovered along with the mineral fractions collected in float and sunk sections.

Separation by dense media is based on the difference in density of the mineral phases (Figure 3) and Archimedes' Principle (Equation 3) (Lv et al., 2022b).

$$F = V(\rho_x - \rho) \frac{V_t^2}{r} \quad (\text{Equation 3})$$

where V is the volume of the material (cm³), ρ_x and ρ are the density of the material and the suspension (g/cm³), respectively, V_t is the tangential velocity of the material at the rotation radius r (cm/s), r is the radius of rotation of the material (cm).

If ρ_x > ρ, the value of F is positive, the mineral will move outward. Conversely, if ρ_x < ρ, the value of F is negative, the materials will be concentrated in the inner layer.

Three parameters are used to characterize the separation performance: the enrichment ratio (E, Equation 4), the tailings discarding ratio (R, Equation 5) and the mineral processing recovery (ε, Equation 6) (Lv et al., 2022b):

$$E = \frac{[C]}{[F]} \quad ; \text{Equation 4}$$

$$R = \frac{M_F - M_C}{M_F} \times 100 \% \quad ; \text{Equation 5}$$

$$\epsilon = \frac{M_C [C]}{M_F [F]} \quad ; \text{Equation 6}$$

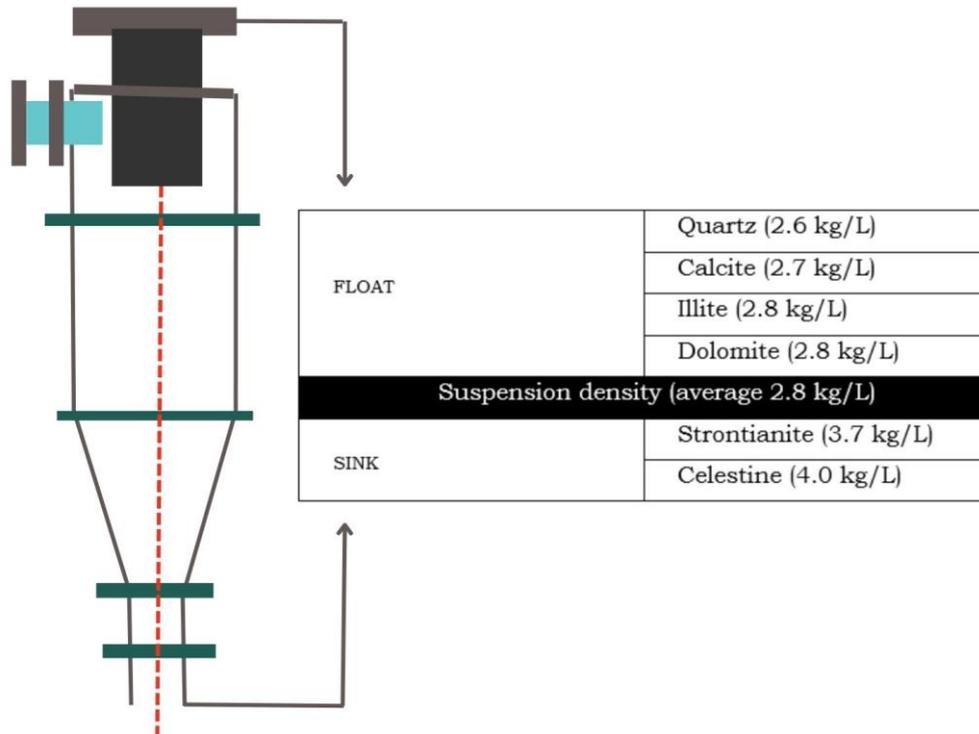


Figure 3 Schedule of phases separation into hydrocyclone

where [C] is the concentration of concentrated ore (recovered from the sink stream), [F] is the concentration of the raw ore, M_C is the mass of concentrated mineral and M_F is the mass of the raw ore used as input.

The concentration plant consists of the following parts shown in the layout of Figure 4: a mixing tank (1100 L), a slurry pump, a hydrocyclone, two vibrating screens with sprays and a magnetic separator.

The mixture of water, ferrosilicon (FeSi) and raw ore are feed into the hydrocyclone with a slurry pump. Inside the hydrocyclone, a the mineral particles are separated by density (see mineral phase distribution). The float stream (with the gangue mineral) is collected by the vortex and the sink stream (with the concentrate; enriched in celestine) is collected by the apex. The floating and sinking streams goes into two vibrating screens (or a single screen with divider separating the two screens) that collect the mineral whereas the ferrosilicon (with a fine particle size) and water goes through the screen. As there is a certain amount of mineral particles (fines) that remain attached to the FeSi particles, a magnetic separator is used to retain and recirculate the FeSi back to the mixing tank.

