



**UNIVERSIDAD  
DE GRANADA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**CONCENTRACIÓN DE  
MINERALES MEDIANTE  
MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS.  
APLICACIÓN A LA OBTENCIÓN  
DE FLUORITA DE ALTA PUREZA**

*MINERAL CONCENTRATION THROUGH PHYSICOCHEMICAL  
METHODS. APPLICATION TO OBTAIN HIGH-GRADE FLUORITE*

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA**

**JOSÉ RAÚL CORPAS MARTÍNEZ**

**OCTUBRE 2020**

**Editor:** Universidad de Granada. Tesis Doctorales

**Autor:** José Raúl Corpas-Martínez

**ISBN:** 978-84-1306-751-3

**URI:** <http://hdl.handle.net/10481/66396>

## AGRADECIMIENTOS

En todo trabajo de investigación participan numerosos agentes, personas e instituciones, que gracias a su participación llega a feliz término. En esta tesis doctoral, no es una excepción. De ahí, que deseo expresar mi más sincero agradecimiento a quienes directa e indirectamente han participado en su ejecución.

En primer lugar, agradezco a mis directores de tesis, Dra. Mónica Calero y Dr. Rafael Navarro, quienes con su generosidad y ayuda permanente han hecho posible la ejecución de este reto personal.

Deseo expresar un agradecimiento especial a la empresa Minera de Orgiva, S.L. y todo el personal que la forma. Más en concreto, me gustaría dar las gracias a Celso Amor por la confianza que en su día deposito en mí y en el proyecto.

Al grupo de investigación RNM-152 ‘Concentración de sólidos y biorrecuperación’. Gracias a todos por darme la oportunidad de llevarla a cabo, y hacerme tan fácil el camino.

Al departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, por acogerme y guiarme en mi etapa académica desde los estudios de grado hasta la presente tesis.

Gracias a mi familia y amigos, por animarme en este periodo. Sin su apoyo esto habría sido mucho más difícil.

Gracias a mi hermano, por acompañarme y apoyarme en este camino que es la vida.

Y por encima de todo, gracias a mis padres, por ser el mejor ejemplo que se puede tener en la vida.



## ÍNDICE

PRESENTACIÓN .....	13
RESUMEN .....	17
INTRODUCCIÓN .....	23
1. ANTECEDENTES .....	23
1.1. Encuadre geológico y situación geográfica .....	24
1.2. Características del yacimiento .....	25
1.3. Caracterización mineralógica .....	27
2. TÉCNICAS DE CONCENTRACIÓN DE MINERALES .....	29
3. TÉCNICA DE CONCENTRACIÓN POR FLOTACIÓN .....	32
3.1. Rendimiento del proceso – grado y recuperación .....	34
3.2. Etapas del proceso de flotación .....	35
3.2.1. Acondicionamiento .....	35
3.2.2. Unión de las partículas-burbujas .....	36
3.2.3. Formación de espuma .....	37
3.3. Variables químicas del proceso de flotación .....	38
3.3.1. Reactivos químicos .....	38
3.3.2. Colectores .....	39
3.3.3. Depresores .....	40
3.3.4. Modificadores: activadores y reguladores de pH .....	41
3.3.5. Espumantes .....	42
3.4. Variables físicas del proceso de flotación .....	43
3.4.1. Aireación y tamaño de burbuja .....	43
3.4.2. Temperatura .....	44
3.4.3. Densidad de la pulpa .....	46
3.4.4. Granulometría y agitación .....	46
3.5. Equipos de flotación .....	48
3.5.1. Celda de flotación mecánica .....	48
3.5.2. Columnas de flotación .....	50
3.5.2.1. Tubo de Hallimond .....	53
3.6. Circuitos de flotación .....	54
BIBLIOGRAFIA .....	59
CAPÍTULO 1. ESTUDIO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES FÍSICAS Y QUÍMICAS QUE TIENEN LUGAR EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN .....	70
1. INTRODUCCIÓN .....	70

2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	71
3.	METODOLOGÍA .....	72
3.1.	Mineral .....	72
3.2.	Equipo de flotación .....	73
3.3.	Diseño de experimentos .....	74
3.3.1.	Diseño de experimentos para la dosis de reactivos .....	74
3.3.2.	Diseño de experimentos para variables físicas y pH .....	77
4.	PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS .....	80
4.1.	Resultados del diseño de experimentos para la dosis de reactivos.....	80
4.2.	Resultados del diseño de experimentos para variables físicas y pH .....	80
5.	ARTÍCULOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	81
CAPÍTULO 2. COMPARACIÓN DE LA FLOTACIÓN DE FLUORITA EN CELDA Y COLUMNA DE FLOTACIÓN BAJO LA ACCIÓN DE NUEVOS COLECTORES Y DEPRESORES .....		137
1.	INTRODUCCIÓN .....	137
2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	138
3.	METODOLOGÍA .....	138
3.1.	Mineral .....	138
3.2.	Equipo de flotación .....	140
3.3.	Reactivos químicos.....	141
3.4.	Experimentos.....	142
3.4.1.	Comparación de distintos depresores en celda y columna de flotación .....	142
3.4.2.	Comparación de distintos colectores en celda y columna de flotación .....	143
4.	PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS .....	144
4.1.	Resultados de los distintos depresores .....	144
4.2.	Resultados de los distintos colectores .....	144
5.	ARTÍCULOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	145
1.	Introduction.....	149
2.	Materials and Methods.....	151
3.	Results.....	153
4.	Conclusions.....	161
	References.....	162
3.	Results and Discussion .....	173
CAPÍTULO 3. DISEÑO Y OPERACIÓN EN PLANTA PILOTO DE FLOTACIÓN DE FLUORITA .....		187
1.	INTRODUCCIÓN.....	187

1.1. Flotación en celda vs columna .....	187
1.2. Circuitos de flotación .....	188
1.3. Partículas ultra-finas (lamas).....	188
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	189
3. METODOLOGÍA .....	189
3.1. Mineral .....	189
3.2. Diseño de equipos .....	190
3.3. Reactivos químicos.....	193
3.4. Circuitos de flotación .....	194
3.4.1. Circuito de desbaste y relaves .....	194
3.4.2. Circuito de desbaste-agotamiento-relave .....	195
4. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS .....	196
4.1. Circuito de desbaste y relaves .....	196
4.2. Circuito de desbaste-agotamiento-relave .....	197
5. ARTÍCULOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	198
CONCLUSIONES .....	223





# PRESENTACIÓN



## **PRESENTACIÓN**

La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, más específicamente en el grupo RMN-152 'Concentración de sólidos y biorrecuperación' de forma conjunta con la empresa Minera de Órgiva S.L. dedicada a la explotación y comercialización de minerales, industriales, especialmente fluorita.

La investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral surge del proyecto de colaboración entre Minera de Órgiva, S.L. y el Grupo de Investigación RMN-152. En este proyecto se desarrolla un proceso que integra varias vías de valorización. Por un lado, se lleva a cabo la valorización del estéril obtenido en las plantas de tratamiento de mineral de medios densos y espirales tras el tratamiento de fluorita. Por otro lado, se desarrollan las bases del proceso de flotación para obtener fluorita de grado ácido ( $\text{CaF}_2 > 97,00\%$ ). Para ello, el proyecto se ha estructurado en cinco paquetes de trabajo que se centran en aspectos interesantes e innovadores sobre la concentración de este mineral: 1) el estudio de los distintos reactivos de flotación de fluorita, introduciendo colectores y depresores de nuevo desarrollo, 2) el estudio de la concentración óptima de reactivos para el mineral a tratar, 3) la comparación de los distintos equipos de flotación de minerales a escala de laboratorio, 4) el escalado, desde escala laboratorio hasta planta piloto, del proceso de flotación y 5) el estudio de las distintas configuraciones, en planta piloto, de columnas de flotación, desbastes, relaves y agotamientos.

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la revalorización del estéril producido en las plantas de medio denso y espirales de Minera de Órgiva, S.L. obteniendo un producto comercializable. En concreto, se busca obtener fluorita de grado metalúrgico ( $\text{CaF}_2 > 70,00\%$ ) y/o ácido ( $\text{CaF}_2 > 97,00\%$ ) partiendo de partículas finas (tamaño de grano inferior a  $250 \mu\text{m}$ ) de fluorita de grado cementero ( $\text{CaF}_2$ : 35-50%).

Para su elaboración se ha seguido la estructura que se detalla a continuación:

El primer apartado corresponde a una introducción general y una búsqueda bibliográfica sobre el estado del arte actual en relación con la tesis. Tras la introducción, se presentan los diferentes capítulos específicos donde se incluye una breve introducción, la metodología empleada y un resumen de los principales resultados obtenidos. Tras esto se muestra el artículo o los artículos derivados de la investigación concreta desarrollada en ese capítulo. Para concluir, se incluye un apartado con las conclusiones generales de toda la tesis y las conclusiones específicas de cada capítulo.

La introducción se centra principalmente en la concentración de minerales, la descripción del yacimiento del que se han tomado las muestras para llevar a cabo la presente Tesis Doctoral y más específicamente en el proceso de flotación de minerales.

En el primer capítulo se estudia las variables físicas y químicas que afectan al proceso de flotación. Se estudiaron por un lado las variables físicas y por otro las químicas, llevando a cabo la optimización del proceso en celda de flotación.

En el segundo capítulo se compararon distintos colectores de fluorita y depresores de la mena existente en el yacimiento bajo distintas configuraciones de equipos, celda y

columna. En este capítulo se compararon colectores de fluorita tradicionales, usados durante años, con otros de reciente desarrollo.

Por último, en el tercer capítulo se llevó a cabo el escalado en planta piloto del proceso de flotación en columna. Dentro de este capítulo se estudiaron distintas configuraciones de planta modificando el número de relaves o introduciendo una columna de agotamiento.

# RESUMEN



## **RESUMEN**

En la elaboración de esta Tesis Doctoral se ha fijado como objetivo la concentración de fluorita mediante el método de flotación con una doble vertiente medioambiental. En primer lugar, se persigue el aprovechamiento y la revalorización de un residuo obtenido en la concentración de minerales por métodos físicos; por otra parte, se trata de reducir la cantidad de escombreras generadas en la extracción y concentración de minerales. Con la reducción del volumen de escombreras se están eliminando alteraciones medioambientales de la flora y fauna causantes de la explotación del yacimiento mineral.

En esta Tesis Doctoral se analiza la flotabilidad de los residuos generados en las plantas de tratamiento de medios densos y espirales hasta lograr leyes de mineral aceptadas en mercado.

La flotación de fluorita ya fue llevada a cabo en el yacimiento de Sierra de Lújar en la década de 1970 por la empresa Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya (SMMP), sin embargo, se encontraron con diversos problemas que recogieron en informes internos. La obtención de fluorita de grado ácido ( $>97,00\% \text{CaF}_2$ ) se obtuvo mediante la aplicación de altas temperaturas, elevadas dosis de reactivos y tratamiento del agua de flotación, lo que hicieron poco rentable el proceso y altamente dependiente de los precios de mercado.