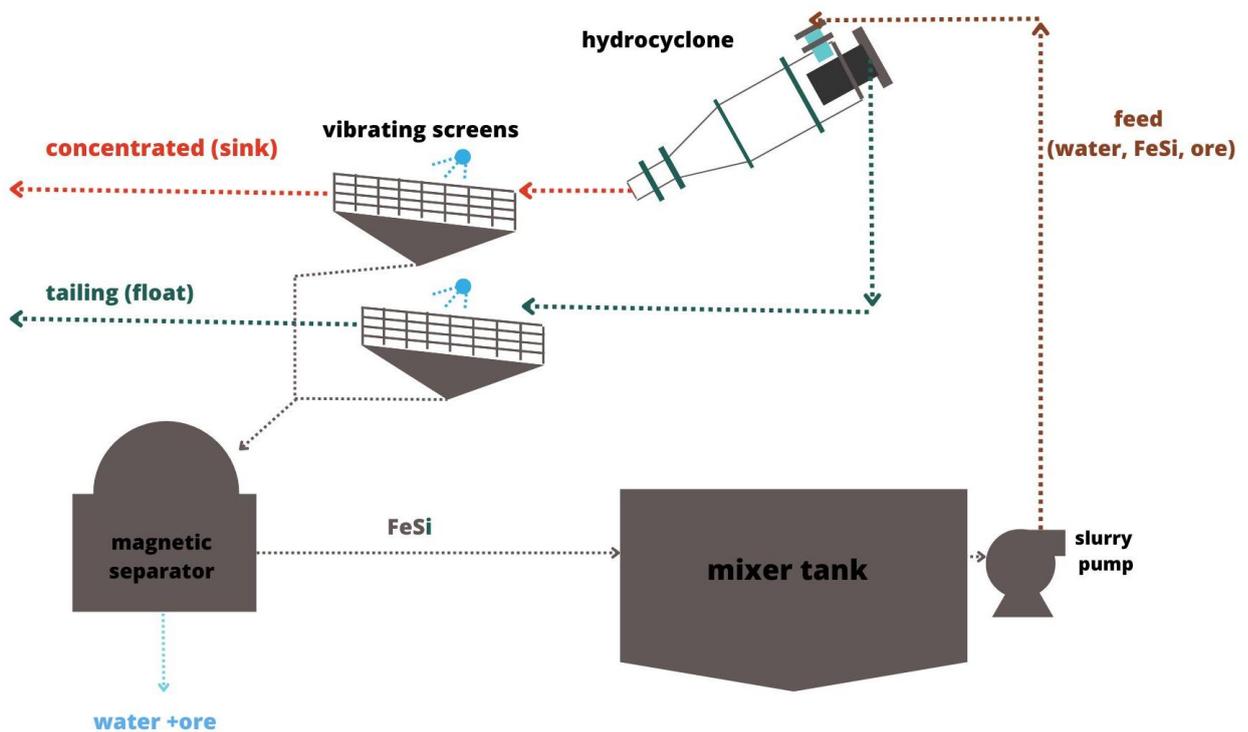


Figure 4 Schedule of pilot plant equipment

The most important parts of the concentration plant are the hydrocyclone (250 mm of internal diameter) and the screener, which must respect the same ratio of design dimensions.

The hydrocyclone was designed according to the following characteristics and design parameters (Figure 5, Table 3). Some parameters were predefined by the structure and the rest were adjusted to fit the design.

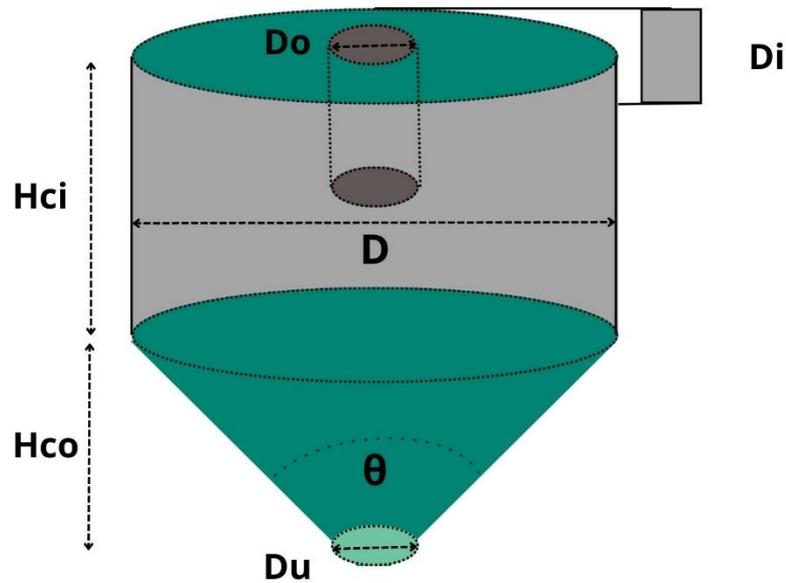


Figure 5 Design parameter in a DMS hydrocyclone (created based on (Tórres et al., 1998))

Table 3 Hydrocyclone parameters

Acronym	Parameter	Ecuation or value	
Q	Flow rate	$Q = 0,00094 \cdot D_c^2 \cdot P^{0.5}$	Mular and Jull (1980)
D	Body diameter	250mm	Predefined
Di	Feed diameter	$Di = \sqrt{4 \frac{bh}{\mu}}$	(Sanchez, 1988)
Do	Vortex diameter	$\frac{D}{8} \leq Do$ $\leq \frac{D}{5}$	(Tórres et al., 1998)
Du	Apex diameter	$\frac{D}{10} \leq Du$ $\leq \frac{D}{5}$	(Lodoño y Pérez, 1988) Bradley Ecuation
Du/Do	Ratio Du/Do	$0,34 \leq \frac{Du}{Do}$ $\leq 0,9$	(Bustamante, 1989)
θ	Angle of conical section	20°	Predefined
Hci	Height of cylindrical section	200mm	Predefined
Hco	Height of conical section	600mm	Predefined
P	Operating head	Minimun 9D	

The total surface area of the two screens was calculated using the VSMA method (Construction Industry Manufacturers Association, 2005), considering 1 mm rectangular polyurethane mesh (Nuba, modular TS system), and a solids density of 2.9 kg/L. The strainers were also equipped with a motor vibrator of 3 kW power. The calculated theoretical filtration surface was 4.24 m² applying a safety factor of 1.4. The equipment with the most suitable dimensions for the calculated filtration surface was a Hein-Lehmann equipment of 4 mm x 1.55 mm.

An horizontal centrifugal slurry pump (type AMP 3/2 B-MAR) was used. It is designed for pumping dense media with heavy-duty hydraulic parts and equipped with centrifugal seal. The pump has a suction size of 3" (DN80) and a delivery size of 2" (DN50) It uses a 18.5 kW 4P IE3 IP55 motor.

To analyze the results of the mineral concentration experiments using the hydrocyclone plant, the response variables to maximize were Sr% or Celestine% and the continuous and controllable experimental factors were the density inside the hydrocyclone (2.7-3.1 kg/L), the hydrocyclone inclination (15-25) and the hydrocyclone inlet pressure (0.8-1.2 bar). The experimental design was adjusted to a response surface according to the Box -Behnken factorial design (with center points). Statgraphics Centurion XVI software was applied.

3. Results and Discussion

3.1. Characteristics of celestine ore sample

The mineralogical composition of the raw mineral after the desliming process is reported in Table 5. These analysis shows that the main mineral phases present in the sample are celestine, strontianite, dolomite, calcite and illite. Additionally, the mineral fractions with the largest particle size (>3.15 mm) have the highest content of celestine (over 84%) and constitute 55.56% of the total mass of the sample. On the other hand, the mineral fraction with the smallest particle sizes (the fines; <1mm) have the lowest celestine concentration (74.81%) and represent 15% of the total mass of the sample.

Table 4 Mineral concentration in the raw celestine ore sample determined by XRD for the different particle size fractions

		Celestine %	Strontianite%	Quartz%	Dolomite%	Calcite%	Illite%
Raw fractior	100.00	83.33	0.4	3.39	2.54	9.79	0.55
> 5mm	30.55	84.10	0.21	3.36	3.15	8.68	0.51
(-5cm+3.15cn	25.01	83.04	0.14	2.75	3.14	7.53	0.41
(-3.15cm+2cn	15.25	80.99	0.30	2.41	3.93	11.96	0.41
(-2cm+1cm)	14.10	80.42	0.34	3.39	3.16	12.20	0.45
<1mm	15.09	74.81	0.69	9.04	2.29	12.41	0.76

The greater particle size fractions (>5 mm) have the highest content of celestine (over 84%) and constitute 30.55% of the total mass sample. The fines (<1mm) have a lower celestine concentration (74.81%) and represent 15% of the total sample.