En el primer capítulo de la presente Tesis Doctoral se lleva a cabo un estudio de las principales variables físicas y químicas que afectan al proceso de flotación. Los reactivos utilizados en este capítulo fueron los mismos que habían sido usados en la década de 1970 por la empresa SMMP. En primer lugar, se realizó un diseño de experimentos para determinar la concentración de reactivos óptima en el proceso de flotación para el residuo de fluorita. Se estudiaron las dosis de almidón de patata, quebracho, dextrina blanca, ácido oleico y silicato sódico. Todos los experimentos de flotación se llevaron a cabo a escala de laboratorio en celda de flotación mecánica. Los resultados se ajustaron satisfactoriamente al modelo matemático obteniendo unos coeficientes de correlación del 91,58% para la recuperación metalúrgica y 98,51% para la ley de fluorita en el concentrado. La optimización de resultados llevó a obtener, para la etapa de desbaste, una recuperación de metalúrgica del 60,45% con una ley de fluorita en el concentrado del 68,99%. Posteriormente, se llevó a cabo otro diseño de experimentos con las variables físicas; velocidad de agitación, caudal de aire y tiempo además del pH del medio. La concentración de reactivos de flotación se fijó en los valores óptimos obtenidos en el primer diseño. Los resultados de este segundo diseño de experimentos fueron ajustados a un modelo matemático polinómico, obteniendo una ley de fluorita del 76,21% y una recuperación metalúrgica del 70,57%.

En el segundo capítulo se estudian nuevos reactivos de flotación y fueron comparados con los usados en el primer capítulo. También se lleva a cabo un estudio de los diferentes equipos de flotación, celda mecánica y columna neumática, y cómo actúan los distintos reactivos bajo ambas configuraciones. En primer lugar, se realizó un estudio de los distintos depresores de carbonatos y silicatos, principales minerales contaminantes del residuo de fluorita. Se estudiaron mezclas de quebracho con otros depresores como son dextrina blanca, almidón de patata, carboximetil celulosa y

hexafosfato sódico. Los mejores resultados se obtuvieron con la combinación de quebracho y dextrina blanca alcanzando valores de ley de fluorita en el concentrado del 74,00% para la flotación en columna neumática y 70,50% para la flotación en celda mecánica, ambos en la etapa de desbaste. Los valores de recuperación metalúrgica también fueron más altos cuando se utilizó la misma mezcla de depresores y en la configuración de columna neumática. Sin embargo, los resultados obtenidos cuando solo se utilizó quebracho como depresor están cerca de los obtenidos con la mezcla quebracho-dextrina blanca. Posteriormente, se llevó a cabo un estudio de los distintos colectores de fluorita presentes en el mercado, ácido oleico, oleato sódico y oleato potásico, así como algunos en desarrollo DP-OMC-1033 (DP-I) y DP-OMC-1234 (DP-II). Los colectores DP están formulados a partir de ácidos grasos (oleico, linoleico) y ácido resinoso. DP-II lleva incorporado en su composición un espumante. Estos colectores fueron estudiados bajo distintas dosis y rango de temperatura en celda de flotación mecánica y columna neumática, ambos equipos a escala de laboratorio. Los resultados mostraron que los mejores valores en términos de recuperación metalúrgica se obtuvieron con el uso del colector DP-II, alcanzando un 87,90% bajo una concentración de 100 g/ton. Sin embargo, el mejor resultado en cuanto a ley de fluorita en el concentrado fue de 79,70% para la etapa de desbaste usando una dosis de 100 g/ton del colector DP-I. Con el aumento de la temperatura, desde los 25°C hasta 55°C, todos los colectores experimentaron mejoras substanciales en cuanto a la recuperación metalúrgica a excepción de los colectores DP-I y DP-II que solo mostraron ligeras mejoras.

Por último, en el tercer capítulo, se llevó a cabo un escalado de la flotación en columna neumática, diseñando una planta piloto compuesta por tres columnas de flotación. Los buenos resultados obtenidos en la flotación de los residuos de fluorita bajo la configuración en columna neumática en contra de los obtenidos en celda, sirvieron de base para el escalado piloto. En primer lugar, se diseñó un circuito compuesto por una etapa de desbaste y dos relaves. En base a los resultados obtenidos en capítulos anteriores, se eligieron como reactivos de flotación el colector DP-II y el depresor quebracho. Se probaron dos dosis de colector, una de 100 g/ton y otra de 150 g/ton. Los resultados obtenidos muestran una mejor recuperación metalúrgica cuando se utiliza la alta concentración de colector, alcanzando valores globales de 80,30% con una ley de fluorita en el segundo relave de 91,10%. A continuación, para intentar aumentar el valor de recuperación metalúrgica global, se suprimió uno de los relaves, convirtiéndolo en una etapa de agotamiento. En este nuevo circuito, el resultado de recuperación metalúrgica global para una dosis de colector de 150 g/ton fue de 92,10% con una ley de fluorita en el relave de 82,10%. Para finalizar, se estimó, en base a un ajuste polinómico, el número de relaves necesarios para alcanzar fluorita de grado ácido en el primer circuito, siendo necesarios un total de cuatro relaves cuando se usó una alta concentración de colector y cinco cuando se utilizó una concentración baja.



## **ABSTRACT**

The objective of this Doctoral Thesis is to obtain high grade fluorite using the froth flotation technique, minimizing the environmental impact. On one hand, it seeks to revalue a residue obtained in the concentration of minerals by physical methods. On the other hand, it is about reducing the amount of waste mineral generated in the extraction and concentration of minerals. With the reduction of the volume of dumps, environmental alterations of the flora and fauna that cause the exploitation of the mineral deposit are being eliminated.

This Doctoral Thesis analyzes the flotability of the tailings generated both in the treatment plant of dense media and spirals until reaching grades accepted in the market.

Fluorite flotation was already carried out in the Sierra de Lújar deposit in the 1970s by the company Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya (SMMP). However, they found several problems in the process that were collected in internal reports. Acid grade fluorite ( $> 97.00\%$   $\text{CaF}_2$ ) was obtained by applying high temperatures, high doses of reagents, and treatment of flotation water, which made the process unprofitable and highly dependent on market prices.

In the first chapter of this Doctoral Thesis, a study of the main physical and chemical variables that affect the flotation process is carried out. The reagents used in this chapter were the same used in the 1970s by the SMMP company. First, a design of experiments was performed to determine the optimum reagent concentration in the flotation process for the fluorite residue. The doses of potato starch, quebracho, white dextrin, oleic acid, and sodium silicate were studied. All flotation experiments were carried out on a laboratory scale in a mechanical flotation cell. The results were satisfactorily adjusted to the mathematical model, obtaining correlation coefficients of 91.58% for the metallurgical recovery and 98.51% for the fluorite grade in the concentrate. The optimization of results led to obtaining, for the roughing stage, a metallurgical recovery of 60.45% with a fluorite grade in the concentrate of 68.99%. Later, another design of experiments was carried out with the physical variables; agitation speed, air flow, and time in addition to the pH of the medium. The concentration of flotation reagents was set at the optimal values obtained in the first design. The results of this second design of experiments were adjusted to a polynomial mathematical model, obtaining a fluorite grade of 76.21% and a metallurgical recovery of 70.57%.

In the second chapter, new flotation reagents were studied and compared with those used in the first chapter. The studies were carried out under two different flotation equipment (mechanical cell and pneumatic column) to show how the different reagents act under both configurations. First, mixtures of quebracho with other depressants such as white dextrin, potato starch, carboxymethyl cellulose, and sodium hexaphosphate were studied. The best results were obtained with the combination of quebracho and white dextrin, achieving fluorite grade values in the concentrate of 74.00% in pneumatic column and 70.50% in the mechanical cell, both in the stage of roughing. Metallurgical recovery values were also higher when the same depressor mix was used with the pneumatic column configuration. However, the results obtained when only quebracho was used as a depressant are close to those obtained with the quebracho-dextrin mixture. Subsequently, a study was carried out of the different fluorite collectors

present in the market, oleic acid, sodium oleate, and potassium oleate, as well as some under development DP-OMC-1033 (DP-I) and DP-OMC-1234 (DP-II). DP collectors are formulated from fatty acids (oleic, linoleic) and resinous acid. DP-II incorporates a sparkling wine in its composition. These collectors were studied under different doses and temperature ranges in a mechanical flotation cell and a pneumatic column, both equipment on a laboratory scale. The results showed that the best values in terms of metallurgical recovery were obtained with the use of the DP-II collector, reaching 87.90% under a concentration of 100 g/ton. However, the best result in terms of fluorite grade in the concentrate was 79.70% for the roughing stage using a dose of 100 g/ton from the DP-I collector. With the increase in temperature, from 25°C to 55°C, all the collectors experienced substantial improvements in terms of metallurgical recovery except for the DP-I and DP-II collectors, which only showed slight improvements.

Finally, in the third chapter, a pneumatic column flotation scaling was carried out, designing a pilot plant composed of three flotation columns. First configuration consisted in a roughing stage and two cleaners. Based on the results obtained in previous chapters, the DP-II collector and the quebracho depressor were chosen as flotation reagents. Two collector doses were tested: 100 g/ton and 150 g/ton. The results obtained showed a better metallurgical recovery when the high collector concentration was used, reaching a global value of 80.30% with a fluorite grade in the second cleaner of 91.10%. Then, in an attempt to increase the overall metallurgical recovery value, one of the cleaners was removed, making it a scavenging stage. In this new circuit, the overall metallurgical recovery for a collector dose of 150 g/ton, was 92.10% with a fluorite grade in the cleaner stage of 82.10%. Finally, the number of tailings needed to reach acid-grade fluorite in the first circuit was estimated, based on a polynomial fit. Four cleaners were necessary when a high concentration of collector was used and five when a low concentration of collector was used.

# INTRODUCCIÓN



## INTRODUCCIÓN

### 1. ANTECEDENTES

La fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) es un mineral compuesto por 48,67% de flúor y 51,33% de calcio. De forma comercial también se le conoce como espato-flúor (*fluorspar*). Es un mineral de gran importancia a nivel mundial, y está incluido actualmente dentro de las veintisiete materias primas críticas (*Critical Raw Material – CRM*) por parte de la Unión Europea (Hetherington y Bloodworth, 2010), dado que los riesgos de escasez de suministro y los efectos que ejercen sobre la economía son más importantes que los de la mayoría de las demás materias primas (European Commission, 2017). También es considerado como crítico por otros países como China y EEUU (Cai, 2016).

En la Unión Europea solo se cubre un 30% las necesidades de este mineral, siendo los principales países extractores Bulgaria, España, Reino Unido y Alemania (Tercero Espinoza et al., 2015). A nivel mundial, los principales extractores son China y México. En España, el Inventario Nacional de Recursos de Fluorita, realizado por el Instituto Geológico Minero Español (*IGME*) en 1984, estableció los recursos económicos medidos en 5 Mt y los indicados en 1,6 Mt, expresados ambos en contenido de  $\text{CaF}_2$ , y situados principalmente en Asturias (71,40%) y la región Bética (23,50%) (Trio y Guillermo, 2018).

El origen de este mineral en la naturaleza puede ser muy diverso: hidrotermal, pegmatítico, magmático, supergénico y sedimentario. Sin embargo, el estilo más común de mineralización son los depósitos encajados en rocas sedimentarias, principalmente en carbonatos (*carbonate-hosted lead-zinc deposits*), cuyo modelo de formación responde a las características de los yacimientos de tipo *Mississippi Valley* (MVT) (Sangster, 1996).

La fluorita se comercializa en tres grandes grupos, en función de su contenido en  $\text{CaF}_2$ :

- Grado ácido: Contenido superior al 97,00% de  $\text{CaF}_2$ .

La fluorita de grado ácido es la principal fuente industrial de flúor en el mundo. Se utiliza principalmente para la fabricación de ácido fluorhídrico (HF) que es utilizado a su vez en diversidad de industrias. Aproximadamente el 60,00% de HF se utiliza como materia prima para la fabricación de fluorocarbonos tales como hidroclorofluorocarbonos (HCFC), los perfluorocarbonos (PFC), los hidrofluorocarbonos (HFC) y los clorofluorocarbonos (CFC), mientras que el 40,00% restante se utiliza como catalizador en la alquilación del petróleo, como agente de limpieza y grabado en la industria de semiconductores, y en el decapado del acero inoxidable, entre otros muchos usos.

- Grado metalúrgico: Contenido superior al 70,00% de  $\text{CaF}_2$ .

La fluorita de grado metalúrgico es utilizada como un fundente en la fabricación de acero, fundiciones de hierro y fabricación de ferroaleaciones.

- Grado cementero: Contenido superior al 35,00% de  $\text{CaF}_2$ .

En la industria del cemento, el uso de la fluorita reduce el consumo de energía térmica al reducirse la temperatura de clinkerización. Por otra parte, la resistencia a la compresión aumenta en un 15% al adicionar fluorita en su fabricación.

Los yacimientos de fluorita están, en general, asociados a yacimientos de plomo (galena) y zinc (esfalerita) (Sangster, 1996). Además, coexiste con diferentes minerales (ganga), como el cuarzo (Chen et al., 2019), la calcita o la dolomita (Foucaud et al., 2019; Zhu et al., 2018) y la barita (St.Ślącza, 1987). El grado de fluorita, en los distintos yacimientos, está comprendido normalmente entre el 30% y el 40%. Para aumentar su contenido en  $\text{CaF}_2$  se utilizan métodos gravimétricos como medio denso o espirales si el objetivo es obtener fluorita de grado cementero o metalúrgico. Sin embargo, si se quiere obtener fluorita de grado ácido, la flotación de minerales es el método más utilizado para alcanzar valores superiores a 97,00% de  $\text{CaF}_2$  (Nelson y Smit, 2005).

La demanda de fluorita se ha visto incrementada en gran medida en todo el mundo en los últimos años. China es el mayor productor mundial de fluorita y es tercer país con mayores reservas de fluorita (Cai, 2016). Sin embargo, los requisitos de la nueva política ambiental de China obligan a la industria a buscar una forma eficiente y ecológica de explotar y procesar minerales.

### **1.1. Encuadre geológico y situación geográfica**

El yacimiento mineral utilizado para llevar a cabo la presente tesis doctoral se encuentra en las Cordilleras Béticas. Geológicamente se dividen tradicionalmente en tres zonas: El complejo de Campo de Gibraltar, las Zonas Internas y las Zonas Externas, además de las Cuencas Neógenas Postorogénicas. Las Zonas Internas, se subdividen a su vez, de inferior a superior, en Complejo Nevado-Filábride, Complejo Alpujárride y Complejo Maláguide, además de las Unidades Frontales. La mineralización de estudio se ubica concretamente en el Complejo Alpujárride. Dentro de este Complejo, se ubica en la denominada Unidad o Manto de Lújar, que constituye la unidad o manto inferior de cuantos lo componen (Vera, 2004).

La mina “Lújar” se encuentra en la Sierra de Lújar, entre la costa del mar Mediterráneo y Sierra Nevada, dentro de la comarca de la Alpujarra granadina. La mina se ubica en el término municipal de Órgiva, situado al sur de la provincia de Granada (*Figura 1*).

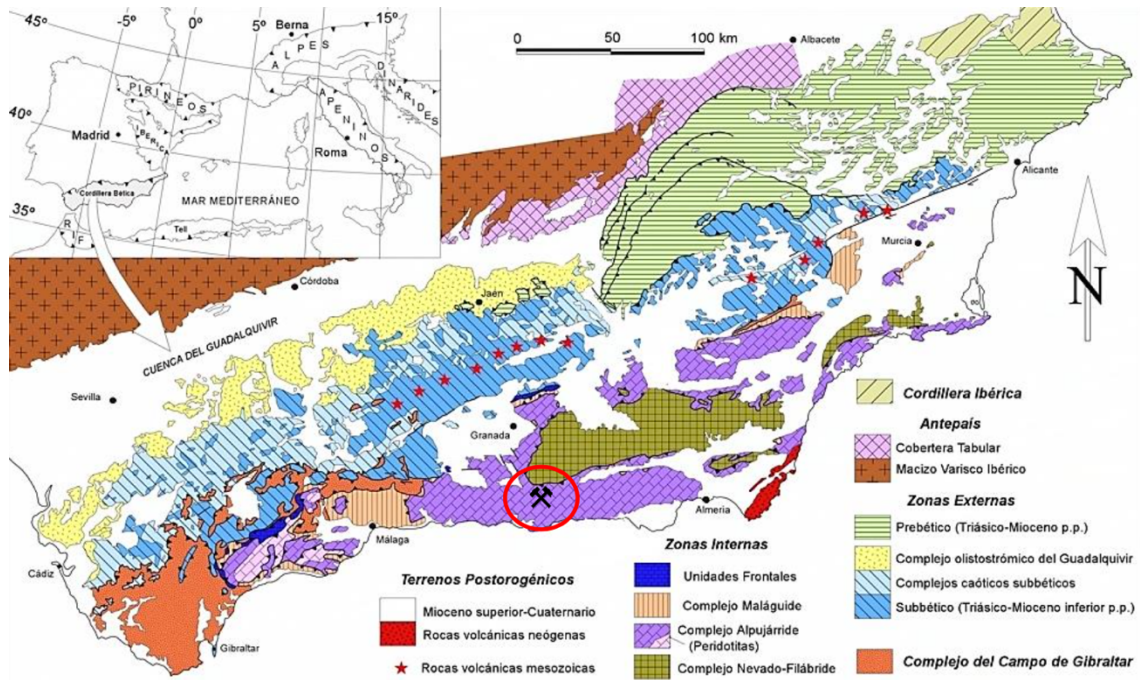


Figura 1: Localización y esquema geológico de la zona de estudio. Posición de la Mina marcada en negro con círculo rojo (Modificado de Vera, 2004)

## 1.2. Características del yacimiento

Las menas principales de la mineralización de Sierra de Lújar están formadas por fluorita, galena y puntualmente algo de zinc. La fluorita puede aparecer finamente cristalizada en distintos colores como son negro, blanco o morado (Figura 2). Por otro lado, también se observan zonas con inclusiones de silicatos o carbonatos dentro de los cristales de fluorita, mientras que la galena aparece en forma de sulfuro de plomo como diseminaciones puntuales en la dolomía y en lechos discontinuos. El zinc, cuya presencia se ha puesto recientemente de manifiesto, aparece en forma de sulfuro de zinc (esfalerita), en forma de carbonatos (smithsonita) o incluso como silicato (hemimorfita), diseminado en la dolomía o en zonas de alteración.



Figura 2. Ejemplar de fluorita extraído en mina "Lújar".

La mineralización es principalmente de tipo estratiforme (*stratabound*), localizándose en relación a dos horizontes dolomíticos principales de edad Ladiniense (Triásico Superior) intercalados en una potente serie de calizas (Ovejero et al., 1982). De muro a techo, el primero de ellos, denominado “D2”, se encuentra principalmente mineralizado en galena. El segundo horizonte dolomítico “D1”, está mineralizado en fluorita y galena, siendo el nivel principal que se explota actualmente. También se dan algunas mineralizaciones puntuales por encima de estos dos horizontes dolomíticos denominadas “supratecho”, teniendo cierto interés en cuanto a las mineralizaciones de fluorita. Por otro lado, cerca de las zonas de fractura, se localiza una mineralización también rica en fluorita a la que se le ha denominado “inframuro” debido a que se localiza por debajo del muro del horizonte dolomítico D1 (Figura 3), que es de tipo filoniano y que tiene gran interés desde el punto de vista de su extracción.

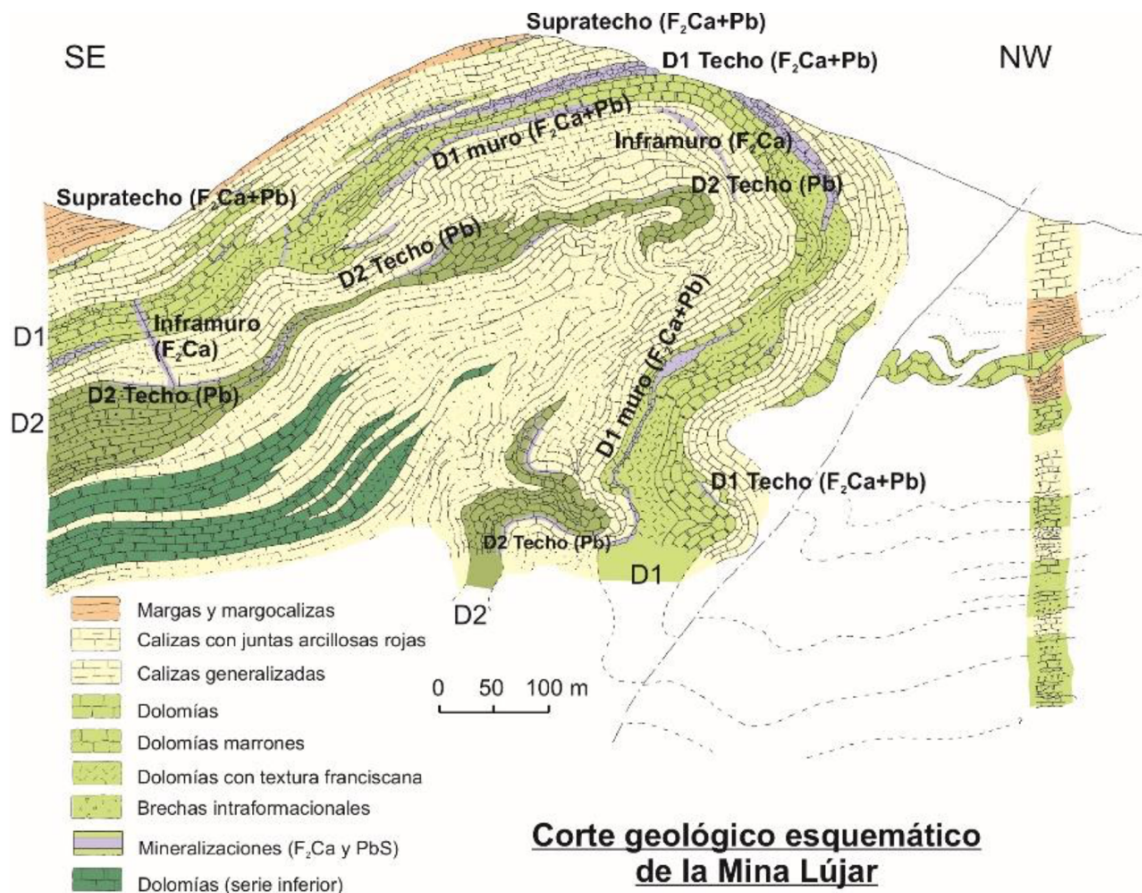


Figura 3: Corte geológico esquemático de la serie de la Mina de Órgiva (Amor y Navarro, 2016)

Las primeras explotaciones mineras de Sierra de Lújar se remontan a la época de helenos, fenicios y romanos para el aprovechamiento del plomo y en menor medida, la plata. Sin embargo, extracciones significativas de mineral se dieron a partir del segundo tercio del siglo XIX (Amor y Navarro, 2016). El momento de mayor esplendor de la mina se alcanzó entre 1950 y 1980 cuando la mina pasó a manos de Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya (SMMP). Sin embargo, hacia mitad de la década de 1980, las fluctuaciones de mercado de los metales provocaron el cierre de la mina y el fin de los trabajos de explotación (Cohen, 2017). En el año 2010 las labores de explotación fueron reanudadas por la empresa Minera de Órgiva S.L. permaneciendo activas a día de hoy.