3.2 Evaluation of gravity separation

Particle size tests

To study the range of densities suitable for separation into the hydrocyclone system, SPT-1 was applied to each of the granulometric fractions above 1 mm. Mineral fractions below 1mm could not be studied due to the difficulty of performing the technique with such fine particle size. Once the tests were performed, the flotation and sinking products were analyzed by XRD (Table 5).

Table 6 shows data on the mass % of the different mineral phases present in the mineral collected in floated and sunk products. The increase in the concentration of celestine in the sunk translates into an increase in the concentration of calcite in the floated product.

For the dense medium with a density of 2.7 kg /L, the increase between the concentration of celestine in the sunk phase and the feed, as well as the low mass recovered in the flotation show that no mineral separation has been achieved.

For the dense medium with a density of 2.8 kg/L, there is a higher increase in the concentration of celestine mineral (>5mm =7.83%; -5mm+3.15mm=7.51%; -3.15mm+2mm=9.97%; -2mm+1mm=4.69%) than in the case of a dense medium of 2.9 kg/L. We also observed that there is also an increase in the quartz concentration in the floated product for particle size fractions greater than 2 mm.

Anexo : Publicaciones derivadas de la investigación

Table 5 Results of DRX analysis of float-sink streams

Density (Kg/L)	Size Fraction	Yield (%)	Products	Recovery mass (g)	Celestine %	trontianite %	Quartz %	Dolomite %	Calcite %	Illite %
2,7	(-6mm +5mm)	30.55	Floats	1.87	10.25	0.17	3.00	41.72	43.72	1.14
			Sink	98.13	85.51	0.33	2.16	1.70	9.84	0.47
			Feed	100.00						
	(-5mm+3.15mm)	25.01	Floats	1.78	4.86	0.18	3.69	59.69	30.52	1.06
			Sink	98.22	84.46	0.04	2.75	2.12	10.22	0.42
			Feed	100.00						
	(-3.15mm+2mm)	15.25	Floats	2.95	4.07	0.77	7.94	35.68	50.73	0.79
			Sink	97.05	83.33	0.27	1.60	1.97	12.31	0.52
			Feed	100.00						
	(-2mm+1mm)	14.10	Floats	4.19	3.98	0.54	4.30	32.67	54.41	1.10
			Sink	95.81	83.76	0.06	1.87	1.90	11.91	0.49
			Feed	100.00						
2,8	(-6mm +5mm)	30.55	Floats	11.88	26.01	0.61	5.12	1.21	67.01	0.04
			Sink	88.12	91.93	0.22	1.83	0.41	5.12	0.50
			Feed	100.00						
	(-5mm+3.15mm)	25.01	Floats	12.36	29.80	1.05	5.33	2.76	58.93	2.13
			Sink	87.64	90.55	0.01	3.45	0.43	4.79	0.77
			Feed	100.00						
	(-3.15mm+2mm)	15.25	Floats	13.81	18.77	0.59	12.84	0.71	65.95	1.15
			Sink	86.19	90.96	0.03	3.51	0.48	4.45	0.57
			Feed	100.00						
	(-2mm+1mm)	14.10	Floats	6.95	17.61	0.23	1.70	22.89	56.05	1.52
			Sink	93.05	85.11	0.27	5.54	0.05	9.04	0.00
			Feed	100.00						
2,9	(-6mm +5mm)	30.55	Floats	16.24	48.68	2.11	5.52	0.64	41.24	1.80
			Sink	83.76	90.97	0.45	1.92	0.55	5.48	0.64
			Feed	100.00						
	(-5mm+3.15mm)	25.01	Floats	4.54	41.65	2.08	8.93	0.83	44.98	1.51
			Sink	95.46	85.01	0.39	2.93	0.50	10.48	0.69
			Feed	100.00						
	(-3.15mm+2mm)	15.25	Floats	5.85	37.02	2.03	4.55	0.88	54.23	1.29
			Sink	94.15	83.72	0.10	5.25	1.55	9.00	0.38
			Feed	100.00						
	(-2mm+1mm)	14.10	Floats	16.85	36.81	2.15	3.58	0.90	55.99	0.57
			Sink	83.15	89.26	0.54	1.18	0.61	8.19	0.23
			Feed	100.00						
	<1mm	15.09			74.81	0.69	9.04	2.29	12.41	0.76

Separation density tests

From the separation density tests, the main parameters describing the process performance (ϵ , E and R) were determined from the product mass data and the percentages of celestine recovered in the float and sunk products starting from the different mineral fractions with different particle sizes (see Table 6).

For a dense medium with density of 2.7 kg/L, the enrichment rate was rather low (E=1.023; 2.3%), with little variation with mineral particle size.

For a dense medium with a density of 2.8 kg/L, there is a higher enrichment rate of E=1.092 (9.2%) and as expected a higher recovery rate.

On the other hand, for even higher density of the medium (2.9 kg/L), the enrichment rate decreases notably (E= 1.061; 6.1%). These results do not follow the trend of increasing enriching with density of the media observed by other authors (Lv et al., 2022a). Thus, in this case, the best results were obtained at 2.8 kg/L. The poorer results obtained at higher densities, at 2.9 kg/L (near the saturation point), could be due to the high viscosity that greatly increases decanting times and may give species identification problems, due to the recrystallisation of SPT-1 which causes difficulties in the removal. (Krukowski, 1988; Mazarío et al., 1991). In addition, higher density solutions are more sensitive to water evaporation, which will cause a significant change in density and may cause the solution (SPT) to become more viscous and cause SPT crystallization (Savage, 1988; Skipp & Brownfield, 1993).

Table 6 Parameter to describe separation performance

Density (Kg/L)	Size Fraction	ϵ	E	R
2.7	> 5mm	99.77	1.02	1.87
	(- 5mm+3.15mm)	99.90	1.02	1.78
	(- 3.15mm+2mm)	99.85	1.03	2.95
	(-2mm+1mm)	99.79	1.04	4.19
2.8	> 5mm	96.33	1.09	11.88
	(- 5mm+3.15mm)	95.56	1.09	12.36
	(- 3.15mm+2mm)	96.80	1.12	13.81
	(-2mm+1mm)	98.48	1.06	6.95
2.9	> 5mm	90,60	1.08	16.24
	(- 5mm+3.15mm)	97,72	1.02	4.54
	(- 3.15mm+2mm)	97,33	1.03	5.85
	(-2mm+1mm)	92,29	1.11	16.85

3.3 Separation performance of DMC

To study the behavior of the hydrocyclone DSM system, a series of experiments were defined to study the mineral fractions: -6mm+1mm (Table S1). A factorial design with 12 experiments and three additional central points, (15 experiments in total), were used to test the influence of three controllable factors (pulp density, inclination, and inlet pressure) and three response levels.

Representative mineral samples were collected from the float and sink of the DMS hydrocyclone at the drainer discharge. Then after drying and grinding the mineral samples (< 61 microns), they were analyzed by XRF (Sr%, Ca%) and XRD (Celestine/Calcite).