Ovejero et al., 1982 estimaron las reservas de la mina en 10 Mt con leyes medias de un 2% en plomo y 35% CaF<sub>2</sub>. Sin embargo, estudios más recientes llevados a cabo por Amor y Navarro, 2016 elevan ese valor hasta las 17 Mt de reservas potenciales.

El mineral es extraído de mina mediante la técnica de cámaras y pilares, si el buzamiento de la mineralización es inferior a 45° y cámaras almacén cuando son superiores a 60°. El método de arranque consiste en perforación y voladura (dinamita de fondo y ANFO en columna), seguido por un picado con martillo hidráulico teledirigido.

Actualmente el mineral es tratado en dos plantas de tratamiento que funcionan en paralelo. El mineral extraído de mina pasa a través de una etapa de triturado hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 30 mm. Durante el proceso de trituración se forman una cantidad considerable de finos (tamaño de partícula inferior a 1 mm) que son tratados en la planta de espirales. Tamaños de partícula superiores a 1 mm son tratados en la planta de medio denso. Ambas plantas utilizan la diferencia de densidad de la fluorita con respecto al resto de la ganga para realizar la separación.

Estas plantas de tratamiento presentan dos limitaciones principales:

- No pueden obtener fluorita de grado ácido: El mineral no está liberado para el tamaño de partícula al cual trabajan las plantas de medio denso y espirales y, por consiguiente, la presencia de mixtos (partículas formadas por más de una especie mineral) dificultan la separación a altas leyes.
- No son eficientes para tamaños de partícula inferiores a 250 µm. Esto genera una cantidad importante de residuos que, aun teniendo un grado en fluorita elevado, no pueden ser tratados y se acumulan como escombreras o se comercializan como fluorita de grado cementero viendo deteriorado su valor en el mercado.

Surge, en este aspecto, la necesidad de utilizar nuevas formas de tratamiento como es la flotación de minerales, capaz de trabajar con tamaños de partícula inferiores a 250 micras y obtener leyes de CaF<sub>2</sub> por encima de 97,00%.

### **1.3. Caracterización mineralógica**

La técnica de flotación de minerales ya fue usada en Sierra de Lújar durante las décadas de 1970 y 1980 por la empresa SMMP obteniendo fluorita de grado ácido (Cohen, 2017). Sin embargo, esta técnica de tratamiento trajo diversos problemas para obtener las especificaciones del producto final. La justificación de estos problemas se debe a la variabilidad mineralógica de la mina. Cuando se procesaba mineral de distintas zonas de la mina los resultados no eran los esperados debido a la proporción de las distintas especies minerales (Gomez-Portero, 1986)

En esa época, la bibliografía respecto a la técnica de flotación de fluorita era muy pobre, no había estudios exhaustivos sobre los efectos de los distintos colectores ni depresores. Las técnicas de análisis mineralógico eran básicas y muchas de las conocidas en nuestros días eran poco accesibles o estaban aún en desarrollo.

Esta serie de inconvenientes dificultó que el tratamiento del mineral mediante flotación se pudiese llevar a cabo de forma óptima y continuada, provocando muchos

periodos de parada e investigación para intentar solventar los problemas (Gomez-Portero, 1986).

En este aspecto, con motivo de conocer las distintas especies minerales que componen los distintos frentes de la mina se llevaron a cabo análisis cuantitativos mediante difracción de rayos X de las distintas zonas de la mina.

Se registraron diagramas de rayos X de alta resolución de las muestras en polvo con el difractor de polvo XPert Pro PANalytical (Dpto. Mineralogía y Petrología, U. Granada), con la siguiente configuración:  $K\alpha$  del Cu  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ; voltaje 45 kV, intensidad 40 mA, rango 2Theta de 5 a 120 grados, con un paso de 0,017 grados y un tiempo de integración de 200 segundos por paso.

Una vez registrados los difractogramas se identificaron las fases minerales usando el software X Powder V.2010.01.05 Pro (Martín-Ramos, 2004) y la base de datos PDF-2 (*International Centre for Diffraction Data*).

Posteriormente se analizaron los datos de difracción de rayos X mediante el método de Rietveld (Rietveld, 2014) usando el software TOPAS 5.0 y se determinó el porcentaje de fases minerales mayoritarias recogidas en la *Tabla 1*.

Tabla 1: Análisis semicuantitativo de fases minerales mediante el método Rietveld

Muestra	Calcita (CaCO <sub>3</sub> ) (%)	Dolomita CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (%)	Fluorita (CaF <sub>2</sub> ) (%)	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> ) (%)	Galena (PbS) (%)	Wulfenita (PbMoO <sub>4</sub> ) (%)	Anglesita (PbSO <sub>4</sub> ) (%)
Bloque C (D1)	6,32	12,06	64,20	17,41	-	-	-
Chimenea Palomas (D1)	35,68	21,56	35,32	7,28	0,12	-	-
Columpio (D2)	5,55	84,01	3,40	6,94	0,06	0,04	-
Crucero El Perro (D1)	2,99	46,65	47,02	3,33	0,02	0,09	-
Volcailla (Inframuro)	51,01	4,40	35,22	9,33	-	-	-
Santa Rita (D1)	37,55	53,95	6,37	2,05	0,08	-	-
Nivel 070 (D1)	22,66	54,94	20,97	1,10	-	0,06	0,08
Nivel 070 (Inframuro)	61,70	3,14	31,31	3,82	-	-	-
Crucero El Perro – compresor (D1)	13,76	64,87	15,5	5,75	0,01	-	-

## 2. TÉCNICAS DE CONCENTRACIÓN DE MINERALES

La concentración de metales es una de las ciencias aplicadas más antiguas siendo, hasta nuestros días, una industria fundamental para la economía de los distintos países. Los metales se pueden encontrar en forma nativa o más a menudo contenidos en cuerpos de mineral en la corteza terrestre. La mayoría de los minerales son mezclas de minerales valiosos y ganga (minerales sin valor) (Napier-Munn, 2005). La extracción de los minerales o metales de interés se puede hacer mediante tres métodos: hidrometalurgia, electrometalurgia y, más comúnmente, pirometría.

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas. La electrometalurgia se puede definir como la rama de la metalurgia que usa la energía eléctrica para la producción y tratamiento de los minerales. Por último, el método pirometalúrgico, es decir, la fundición, requiere grandes cantidades de energía. Por este motivo, es de interés reducir la cantidad de ganga que se envía a fundición con los minerales de interés.

El procesamiento de minerales se basa en una serie de procesos físico-químicos durante los cuales los minerales de interés se liberan primero de la ganga y luego se concentran para producir un producto enriquecido que contiene la mayoría de los minerales valiosos (concentrado). El procesamiento de minerales reduce tanto el coste energético de la fundición como las pérdidas del mineral de interés (Napier-Munn, 2005).

En la etapa de liberación, los minerales valiosos (mena) se liberan de la ganga al triturar y moler el mineral extraído en partículas finas. Este proceso de reducción de tamaño se llama transformación en polvo (*Figura 4*). El tamaño de las partículas es importante ya que las partículas deben ser lo suficientemente pequeñas para que los minerales puedan liberarse, pero no demasiado pequeños para evitar el desperdicio de energía en la molienda. El tamaño de partícula también afecta al proceso de concentración (Mackay et al., 2020).

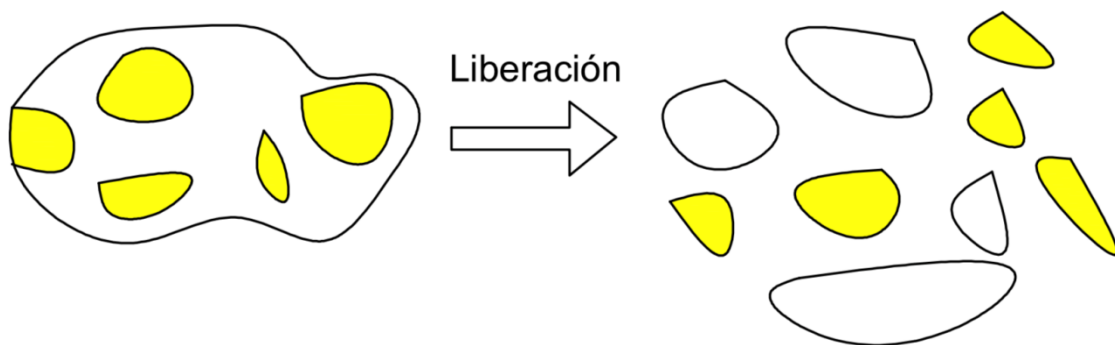


Figura 4: Liberación de las distintas especies minerales presentes en la alimentación.  
Las áreas coloreadas representan el mineral de interés.

La concentración de la mena se lleva a cabo utilizando las diferencias en las propiedades físico-químicas entre los minerales y la ganga, como el aspecto, la densidad, la conductividad eléctrica, las propiedades magnéticas y las superficiales. Uno de los métodos más importantes de concentración es la flotación por espuma, basado en la diferencia de las propiedades superficiales de las especies minerales de interés y la ganga.

## 2.1. Métodos gravimétricos

Los métodos gravimétricos se basan en la separación de dos o más especies minerales de diferente gravedad específica gracias a su movimiento relativo en respuesta a la fuerza de gravedad por sí sola o junto a otras fuerzas (como la fuerza centrífuga), una de las cuales es la resistencia al movimiento (fuerza de arrastre) por un medio viscoso como medios densos, agua o, con menos frecuencia, aire (Mular y Hable, 2002)

La separación por gravedad es una de las técnicas más antiguas en el tratamiento de minerales, pero ha visto una disminución en su uso desde la introducción de métodos como flotación, separación magnética y lixiviación.

Para decantarse o no por el uso de este método de concentración es necesario estudiar el criterio de concentración (*concentration criterion*), designado como CC [1] (Napier-Munn, 2005) .

$$CC = \frac{SG(\text{mineral pesado}) - SG(\text{fluido})}{SG(\text{mineral ligero}) - SG(\text{fluido})} \quad [1]$$

Donde SG representa la gravedad específica.

Una serie de valores de CC han sido estipulados, para la adecuación del proceso de separación, en función del tamaño de partícula de los minerales a separar (Somasundaran, 1986)

- Para valores de  $CC > 2,5$  la separación por gravedad es adecuada para tamaño de partícula superiores a 75  $\mu\text{m}$ .
- Para valores de CC comprendidos entre 1,75 y 2,5 la separación por gravedad es adecuada para tamaños de partícula superiores a 1,7 mm
- Para valores de CC comprendidos entre 1,25 y 1,75 la separación por gravedad es adecuada para tamaños de partículas superiores a 6,35 mm
- Para valores de  $CC < 1,25$ , la separación por gravedad no es adecuada para ningún tamaño de partícula.

Aunque estos valores de CC son una regla útil para predecir la capacidad de concentración por gravedad, factores como la forma de las partículas y la concentración relativa de partículas pesadas y ligeras pueden afectar drásticamente la eficiencia de separación en la práctica.

Hay numerosos procesos dentro de los métodos gravimétricos de separación de minerales, los más utilizados en la actualidad son medios densos, mesas vibratorias, espirales y concentradores centrífugos.