Note that mineral samples could not be recovered from the Under and Over streams in experiments using dense medium of 2.9 kg/L because the sludge pump could not operate at this high density, probably due to the high content of solids in the slurry.

From the chemical and mineralogical composition data of mineral samples collected from the under stream streams, in the hydrocyclone tests, regression equations and response surfaces were calculated and the optimum operating values of parameters were estimated.

Figure S3 shows how that inclination or inlet pressure parameters have a low influence on the Sr or Celestine concentration as in (Vakamalla & Narasimha, 2015). On the other hand the following regression equation can be calculated, which relates the design parameters (density, inclination and pressure) to the concentration of Sr/Celestine in the mineral from the under stream.

According to the XRF data:

$$\mathbf{Sr = 821.14 - 277.83 * Density - 0.15 * Inclination + 3.08 * Pressure ;} \quad \text{[Equation 7]}$$

according to the XRD data:

$$\mathbf{[Celestine] = 1125.0 - 383.46 * Density + 0.14 * Inclination + 5.52 * Pressure ;} \quad \text{[Equation 8]}$$

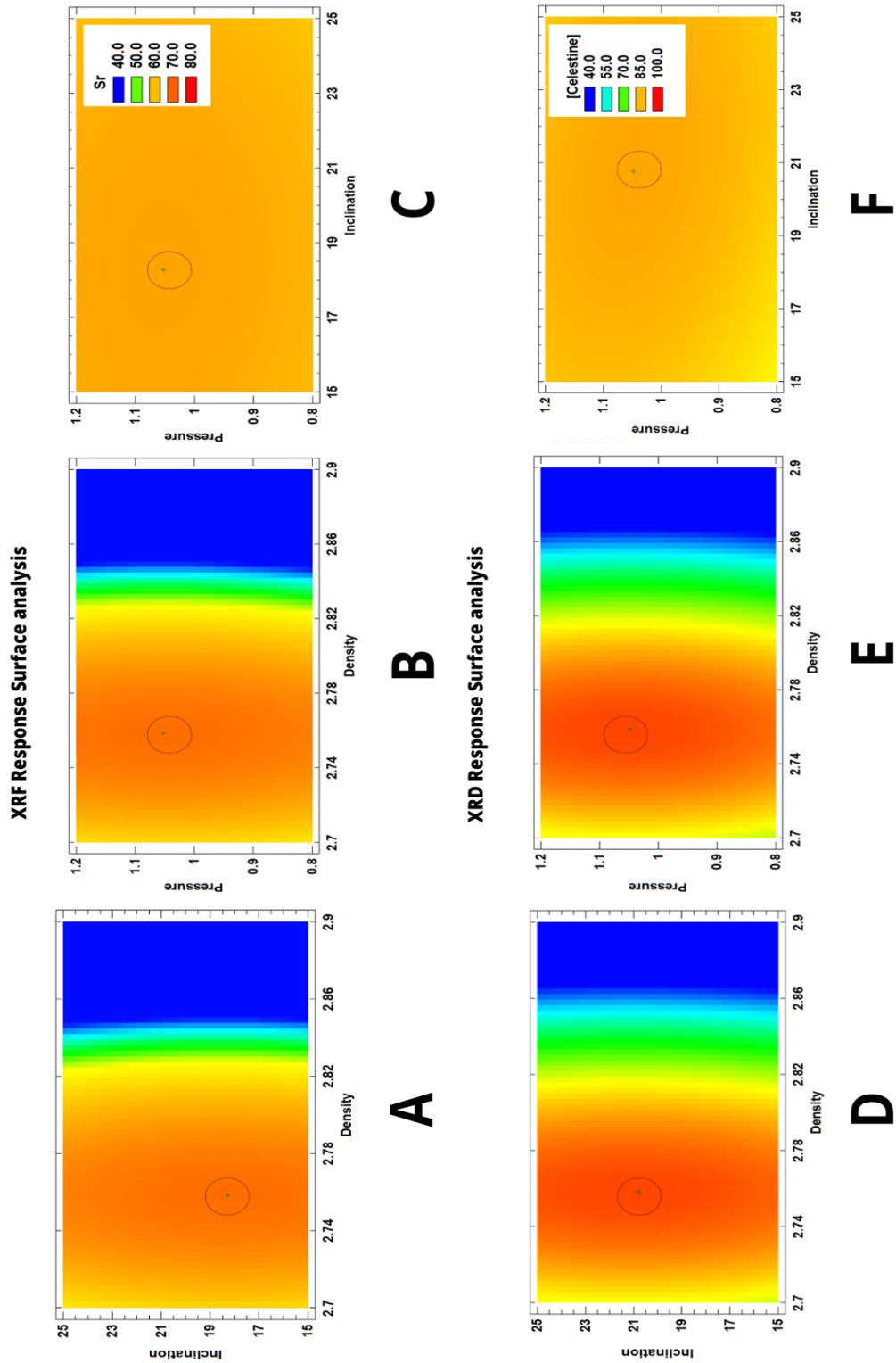


Figure 6 Response surface A) XRF Response Surface 1.00 bar inlet pressure B) XRF Response Surface 20.00 inclination. C) XRF Response Surface density 2.8 kg/L D) DRX Response Surface 1.00 bar inlet pressure E) DRX Response Surface 20.00 inclination F) DRX Response Surface density 2.8 kg/L

The response surfaces (Figure 6) obtained from the Box-Behnken design allowed the calculation of the optimum values of each parameter tested.

The optimum values of [Sr] by XRF technique and [Celestine] by XRD in under stream are reported in Table 7.

Table 7 Calculated optimum of values of hydrocyclone system parameters

Factor	Optimum (XRF)	Optimum (DRX)
Density	2.75833	2.75838
Inclination	18.2706	20.7586
Pressure	1.0521	1.04833
[Sr]/[Celestine]	68.3572	94.3914

Effect of separation density

To obtain a density value from inside the DMC hydrocyclone, density data were taken from the apex, vortex, and mixing tank to calculate these values (Table S2).

Density values inside the tank (D_{tank}) above 2.10 kg/L could not be piloted, since it produced blockage problems inside the hydrocyclone system.

With the data obtained from the densities obtained in each vortex and apex test, the average density inside the hydrocyclone system ($D_{\text{hydrocyclone}}$) was calculated using a linear regression model ($D_{\text{hydrocyclone}} = 1.15 D_{\text{tank}} + 0.45$, $R^2 = 0,96$; Figure 7) to estimate the ($D_{\text{hydrocyclone}}$) from the (D_{tank}).