## 2.2. Separación electrostática

La separación de minerales que utilizan diferencias en sus propiedades eléctricas puede llevarse a cabo utilizando un separador electrostático. Este separará los minerales conductores eléctricos de los que no son conductores eléctricos. El principio de separación es que a medida que las partículas a tratar pasan a través de un campo eléctrico intenso, cada partícula adquiere una carga en función de su conductividad. La

separación se efectúa pasando las partículas a través de un cilindro de metal giratorio (rodillo), sin ninguna fuerza externa, todas las partículas seguirán una trayectoria balística al abandonar la superficie del rodillo (Tanoue y Masuda, 2019).

En presencia de un campo eléctrico, el rotor se carga negativamente, mientras que las partículas se cargan positivamente. Las partículas no conductoras retienen estas cargas y son "atraídas" (fijadas) al rollo mientras que las partículas conductoras pierden sus cargas y siguen el trayecto normal como se muestra en la *Figura 5*.

En la práctica, los separadores electrostáticos siempre se probarán en varias etapas, ya que las separaciones completas en una única pasada son raras. Las propiedades físicas inherentes de las partículas (gravedad específica, tamaño de partícula, revestimiento de la superficie, etc.) y sus interrelaciones afectan al proceso de separación. Además, el número de variables de operación (temperatura, voltaje, velocidad del rotor y configuración del electrodo) hace que sean necesarias varias pruebas para determinar las condiciones óptimas para la separación (Wills y Finch, 2016)

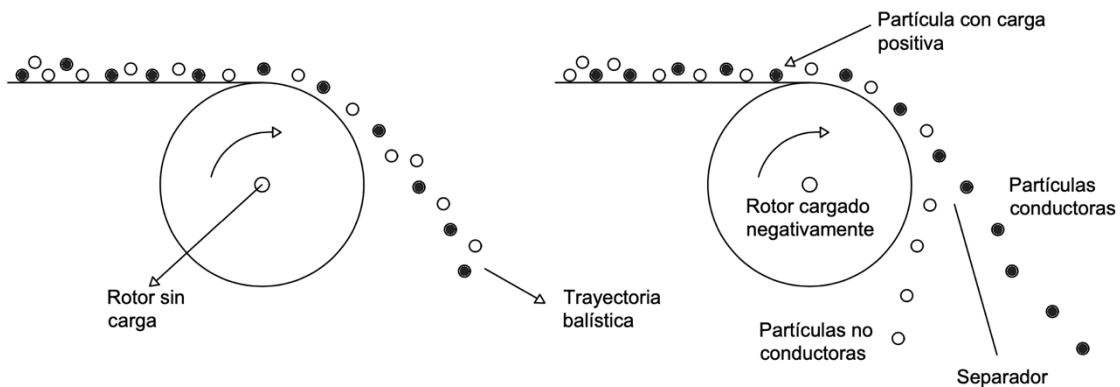


Figura 5: Separación electrostática a través de tambor rotatorio cargado (Modificado de Wills y Finch, 2016)

### 2.3. Separación magnética

La separación magnética es un proceso a través del cual se extrae material magnéticamente susceptible usando la fuerza magnética. Esta técnica de separación puede ser útil en la extracción de minerales como el hierro, ya que es atraído por un imán.

La separación magnética ha experimentado avances tecnológicos extraordinarios en la última década. Como consecuencia, han aparecido nuevas aplicaciones y conceptos en su diseño. Esto ha dado como resultado una amplia variedad de diseños de separadores magnéticos altamente efectivos y eficientes.

Los avances tecnológicos en el campo de la separación magnética son el resultado de varios desarrollos recientes. Primero, y quizás el más importante, es la capacidad de operar con precisión en los circuitos magnéticos utilizando un sofisticado análisis multidimensional de elementos finitos (FEA) (Napier-Munn, 2005). Aunque FEA no es una herramienta nueva, los avances en la velocidad de la computación en la última década han hecho que esta herramienta sea fácilmente accesible para el ingeniero de

diseño. En esta técnica, se crea un diseño a escala del circuito magnético y se cuantifican las características magnéticas de los componentes individuales. El modelo FEA se ejecuta para determinar la intensidad y el gradiente del campo magnético. Con este procedimiento, los cambios en el diseño del circuito magnético se pueden evaluar rápidamente para determinar la configuración óptima del separador. Esta técnica se puede aplicar al diseño de circuitos permanentes y electromagnéticos. Como consecuencia, cualquier tipo de separador magnético puede desarrollarse (o rediseñarse) con un alto nivel de confianza y previsibilidad (Wills y Finch, 2016).

Igualmente importante ha sido el desarrollo de imanes permanentes de tierras raras (Jordens et al., 2014). Los avances en el desarrollo de imanes de tierras raras han revolucionado el campo de la separación magnética. La llegada de los primeros imanes de tierras raras en la década de 1980 proporcionaron una fuerza magnética de mayor magnitud que la de los imanes de ferrita convencionales. Los circuitos magnéticos de tierras raras exhiben comúnmente una fuerza de atracción magnética de 20 a 30 veces mayor que la de los imanes de ferrita convencionales. Este desarrollo ha permitido el diseño de circuitos magnéticos de alta intensidad que funcionan sin energía y superan la fuerza y la eficacia de los electroimanes.

Finalmente, los materiales utilizados en la fabricación de separadores magnéticos han avanzado hasta un punto que extiende significativamente la vida útil al tiempo que disminuye el mantenimiento. Los materiales avanzados, como los compuestos de fibra, el poliéster de alto peso molecular y las aleaciones de acero especializadas ahora se usan comúnmente en las áreas de contacto del separador. Estos materiales son livianos, resistentes a la abrasión y relativamente económicos, lo que resulta en importantes ventajas de diseño en comparación con los materiales de construcción anteriores.

#### **2.4. Separación óptica**

La separación de vanguardia aplica sensores ópticos (espectro visible, infrarrojo cercano, rayos X y ultravioleta), que pueden combinarse con sensores de conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética, para controlar la separación mecánica del mineral (Feathers, 2000). También se han desarrollado nuevos sensores que explotan las propiedades del material, como la estructura molecular y la conductividad térmica. La clasificación basada en sensores ha encontrado aplicación en el tratamiento de níquel, oro, cobre, carbón y diamantes.

### **3. TÉCNICA DE CONCENTRACIÓN POR FLOTACIÓN**

La técnica de flotación de minerales marcó un antes y un después en la concentración de minerales. Desde la primera patente, llevada a cabo en 1906 por Sulman et al, (1905) la flotación de minerales ha sido la técnica dominante para la concentración de diversos tipos de menas en los últimos 100 años, teniendo un profundo efecto en la industria minera (Nelson y Smit, 2005). Los minerales que se concentran mediante esta técnica incluyen cobre, plomo, zinc, oro, platino, hierro, molibdeno, rutilo, caolín, fluorita, carbón y muchos otros. Con el desarrollo de esta técnica se pudieron concentrar minerales extrafinos que eran generados mediante el tratamiento por técnicas gravimétricas.

La flotación de minerales es un método utilizado para separar y concentrar minerales basado en la diferencia de las propiedades superficiales de las distintas especies

minerales. La hidrofobicidad e hidrofiliidad de los distintos minerales son generalmente inducidas mediante la introducción al proceso de una serie de reactivos químicos. Esta técnica, de gran complejidad, se basa en una combinación de las leyes de la química superficial, química coloidal, cristalografía y física.

En el proceso de flotación se generan dos zonas claramente distinguibles, la zona de recolección y la zona de espuma. La zona de recolección se encarga de la separación de las especies minerales de interés (mena) y las especies minerales sin valor (ganga) mediante la introducción de burbujas de aire en el medio acuoso. Las partículas de minerales a los que se les ha inducido hidrofobicidad formarán agregados con las burbujas de aire y ascenderán hasta la zona de espuma, en la superficie del medio acuoso. Mediante este proceso, una parte de las partículas hidrofílicas serán arrastradas por las burbujas de aire mediante arrastre hidráulico. El resto de partículas hidrofílicas quedarán inmersas en la zona de recolección.

Gaudin (1939) fue el primero en relacionar la constante de velocidad de flotación de la zona de recolección con los microprocesos de colisión partículas-burbujas ( $P_C$ ) y adhesión ( $P_A$ ). Más tarde, otros autores (Schuhmann, 1942; Sutherland, 1948) introdujeron el concepto de des-adhesión ( $P_D$ ), proceso que también afecta a la constante de velocidad de la zona de recolección. Estos tres microprocesos, en conjunto, permiten medir la eficacia de colección de un mineral. Expresado de otra forma, la probabilidad de que una partícula de mineral se colecte ( $P_{Coll}$ ), se expresa como [2] (Sutherland, 1948):

$$P_{Coll} = P_C P_A (1 - P_D) \quad [2]$$

La constante de velocidad a la cual una partícula hidrofóbica es recuperada mediante enlace químico puede ser cuantificada mediante la siguiente expresión [3] (Dobby y Finch, 1987):

$$k_{ci} = \frac{3V_g}{2D_b} P_{Coll} \quad [3]$$

Donde  $V_g$  es la velocidad superficial del gas,  $D_b$  el diámetro de burbuja.

La ecuación de la constante de velocidad en la zona de recolección muestra que la colisión de partícula-burbuja, adherencia y des-adherencia son las etapas más críticas del proceso de flotación. Interesa tener la mayor probabilidad de colisión partícula-burbuja para asegurar una alta recuperación del mineral hidrofóbico. La probabilidad de adherencia se acentúa o atenúa en función del grado de hidrofobicidad inducida o propia de las especies minerales a procesar. Por último, la probabilidad de des-adherencia es función tanto del tamaño de partícula como de la densidad del medio acuoso jugando un papel minoritario en la selectividad del proceso de flotación.

Actualmente, con objetivo de comprender y optimizar la técnica de concentración por flotación, ésta se centra en el estudio de los siguientes puntos:

- El papel de los reactivos y las interacciones que ocurren entre ellos durante el proceso de flotación. Dentro de estos reactivos se encuentran colectores, modificadores, depresores y diversas especies iónicas.

- La importancia de comprender el tipo de mineral utilizado en el proceso de flotación y cómo se comporta frente a un determinado pH.
- El papel de las variables físicas que intervienen en el proceso de flotación. Este apartado incluye factores como el tamaño de burbuja, tamaño de partícula, las características hidrodinámicas del equipo de flotación, etc.
- Tipos y diseño de equipos de flotación. Dentro de este apartado surgen dos grandes grupos, los equipos de flotación con agitación mecánica conocidos como celdas de flotación y los equipos sin agitación mecánica denominados columnas de flotación.

### 3.1. Rendimiento del proceso – grado y recuperación

El rendimiento de los procesos de concentración de minerales se puede reflejar mediante la medición del flujo de concentrado del producto (Napier-Munn, 2005), como:

- Productividad: caudal másico de la corriente de concentrado.
- Recuperación: masa total del mineral de interés contenido en el flujo de alimentación que se recupera en el concentrado.
- Grado: porcentaje, en masa, del mineral de interés contenido en el concentrado.
- Relación de concentración: relación entre la masa de la alimentación y la del concentrado.
- Relación de enriquecimiento: relación entre el grado del concentrado y el grado de la alimentación.

En la flotación por espuma, el rendimiento se suele cuantificar utilizando la recuperación y el grado, que son la cantidad y la calidad del producto concentrado.

La recuperación se obtiene utilizando la ecuación [4], y el grado se obtiene utilizando la ecuación (Klimpel, 1984) [5].

$$\text{Recuperación} = \frac{M_{\text{conc, mineral de interés}}}{M_{\text{aliment, mineral de interés}}} \quad [4]$$

$$\text{Grado} = \frac{M_{\text{conc, mineral de interés}}}{M_{\text{aliment, sólidos totales}}} \quad [5]$$

Cabe señalar que el grado del concentrado está limitado por la naturaleza mineralógica de la alimentación del mineral. La recuperación y el grado son cualidades que compiten entre ellas en el concentrado, lo que significa que una mejora en la recuperación puede causar un deterioro en el grado y viceversa. La *Figura 6* es una curva de recuperación de grado típica que muestra la relación inversa entre las dos cualidades.



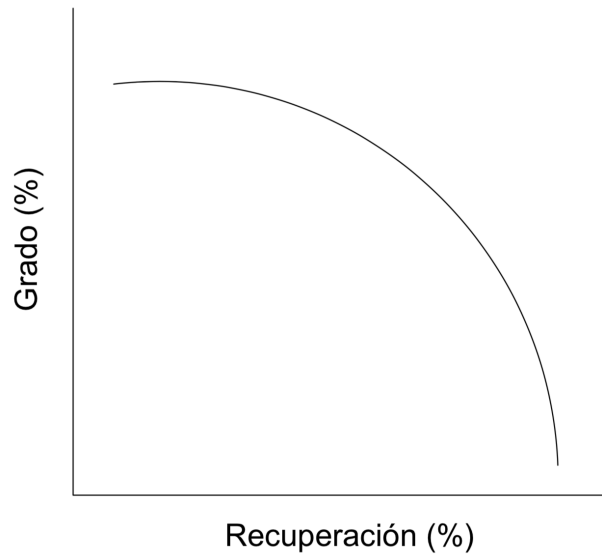


Figura 6: Curva de flotación típica grado-recuperación (Modificado de Klimpel, 1984)

## 3.2. Etapas del proceso de flotación

### 3.2.1. Acondicionamiento

El término acondicionamiento se utiliza para describir cualquier etapa preparatoria antes de la flotación, una vez que el mineral ya se encuentra en un tamaño de partícula óptimo. Según el mineral que se vaya a flotar, el acondicionamiento tiene un propósito distinto. Por ejemplo, algunos minerales pueden requerir una etapa previa de oxidación mientras que otros pueden requerir un lavado de la superficie del mineral mediante lavado ácido. Dentro de los procesos de acondicionamiento se incluyen la liberación de minerales, oxidación, lixiviación ácida, pre-aireación, tratamiento gaseoso, agitación en la presencia de reactivos de flotación, adición de reactivos en la molienda, calentamiento, adición de amoníaco (flotación de cromo), activación, floculación, depresión, modificación de pH, tratamiento bacteriano, humedecimiento, etc.

Debido a este elevado número de procesos y su función diferente, el acondicionamiento tiene diferentes connotaciones para los investigadores. No se encuentra una definición única de acondicionamiento en la literatura. Sin embargo, para los fines de este trabajo, se requiere una definición de acondicionamiento útil y precisa para establecer los límites de esta etapa.

Los procesos enumerados anteriormente se pueden dividir en dos grandes categorías, según su función y el orden en el que normalmente se llevan a cabo.

El primer grupo se relaciona con la preparación física de la superficie de las partículas. Dentro de este se incluyen la trituración, la molienda, la oxidación, la lixiviación ácida y el tratamiento bacteriano previo. Estos procesos normalmente ocurren como primera etapa de acondicionamiento (acondicionamiento primario), o preparando al mineral para una segunda etapa de acondicionamiento (acondicionamiento secundario). Un aspecto importante a tener en cuenta es que el acondicionamiento primario casi siempre se lleva a cabo antes de la entrada de la pulpa en el equipo de flotación.

El acondicionamiento secundario se refiere al proceso mediante el cual las partículas de mineral se vuelven hidrófobas o hidrófilas a través de la mezcla y el control del medio ambiente en contacto con reactivos de flotación (Aktas et al., 2008). Este proceso no cambia la naturaleza de la superficie mineral, sino que modifica las cargas de las partículas de mineral y se forman agregados de estas con los reactivos. Todo este proceso se tiene que llevar a cabo en un sistema agitado.

El acondicionamiento secundario definido en el párrafo anterior como un proceso de mezcla y contacto con reactivos, se puede llevar a cabo en un recipiente separado o aprovechando el mismo equipo dónde se lleva a cabo la flotación. De esta forma, viendo el proceso a micro escala cada partícula experimenta la secuencia de procesos expuestos anteriormente, sin embargo, visto a macro escala el proceso ocurre tal y como muestra la *Figura 7*.

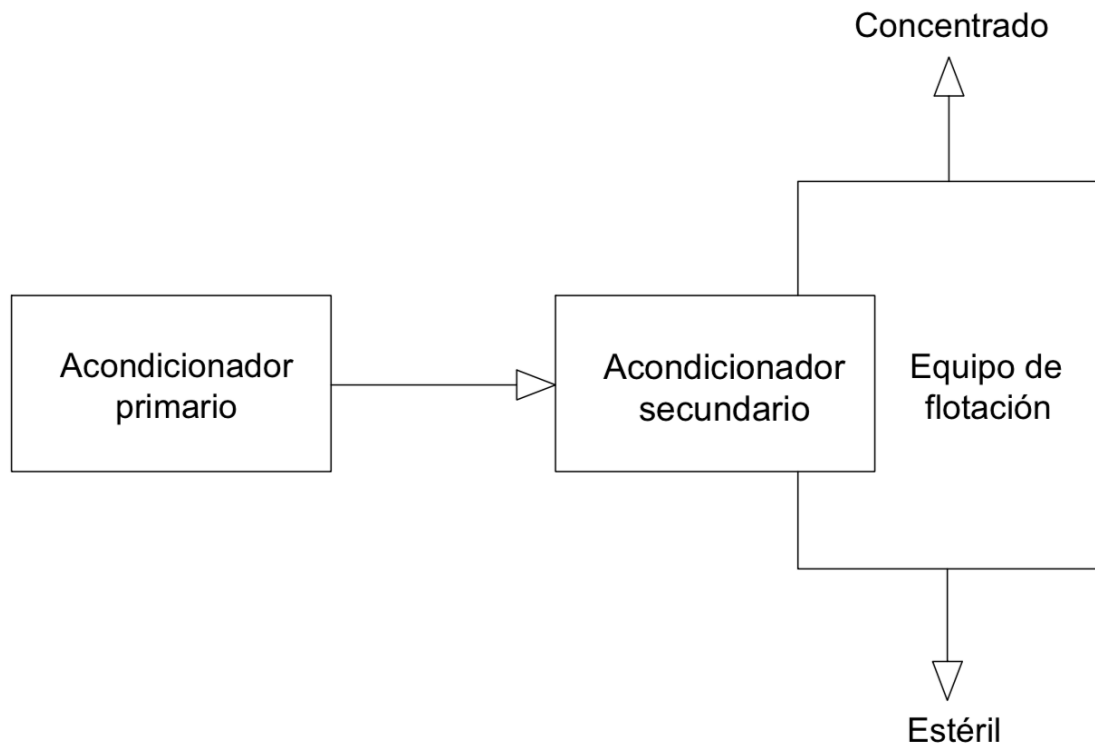


Figura 7: Representación del proceso de acondicionamiento a macro-escala

Las variables que afectan al acondicionamiento y por consiguiente al proceso de flotación son estudiadas en apartados posteriores.

### 3.2.2 Unión de las partículas-burbujas

Una vez que el mineral ha sido acondicionado, la suspensión mineral-agua, se airea con burbujas de reducido diámetro. Las partículas de mineral hidrófobas, al colisionar con las burbujas, se adhieren preferentemente a ellas y se levantan de la suspensión. La flotación de una sola partícula requiere, por lo tanto, una serie de pasos como son colisión, unión y permanencia en la burbuja hasta la superficie (Wills y Napier-Munn, 2005). La probabilidad de que una partícula se adhiera a la burbuja, permanezca unida a esta y finalmente alcance la superficie se puede expresar como el producto de las probabilidades de cada uno de estos pasos, como se mostró en la ecuación [1].

### 3.2.3. Formación de espuma

La formación de espuma y la eliminación del sistema son las últimas etapas del proceso de flotación. La estructura de la espuma y el comportamiento de los materiales en la capa de espuma juegan un rol determinante en el rendimiento del proceso de flotación.

Burbujas relativamente pequeñas y esféricas con un diámetro de unos pocos milímetros entran en el fondo de la espuma. Las burbujas se unen a medida que avanzan hacia la superficie, donde se encuentran con grandes burbujas poliédricas de hasta 200 mm. La *Figura 8* muestra la progresión de la estructura de espuma desde la interfaz pulpa-espuma a la superficie.

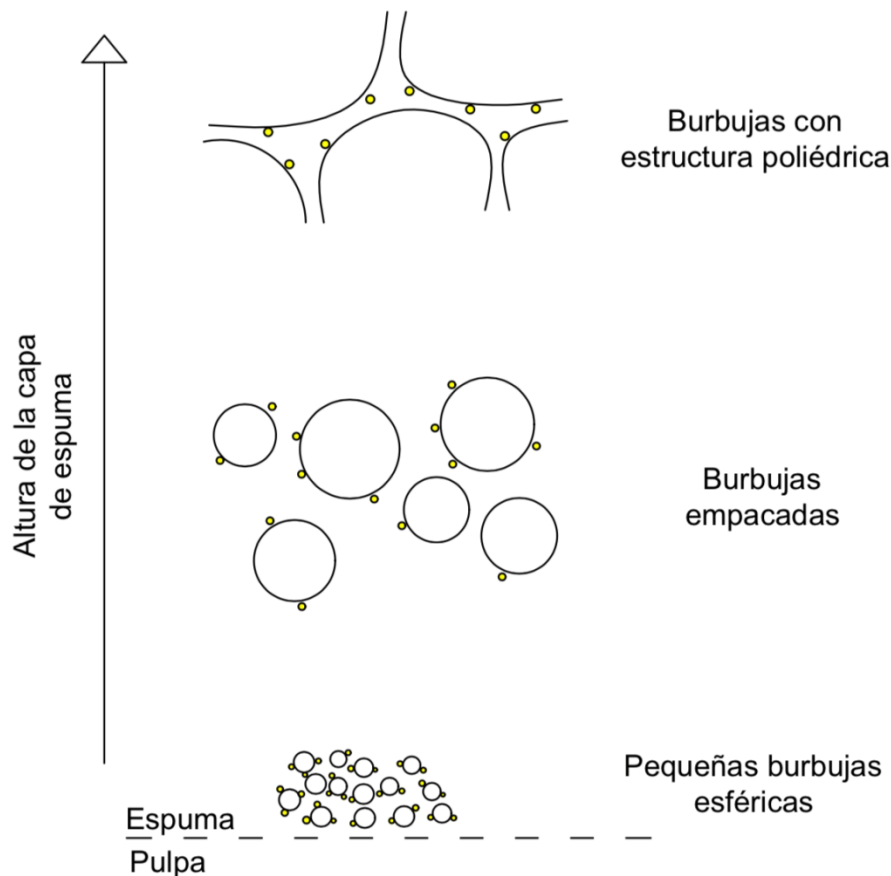


Figura 8: Comparación de la estructura de la espuma a distinta altura (Modificado de Laskowski, 1993)

En la superficie, las burbujas grandes son propensas a la coalescencia y posteriormente a romperse. Cuando esto ocurre, toda la estructura de la burbuja se rompe. Las partículas que estaban unidas a la burbuja caen a través de la espuma y pueden volver a adherirse a otras burbujas o caer de nuevo hasta la pulpa.