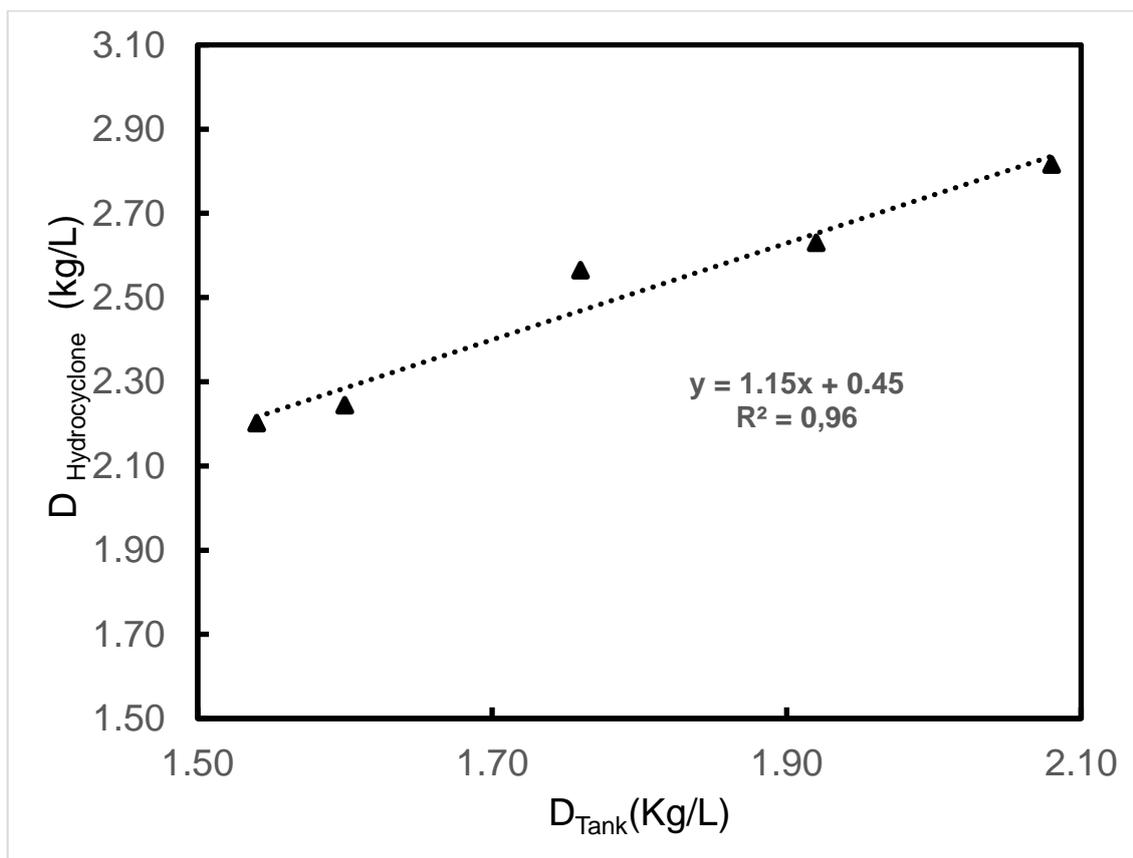


Figure 6 Density in the hydrocyclone $D_{hydrocyclone}$ as a function of the density in the tank D_{Tank}

The hydrocyclone was designed to perform the mineral separation by the difference in their densities, so the effect of dense medium density is the parameter that has the most important contribution to the performance of the separation process as shown by other authors (Vakamalla & Narasimha, 2015).

According to (He & Laskowski, 1994) when the dense medium has small particle size, a higher separation efficiency and a smaller displacement of the shear point is achieved (giving stability to the medium) although the effects of rheology are more pronounced (having negative effects on the separation efficiency at high densities). On the other hand, if the dense medium is thicker, the rheological effect is not so important, and stability plays an important role and at high medium densities better separation results are achieved.

The variable density of 2.7-2.9kg/L should be that inside the hydrocyclone. The density inside the hydrocyclone is between the densities at the vortex outlet and the apex (Lv et al., 2022a).

For the tests carried out at the density of 2.7 kg/L, an increase in the mass percentage and a poor enrichment in [Ca]/[Calcite] of the overflow stream (except at the conditions of 25° inclination and 1 bar inlet pressure) is observed.

On the other hand, when working at 2.8 kg/ L density, mass % of the underflow higher than 74.48% was obtained with grades higher than 61% Sr and 71% [Celestine] at pressures higher than 1 bar, with [Ca]/[Calcite] % below the inlet values (Table S1). An optimum hydrocyclone media density of 2.76 kg/L (obtained in both XRF and XRD analytical techniques) has been

calculated for which the Sr/ Celestine concentration in the under stream is maximized (Table 7).

Effect of inlet pressure

In the cyclone body, the suspension is pushed towards the wall, decreasing the static pressure from the wall towards the center (Bhaskar et al., 2007), creating a pressure gradient in radial direction. Thus, if the force derived from the pressure gradient is greater than the centrifugal force, the particle will float, being a product of the vortex. In the opposite case, the particle will be a product of the apex (Wang et al., 2009). An increase in the inlet pressure has increased the static pressure gradient along the radius increasing vortex products (Bhaskar et al., 2007)

The application of a high- inlet pressure in a dense-medium cyclone to provide high centrifugal force has recently been shown to allow for efficient separation for the treatment of fines. Although high pressure requires specialized pumps (Suresh et al., 2010; Wang et al., 2009) and can produce ore grinding due to ore crushing inside the pump.

Inlet pressure (along with geometric dimensions) influences hydrocyclone performance through the split ratio (ratio of hydrocyclone underflow volumetric flow rate to feed volumetric flow rate) (HE & LASKOWSKI, 1995).

For the tests carried out at the inlet pressure of 0.8 bar a low enrichment of the under stream in [Sr]/[Celestine] is observed, while high pressures of 1.2 bar did not give the best concentration results either (Table S1). An optimum hydrocyclone inlet pressure of 1.05 bar (obtained in both XRF and XRD analytical techniques) has been calculated for which the Sr/Celestine concentration in the under stream is maximized (Table 7).

Effect of inclination

According to (Asomah & Napier-Munn, 1997), a slope greater than 45 ° has a significant effect on the performance of high diameter, low pressure hydrocyclones. As the inclination increases, the shear point and water recovery increases (Vakamalla & Narasimha, 2015).

In addition, the effect of inclination is significant at solids percentages greater than 10% (Banisi & Deghan-Nayeri, 2005). Lower inclination angles, measured from the horizontal, facilitate the exit of coarse and higher density mineral particles in the over stream. From the horizontal plane, the greater inclination of the hydrocyclone will make a less coarse and less dense cut (McLanahan , 2019).

An optimum inclination rate grade of 18°-20° (obtained in both XRF and XRD analytical techniques) has been calculated for which the Sr/Celestine concentration in the under stream is maximized (Table 7).

4. Conclusions

In this study, a factorial experimental design has been used to optimize the operating parameters of a dense media hydrocyclone to concentrate the celestine mineral (of medium grade) from the Montevive mine.

If we consider, the mineral composition data determined by XRD, from mineral fractions with different particle size, fractions with particle size greater than 5 mm, which accounts for more than 30 % by mass of the sample, has an average grade of 84.10% Celestine.

In the sink-float mineral-dense medium experiments at laboratory scale to study the optimum density inside the hydrocyclone, it could be seen that the mineral phases that sank are celestine and strontianite and the mineral phases that floated are quartz, dolomite, calcite and illite. Better phase separation results were obtained with the intermediate density of 2.8 kg/L, that produced the highest recovery and enrichment values.

Validation tests in the hydrocyclone showed an optimum value to maximize $[Sr]/[Celestine]$ with dense medium densities was 2.75 kg /L, at inlet pressure of 1.05 bar and inclinations of 18°-20°.

These present results are applicable to a range of hydrocyclones with the characteristics studied (250 mm internal diameter) and a tangential inlet size, apex and vortex according to the characteristics of Table 3, and applied to an ore with the characteristics of particle distribution and average grade (60-80% Celestine). The same factorial design can be applied to other types of hydrocyclones and ore.

All in all, this study can help design mineral exploitation process that are economically more sustainable and environmentally friendly.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: www.mdpi.com/xxx/s1, Figure S1: Elemental analysis by XRF of validation samples, Figure S2 DRX diagram of validation sample, Table S1. Test design to validate results in hydrocyclone system, Figure S3. Main effects to Sr/Celestine optimization A) by XRF B) by DRX, Table S2 Density inside hydrocyclone tests

Author Contributions: Conceptualization and methodology: A.B.R.N., M.J.M.B., M.C.H. and N.A.R.; software, N.A.R. and M.J.M.B.; validation and formal analysis: A.B.R.N. and N.A.R.; investigation: A.B.R.N. and N.A.R.; writing—original draft preparation, A.B.R.N., M.J.M.B. and N.A.R.; writing—review and editing: A.B.R.N., M.J.M.B., N.A.R., M.C.H. and J.M.M.; project administration and funding acquisition: A.B.R.N., M.J.M.B. and N.C.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript

Funding: This research was funded by ROTATE PROJECT 101058651 (European Union).

Data Availability Statement: All data is freely available and can be requested to the authors.

Acknowledgments: We thank Gordon Parkin for their supervision and review of results and conclusions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

45. Ariza-Rodríguez, N., Rodríguez-Navarro, A. B., de Hoces, M. C., & Muñoz-Batista, M. J. (2023). Laboratory-Scale Optimization of Celestine Concentration Using a Hydrocyclone System. *Applied Sciences*, 13(18)<https://10.3390/app131810206>
46. Ariza-Rodríguez, N., Rodríguez-Navarro, A. B., Calero de Hoces, M., Martín, J. M., & Muñoz-Batista, M. J. (2022). Chemical and Mineralogical Characterization of Montevive Celestine Mineral. *Minerals*, 12(10), 1261.
47. Asomah, A. K., & Napier-Munn, T. J. (1997). An empirical model of hydrocyclones incorporating angle of cyclone inclination. *Minerals Engineering*, 10(3), 339-347. [https://10.1016/S0892-6875\(97\)00008-3](https://10.1016/S0892-6875(97)00008-3)
48. Banisi, S., & Deghan-Nayeri, H. (2005). Effect of angle of hydrocyclone inclination on cut size. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44(1), 79-84.
49. Bhaskar, K. U., Murthy, Y. R., Raju, M. R., Tiwari, S., Srivastava, J. K., & Ramakrishnan, N. (2007). CFD simulation and experimental validation studies on hydrocyclone. *Minerals Engineering*, 20(1), 60-71. <https://10.1016/j.mineng.2006.04.012>
50. BUSTAMANTE, M.O. Efecto de la geometría de un hidrociclón sobre las condiciones normales de operación. MedeUin, 1989. 139 p. : il. Tesis (Magíster Ciencias de la Ingeniería). Universidad de Concepción.
51. He, Y. B., & Laskowski, J. S. (1994). Effect of dense medium properties on the separation performance of a dense medium cyclone. *Minerals Engineering*, 7(2-3), 209-221.
52. HE, Y. B., & LASKOWSKI, J. S. (1995). Dense Medium Cyclone Separation of Fine Particles Part 1. The Effect of Medium Split Ratio on Dense Medium Cyclone Performance. *Coal Preparation*, 16(1-2), 1-25. <https://10.1080/07349349508905239>
53. Jiménez-Peñalvarez, J. D. (2008). Nieve, Oro, Sal, Estroncio. Historia de la minería en Granada. <https://www.ugr.es/~jorgejp/InvestDoc/mineria.pdf>
54. Jimeno, C. L., & González, C. M. (2022). Las materias primas minerales y la transición energética. *Cuadernos De Estrategia*, (209), 61-174.
55. Krukowski, S. T. (1988). Sodium metatungstate: a new heavy-mineral separation medium for the extraction of conodonts from insoluble residues. *Journal of Paleontology*, 62(2), 314-316. <https://10.1017/S0022336000030018>
56. Lodoño R., G.E. y Pérez g. l.e. Hijrociclones: alternativa en la separación sólido líquido. Medellín, 1988. 253 p.:il. tesis (Ingeniero químico).Universidad Pontificia Bolivariana. Facultad de Ingeniería
57. Luukkanen, S., Tanhua, A., Zhang, Z., Mollehuara Canales, R., & Auranen, I. (2022). Towards waterless operations from mine to mill. *Minerals Engineering*, 187, 107793. <https://10.1016/j.mineng.2022.107793>
58. Lv, Z., Wei, M., Zhao, D., Wu, D., Liu, C., & Cheng, H. (2022a). Preconcentration of a low-grade betafite ore by dense medium cyclone. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58
59. Lv, Z., Wei, M., Zhao, D., Wu, D., Liu, C., & Cheng, H. (2022b). Preconcentration of a low-grade betafite ore by dense medium cyclone. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58
60. Mazarío, F. P., Martínez, R. R., & Costa, S. H. (1991). Mejoras en la separación de minerales pesados usando politungstato sódico. *Geogaceta*, (11), 54-56.
61. McLanahan (2019, 29 April). Los 5 aspectos que deber saber sobre los hidrociclones. <https://www.mclanahan.com/es/blog/los-5-aspectos-que-deber-saber-sobre-los-hidrociclones>. [accessed on 27th November 2023]
62. Mular and N.A. Jull, in Mineral Processing Plant Design, A.L. Mular and R.B. Bhappu (eds.), SME/AIME, Chapter 17,1980, Citado por: GUPTA, A. YAN, D. S. Classification. En: Introduction to Mineral Processing Design and Operation. Western: Elsevier B. V, 2006. p. 385.
63. Sanchez Z , L.E. Emilio . Operaciones unitarias en preparación de minerales . Medellín: Universidad Nacional. Facultad de Minas, 1988.
64. Savage, N. M. (1988). The use of sodium polytungstate for conodont separations. *Journal of Micropalaeontology*, 7(1), 39-40.
65. Skipp, G., & Brownfield, I. K. (1993). *Improved density gradient separation techniques using sodium polytungstate and a comparison to the use of other heavy liquids*. US Department of the Interior, US Geological Survey Denver, CO.
66. Sobhy, A. (2022). Recent Trends in Mineral Processing Based on Density and Particle Size—A review. *International Journal of Materials Technology and Innovation*, 2(2), 13-30.