En la *Figura 9* se muestra un esquema detallado de la estructura de espuma cerca de la superficie. Las películas delgadas que dividen las burbujas se llaman láminas, tres de las cuales se encuentran a lo largo de un borde llamado borde de la meseta (*vortex*). Los bordes de meseta mantienen la mayor parte del líquido en la espuma y forman una red

continua de canales a lo largo de la espuma, reunidos en vértices (Weaire y Hutzler, 1999). Las burbujas en la espuma suben hacia arriba llevando las partículas unidas, mientras que el agua fluye a lo largo de los bordes de la meseta hacia abajo con las partículas arrastradas. Vale la pena señalar que el movimiento neto de las partículas arrastradas hidráulicamente no es necesariamente hacia abajo para todas las partículas, de hecho, la mayoría de las partículas de la ganga recuperadas en el concentrado son arrastradas hacia arriba por las burbujas crecientes y transportadas fuera del sistema con la espuma desbordante.

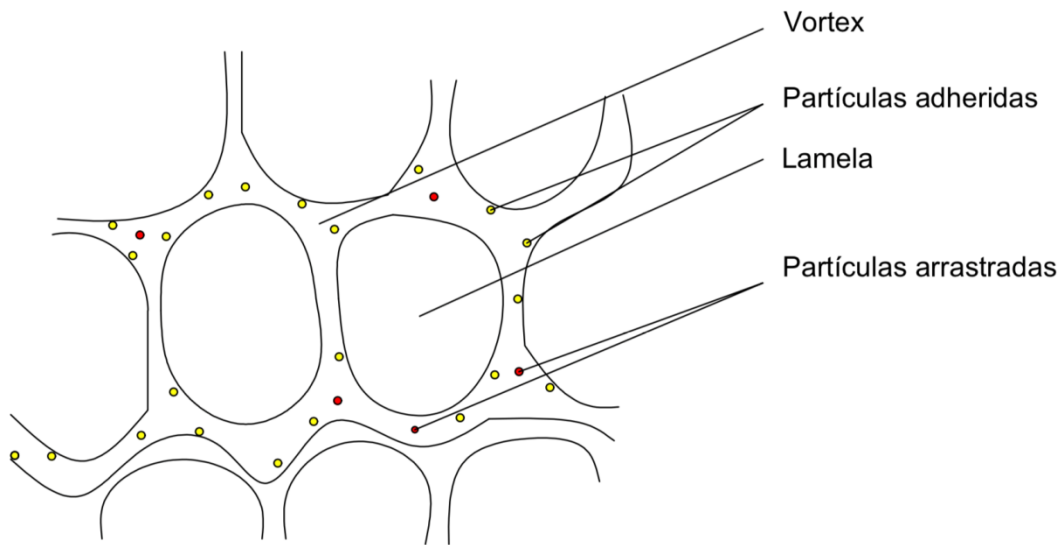


Figura 9: Sección transversal de la estructura de la espuma cerca de la superficie  
(Modificado de Laskowski, 1993)

La estructura de la espuma varía con la altura. El agua de las láminas de burbujas dreña hacia los bordes de la meseta y las láminas se estrechan dejando la espuma más seca en la parte superior. Este comportamiento se ve afectado por la velocidad a la que el aire circula a través del equipo de flotación, y estimula la coalescencia y la ruptura de burbujas (Neethling y Cilliers, 2008). En general, si la coalescencia y la ruptura de las burbujas se pueden controlar y minimizar, la espuma se volverá más estable y proporcionará un área de superficie de burbuja más grande disponible para las partículas adheridas, lo que mejora la recuperación.

### 3.3. Variables químicas del proceso de flotación

#### 3.3.1. Reactivos químicos

El papel de los reactivos en el proceso de flotación es de vital importancia. Las burbujas de aire generadas solo se unirán a los minerales si son capaces de desplazar el agua de la superficie del mineral. Esto solo sucederá si las partículas minerales son hasta cierto punto repelentes al agua. Las burbujas deben ser lo suficientemente estables para mantener la adhesión de las partículas, no solo en la fase acuosa, sino también en la fase espuma. Si no son lo suficientemente estables, al romperse, las partículas vuelven a la pulpa, donde pueden volverse a adherir a nuevas burbujas o, en ocasiones, llegan de nuevo hasta zona de recolección. Para lograr estas condiciones, es necesario usar varios tipos de reactivos (Napier-Munn, 2005)

### 3.3.2. Colectores

Para llevar a cabo la recuperación exitosa de los minerales de interés mediante el proceso de flotación, se requiere que las superficies de estos minerales se vuelvan hidrófobas. Esto se puede lograr mediante la adición de colectores en la pulpa. Hay varios colectores disponibles, y su aplicación está dictada por sus interacciones con los minerales presentes en la alimentación. Los colectores son reactivos orgánicos heteropolares que se concentran en la interfaz agua-mineral y hacen que las superficies de estas partículas sean repelentes al agua (Napier-Munn, 2005).

Los colectores están formados por un grupo polar y un no-polar. El grupo funcional polar permite que estos sean adsorbidos químicamente sobre la superficie del mineral, mientras que el grupo no-polar hace que las partículas sean hidrófobas y les permite unirse a la burbuja de aire (*Figura 10*).

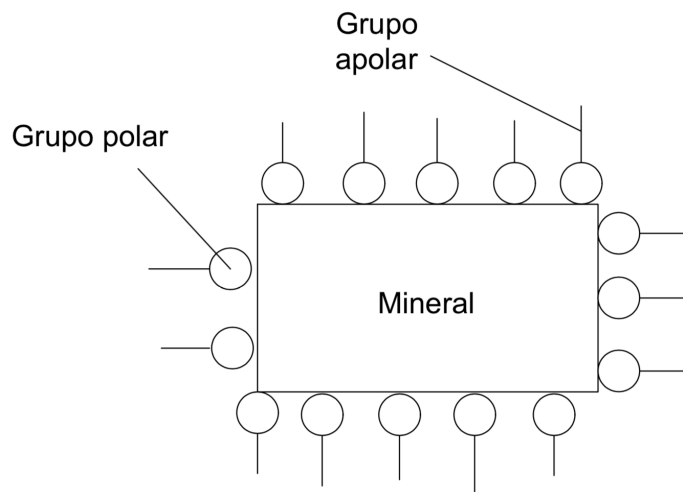


Figura 10: Diagrama esquemático de la adsorción del colector sobre la superficie del mineral (Wills y Napier-Munn, 2005)

Los colectores se pueden dividir en dos tipos: ionizantes y no-ionizantes. Los colectores ionizantes se subdividen en aniónicos o catiónicos, dependiendo del ión que exhiba el efecto repelente al agua en solución. Los colectores catiónicos se utilizan en la flotación de óxidos, carbonatos, silicatos y metales alcalinotérreos (Wills y Napier-Munn, 2005). El grupo de colectores aniónicos consiste en grupos funcionales oxhidrilo o sulfhidrilo y son más utilizados en la flotación de minerales que los catiónicos.

Los colectores de sulfhidrilo, también conocidos como colectores de tiol, tienen un átomo de carbono o fósforo en el grupo funcional y se utilizan en la flotación de minerales de sulfuro (Bulatovic, 2014). Xantatos, ditiolfosfatos y ditiocarbamatos se utilizan comúnmente como colectores en la flotación de sulfuros. Un esquema general con los principales tipos de colectores y algunos ejemplos se recogen en la *Tabla 2*.

Tabla 2: Algunos colectores usados en el proceso de flotación

Tipo de colector	Ejemplos	Referencia
Aniónicos para minerales sulfúricos	Xantatos, ditiolfosfatos y ditiocarbamatos	(Bulatovic, 2014)

Aniónicos para minerales no-sulfuricos	Ácidos grasos, jabones, alquil y aril sulfonatos	(Pugh, 1986)
Catiónicos para minerales no-sulfuricos	Sales de aminas primarias y secundarias y catión de amonio cuaternario	(Wills y Napier-Munn, 2005)
No ionizantes para minerales sulfúricos	Carbamatos de tionios, Tiocarbanilida y xantogenos formiatos	(Bulatovic, 2014)

Nagaraj, (2018) identificó que la fuerza y la selectividad del colector están influenciados principalmente por el grupo funcional y, en menor medida, por la longitud de la cadena de alquilo. Se ha encontrado que los efectos de aumentar la longitud de la cadena de alquilo no-polar de la molécula colectoras aumentan la hidrofobicidad de las superficies minerales y mejoran la recuperación de la flotación a expensas de la selectividad (Ackerman et al., 1987).

La capa líquida que se forma entre la burbuja y la partícula, en el proceso de flotación, presenta una resistencia a la hora de formar la adhesión partícula-burbuja. Esta barrera debe ser reducida o eliminada para facilitar la concentración por flotación. El hecho de la formación de la capa líquida se debe a que la mayoría de los minerales no son hidrofílicos por naturaleza y almacenan moléculas de agua sobre sus superficies mediante interacciones dipolo-dipolo (Staszczuk y Biliński, 1987). Para reducir o eliminar esta barrera acuosa es necesario añadir un colector adecuado. El colector inhibe la formación de esta barrera hidratada y produce una pérdida de agua en la estructura superficial del mineral (Acharya et al., 2010; Yoon y Yordan, 1991) y de esta forma se favorece la adhesión partícula-burbuja.

En la práctica, la mezcla de colectores es muy común (Bradshaw y O'Connor, 1994; Liu y Peng, 1999; Pugh, 1986) y su utilización ha llevado en determinadas ocasiones a una mejora en la eficiencia metalúrgica y a la reducción de costes de operación (Crozier y Klimpel, 1989; Leja, 1989). El uso de mezclas de colectores suele ser más efectivo que sus colectores puros respectivos. El aumento en la efectividad puede atribuirse a la suma de la contribución de cada uno de los colectores respectivos o, al sinergismo que se da entre los respectivos colectores. En sinergia, el efecto combinado de los colectores excede la suma del efecto de los colectores individuales. La sinergia no solo se puede dar entre interacciones colector-colector sino también entre colector-espumante. Las interacciones de sinergia son complejas y dependen de su naturaleza química y propiedades de adsorción.

### 3.3.3. Depresores

De forma contraria a los colectores, los depresores son reactivos químicos utilizados para disminuir la recuperación de un mineral hidrofóbico. Los depresores actúan aumentando la energía de la capa líquida formada entre la burbuja y la partícula.

En su mayoría, los depresores son polímeros. De acuerdo con Zeile y Jones (2001), un polímero es una especie química con un alto peso molecular formado por multitud de unidades de repetición de bajo peso molecular (monómeros). Estos polímeros, que también podrían ser polisacáridos, se utilizan a menudo para actuar de forma selectiva

sobre la ganga mientras que el mineral de interés es flotado. Esto se logra evitando la adsorción del colector sobre la superficie del mineral o mediante la adsorción conjunta de las moléculas depresoras y colectoras sobre la superficie de la ganga (Peleka et al., 2018). La cantidad de depresor añadido al medio se relaciona con la cantidad de ganga presente en la alimentación. Si se agregan altas dosis de depresor se producirá una depresión de los minerales de interés (O'Connor y Van Zyl, 1985).