Anexo : Publicaciones derivadas de la investigación

67. Suresh, P. D., Kumar, V., Sripriya, R., Chakraborty, S., & Meikap, B. C. (2010). Performance characteristics of pilot plant dense media hydrocyclone for beneficiation of coal and 3-D CFD simulation. *Chemical Engineering Science*, 65(16), 4661-4671.
68. Tórres, I. D. A., Molina, C. A. S., & Tascón, C. E. O. (1998). Parámetros de diseño de un hidrociclón para clasificar café pergamino. *Revista Facultad Nacional De Agronomía Medellín*, 51(1), 191-215.
69. Vakamalla, T., & Narasimha, M. (2015). Rheology-based CFD modeling of magnetite medium segregation in a dense medium cyclone. *Powder Technology*, 277 <https://10.1016/j.powtec.2015.02.025>
70. Wang, B., Chu, K. W., Yu, A. B., & Vince, A. (2009). Modeling the Multiphase Flow in a Dense Medium Cyclone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(7), 3628-3639. <https://10.1021/ie801175c>
71. WILLS B., A. Tecnología de procesamiento de minerajes: tratamiento de menas y recuperación de minerales. México : s.n., 1987. 517 p. :il.

1. SUPPLEMENTARY MATERIAL

Figure S1 and **S2** show the XRF and XRD analysis of the validation sample applied in the hydrocyclone.

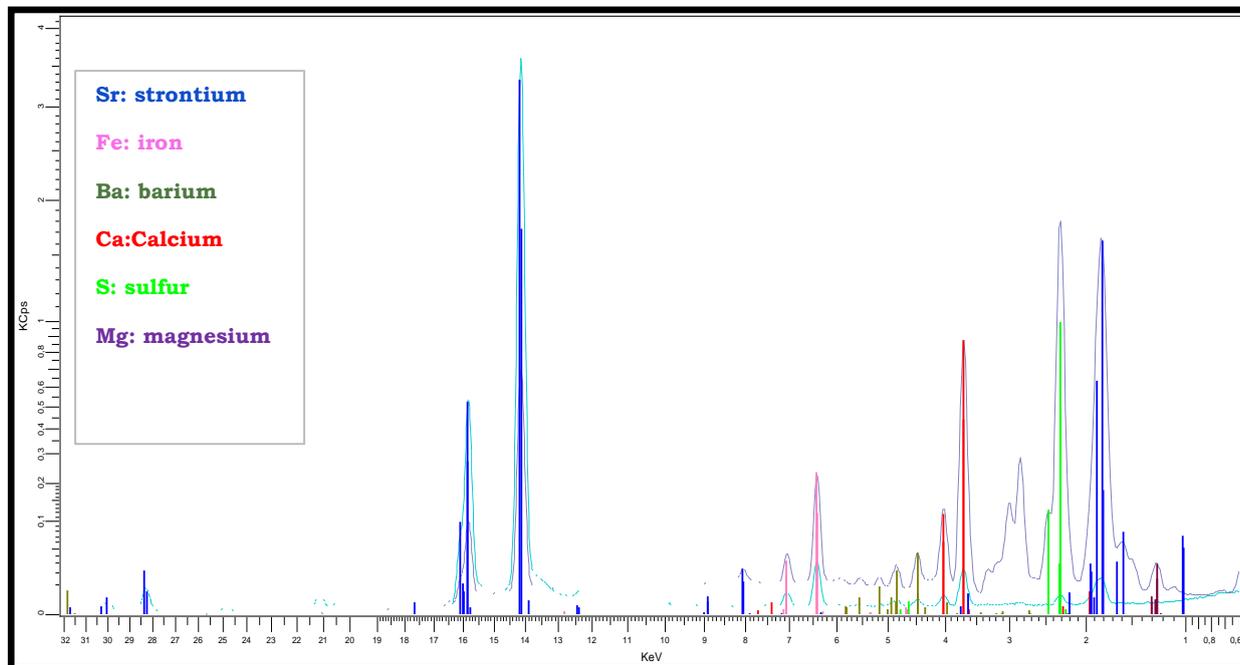


Figure S1 XRF spectra of standard mineral samples

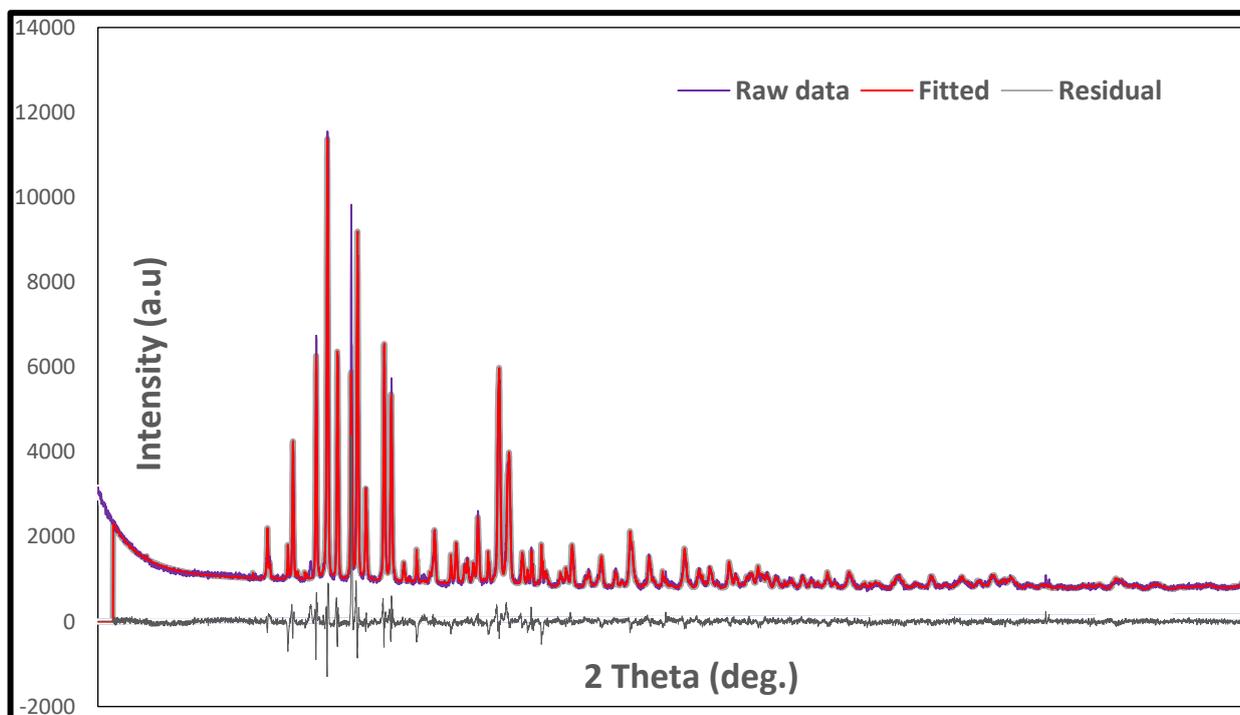


Figure S2 XRD pattern of standard mineral samples analyzed by Rietveld method using Topas software

Table S1 summarize the main results of the mineral concentration experiments using the hydrocyclone system to test the influence of the following factors: density, inlet pressure and inclination. The chemical and mineralogical composition of the mineral collected from the under (sink) and over (float) streams determined by XRF ([Sr] and [Ca]) or by XRD analyses ([Celestine] and [Calcite]) are shown. The response surface plot in **Figure 8** was constructed from these data.

Table S1. Test design to validate results in hydrocyclone system

	UNDER STREAM							OVER STREAM					
	Density (kg/L)	Inclination °	Inlet Pressure (Bar)	[Sr] %	[Celestine] %	[Ca] %	[Calcite] %	Mass %	[Sr] %	[Celestine] %	[Ca] %	[Calcite] %	Mass %
1	2.70	15.00	1.00	55.78	77.23	14.60	10.71	36.80	53.00	74.69	17.88	14.18	63.20
2	2.70	20.00	1.20	55.41	76.33	15.36	11.48	53.54	53.41	74.81	18.18	14.57	46.50
3	2.70	20.00	0.80	55.72	76.14	15.96	10.72	67.80	52.70	74.63	18.16	17.35	32.20
4	2.70	25.00	1.00	55.35	77.07	16.69	11.73	93.50	46.13	53.54	16.30	31.23	6.50
5	2.80	15.00	1.20	62.79	84.24	12.07	9.55	74.48	31.30	51.25	30.05	22.43	25.52
6	2.80	15.00	0.80	59.87	78.02	15.07	8.49	80.00	34.25	64.74	23.01	29.30	20.00
7	2.80	20.00	1.00	61.66	86.55	13.19	9.65	88.79	0.00	0.00	44.16	39.18	11.21
8	2.80	20.00	1.00	62.64	85.70	13.59	9.41	87.41	0.00	0.00	37.99	36.21	12.59
9	2.80	20.00	1.00	62.77	85.32	13.11	10.49	87.23	0.00	0.00	37.99	29.02	12.78
10	2.80	25.00	1.20	59.66	82.89	12.64	8.83	91.78	0.00	0.00	61.58	59.74	8.22
11	2.80	25.00	0.80	57.35	68.58	13.26	9.84	95.47	0.00	0.00	88.25	63.02	4.53
12	2.90	15.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	2.90	20.00	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14	2.90	20.00	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	2.90	25.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Figure S3 shows the influence of changing the following experimental factors: density, inlet pressure and inclination of the hydrocyclone on [Sr] (elemental concentration of Sr in the under sample measured by XRF) and [Celestine] (concentration of celestine in the under stream measured by XRD). Density has the greatest effect on the concentration of celestine whereas inclination and inlet pressure have little or no effect.

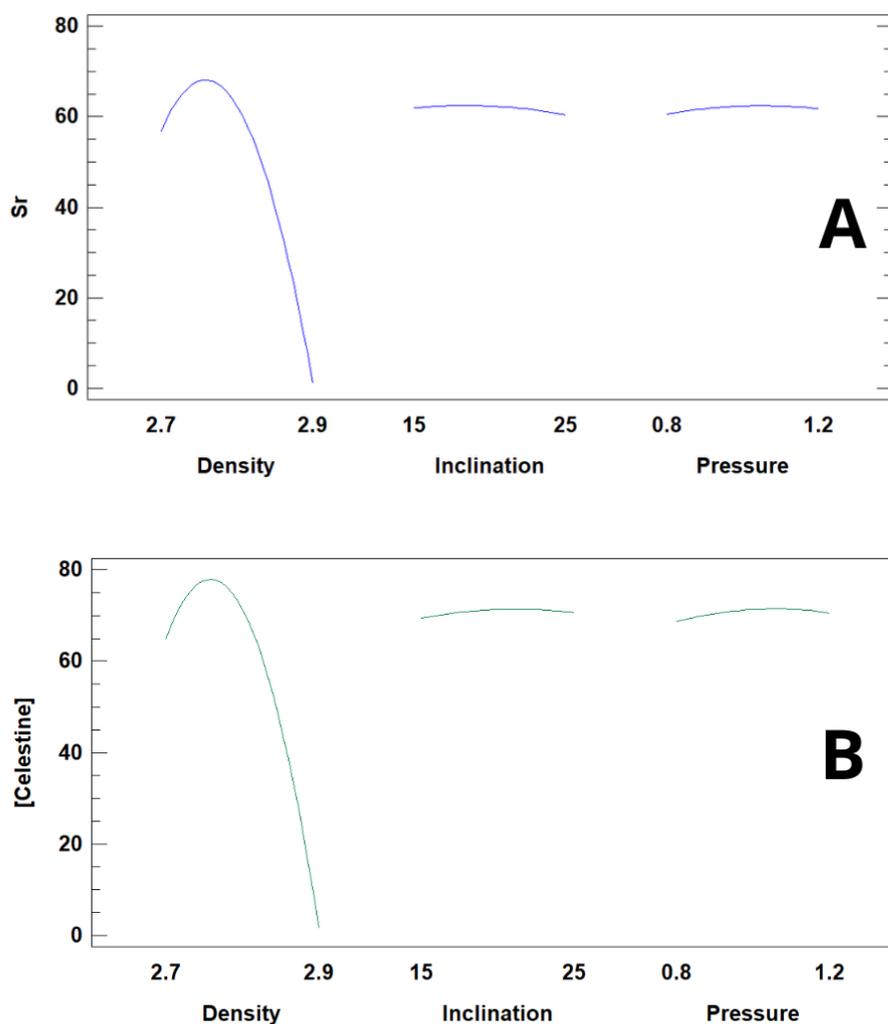


Figure S3. Curve response of Sr/Celestine as density, inclination or pressure changes A) Sr concentration determined by XRF B) celestine concentration determined by DRX



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