Por ejemplo, la pirrotina [Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>] puede ser deprimida con una combinación de DETA y gas SO<sub>2</sub> (Kelebek et al., 1996), o al usar meta bisulfito de sodio (Bozkurt, 1999), mientras que se ha encontrado que el cianuro es efectivo para la depresión de pirita [FeS<sub>2</sub>] (Du Plessis, 2003). Otros ejemplos de depresores se recogen en la *Tabla 3*. Un cambio en el gas utilizado durante el proceso de flotación también puede ser efectivo para la depresión de determinados minerales (Khan y Kelebek, 2004), controlando el ambiente de oxidación del sistema de flotación.

Tabla 3: Algunos depresores usados en el proceso de flotación

Depresor	Aplicación	Referencia
Cianuro (CHN)	Depresión de pirita	(Du Plessis, 2003)
Meta-bisulfito sódico (MBS)	Depresión selectiva de pirrotina de una mezcla con pentlandita	(Bozkurt, 1999)
Etilendiamina (EDA)	Activación de piroxeno en la flotación piroxeno-pentlandita	(Shackleton et al., 2003)
Dietilentriamina (DETA)+SO <sub>2</sub>	Depresión selectiva de pirrotina en una mezcla de Cu-Ni	(Kelebek et al., 1996)
Carboximetil celulosa (CMC)	Depresión de ganga carbonatada en la flotación de sulfuro	(Bradshaw y O'Connor, 1994)
Poli-glucósidos y sulfatos	Depresión de silicatos y dolomías en la flotación de metales	(Fuerstenau y Pradip, 2005)

### 3.3.4. Modificadores: activadores y reguladores de pH

Los modificadores son reactivos adicionales que se usan comúnmente en el proceso de flotación de minerales e incluyen los siguientes: activadores y reguladores de pH.

En determinadas ocasiones ocurre que, en el proceso de flotación, un colector no funciona correctamente debido a la contaminación excesiva de la superficie del mineral. En estos casos no es suficiente con aumentar la dosificación del colector, sino que se requiere de una serie de reactivos a los que se les denomina activadores. En otras palabras, los activadores se agregan para modificar la superficie del mineral y aumentar la interacción del colector con la superficie de la partícula (Kawatra, 2002).

La activación de un mineral se realiza generalmente mediante la adición de un compuesto orgánico que reacciona con la superficie de la partícula. Esta reacción elimina los contaminantes o los reduce a una forma que no interfiere en el proceso de actuación del colector. La reacción se basa en la adsorción de aniones o cationes activadores sobre la superficie de la partícula, haciéndola susceptible de ser utilizada por un colector.

Otro tipo de reactivos utilizados en la flotación son los reguladores de pH. Estos reactivos químicos controlan el grado de alcalinidad y, en la mayoría de los casos, intervienen en el proceso de dispersión de las partículas en suspensión. Estos reactivos pueden originar sales solubles que deprimen a ciertos minerales y consumen colector. Los reguladores de pH más utilizados son la sosa caustica, carbonato sódico y cal para medios alcalinos y ácidos sulfúrico y clorhídrico para medios ácidos.

### 3.3.5. Espumantes

Los espumantes no se consideran reactivos químicos únicamente son utilizados para la producción de una espuma más estable. Se ha demostrado que disminuyen la estabilidad de la película líquida entre la superficie sólida y la burbuja y, por lo tanto, reducen el tiempo de recolección en la unión partícula-burbuja y al hacerlo, mejoran la cinética de flotación (Laskowski, 1993; Wang and Yoon, 2006).

La adición de un espumante tiene un doble propósito. En primer lugar, permite que se formen burbujas más finas en la zona de colección. El cambio en el tamaño de las burbujas es función del tipo y la cantidad de espumante utilizado. La disminución del tamaño de las burbujas implica la presencia de un mayor número de ellas por unidad de volumen de aire, y por consiguiente, un aumento en la probabilidad de adhesión partícula-burbuja. En segundo lugar, el espumante permite que se forme una capa de espuma adecuada y su correcto uso permitirá un mayor rendimiento en el proceso de flotación.

También se ha demostrado que los cambios en la estructura molecular de los espumantes (cadena ramificada frente a cadena lineal) cambian el rango de tamaño de partícula en el cual un espumante es efectivo, como se ilustra en la siguiente figura (Figura 11).

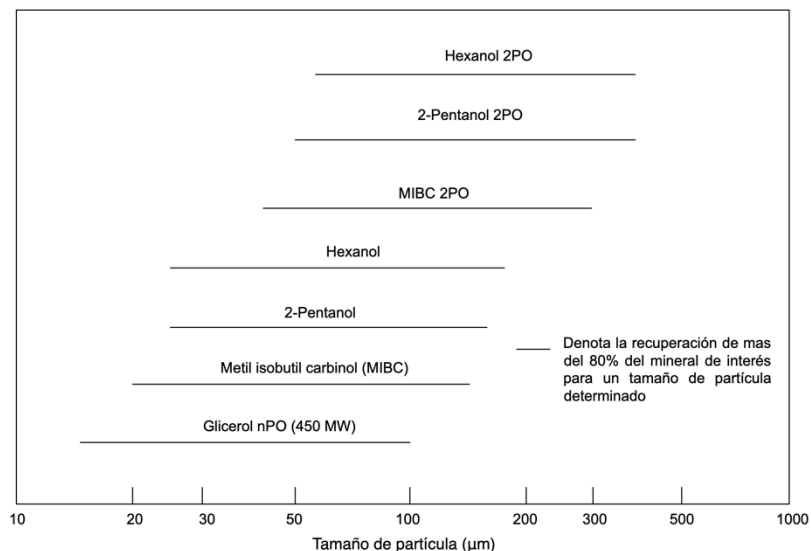


Figura 11: Influencia de la estructura del espumante sobre el tamaño de partícula (Modificado de Crozier y Klimpel, 1989).

Las interacciones entre las moléculas de espumante y colector en las distintas interfaces están bien establecidas (Hanumantha Rao y Forssberg, 1997; Nguyen et al., 2006). Debido a esta asociación, es sabido que diferentes combinaciones de estos



reactivos (espumante y colector) dan como resultado un rendimiento diferente en la flotación (Dai et al., 2001). Los espumantes presentan un papel crítico en el proceso de flotación debido a la alteración de las características hidrodinámicas de las celdas y columnas de flotación, especialmente el tamaño de burbuja y la retención de gas (Nguyen et al., 2006).

De acuerdo con Bulatovic, 2014, en general, los requisitos que debe cumplir un buen espumante son:

- La estabilidad de la espuma formada debe ser tal que se obtenga un mayor grado de separación de los minerales de interés.
- Una vez retirada la espuma con el mineral de interés, debe romperse fácilmente para cualquier tratamiento adicional.
- Debe formar una espuma con un volumen y estabilidad suficiente para actuar como medio de separación a baja concentración.
- Debe poseer una baja sensibilidad a los cambios de pH y a la concentración de sales disueltas.
- Se debe dispersar fácilmente en la solución acuosa.
- Debe ser relativamente barato y abundante para su uso a gran escala.

### 3.4. Variables físicas del proceso de flotación

#### 3.4.1. Aireación y tamaño de burbuja

La aireación y el tamaño de burbuja en la concentración de minerales mediante el proceso de flotación son dos aspectos ampliamente estudiados y bien establecidos (Alexander y Wigley, 2003; Coleman et al., 2006; Ralston et al., 2007). Un aumento en la aireación generalmente mejora el rendimiento del proceso de flotación a causa de un mayor número de burbujas presentes en el medio. Además, una mayor tasa de aireación aumenta el tamaño de burbuja, lo que es más beneficioso para las partículas gruesas (Nesset, 2011).

Jameson et al., 1977 fueron algunos de los primeros investigadores en relacionar la constante de velocidad de la zona de recolección ( $k_{Ci}$ ) con condiciones de operación tales como el flujo de gas ( $G_{fr}$ ) y el diámetro de la burbuja ( $D_b$ ) utilizando la siguiente relación [6]:

$$k_{Ci} = \frac{3}{2} \cdot \frac{G_{fr} \cdot h \cdot P_{Coll}}{D_b \cdot V_r} \quad [6]$$

En la ecuación [6],  $P_{Coll}$  es la probabilidad de recolección partícula-burbuja, tal y como se definió en la ecuación [2],  $h$  es la altura de la zona de recolección,  $V_r$  es el volumen de la celda o equipo de flotación. Dobby y Finch, 1987 introdujeron el tiempo de iniciación como principal aspecto de la adhesión partícula-burbuja, simplificando la ecuación [6] a la expuesta en apartados anteriores (ecuación [3]).

### 3.4.2. Temperatura

Las investigaciones sobre la influencia de la temperatura en la flotación de minerales se centran en el estudio que causa esta variable sobre la adsorción del colector. Las investigaciones del efecto de la temperatura en la adsorción del colector pueden ser clasificadas en las siguientes tres categorías:

- Sistemas en los que el colector muestra características de fisisorción (adsorción física), comúnmente conocidos como sistemas de tipo I.
- Sistemas donde el colector se adsorbe químicamente sobre la superficie del mineral, también conocidos como sistemas de tipo II.
- Sistemas donde el colector reacciona químicamente sobre la superficie del mineral debido a la presencia de iones. Esta categoría puede entrar dentro de la categoría de adsorción química.

Para cualquier proceso de adsorción, el cambio en energía libre viene dado por la ecuación [7]:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad [7]$$

Si el proceso ocurre de forma espontánea,  $\Delta G_{ads}$  es negativo. Esto se puede conseguir si el proceso de adsorción es exotérmico o si va acompañado de un gran incremento en la entropía. No se conoce mucho con respecto a los cambios de entropía en los procesos de adsorción. Por una parte, habrá una disminución de la entropía debido a un mayor orden estructural de los iones o moléculas del colector en la interface. Sin embargo, por otra parte, puede haber un aumento en la entropía debido a la liberación de moléculas de agua de la interface sólido-líquido (Lynch et al., 2007a).

Los sistemas de tipo I están caracterizados por ser sistemas exotérmicos y como consecuencia la adsorción decrece con el aumento de la temperatura. Un ejemplo de este caso fue la investigación llevada a cabo por Somasundaran y Fuerstenau (1972) para el colector dodecilsulfato de aluminio.

De los sistemas de adsorción química investigados, la dependencia de la temperatura con la adsorción de sales de ácidos grasos sobre las superficies minerales ha sido investigada en profundidad. Falconer (1949) utilizó una elevada temperatura en la etapa de acondicionamiento para la flotación de minerales no metálicos con ácidos grasos. En concreto, en este estudio se trabajó a temperaturas en torno a los 60°C en la etapa de acondicionamiento.

Cook y Last (1950) llevaron a cabo una interesante investigación sobre el efecto de la temperatura en la flotación de fluorita utilizando ácido oleico como colector. La *Figura 12* presenta sus resultados para la flotación de fluorita. Por debajo de 40°C la recuperación de fluorita es muy baja, pero aumentando la temperatura la recuperación también aumenta hasta valores cercanos a 95% para una temperatura de 70°C o mayor. Esto se explica debido a que el ácido oleico se adsorbe físicamente a temperatura ambiente y la adsorción química no se empieza a producir hasta valores cercanos a 45°C. Debido a una mayor energía de activación, el aumento de la temperatura hace que

la velocidad de reacción de la adsorción química se desarrolle de forma más rápida durante el período de acondicionamiento

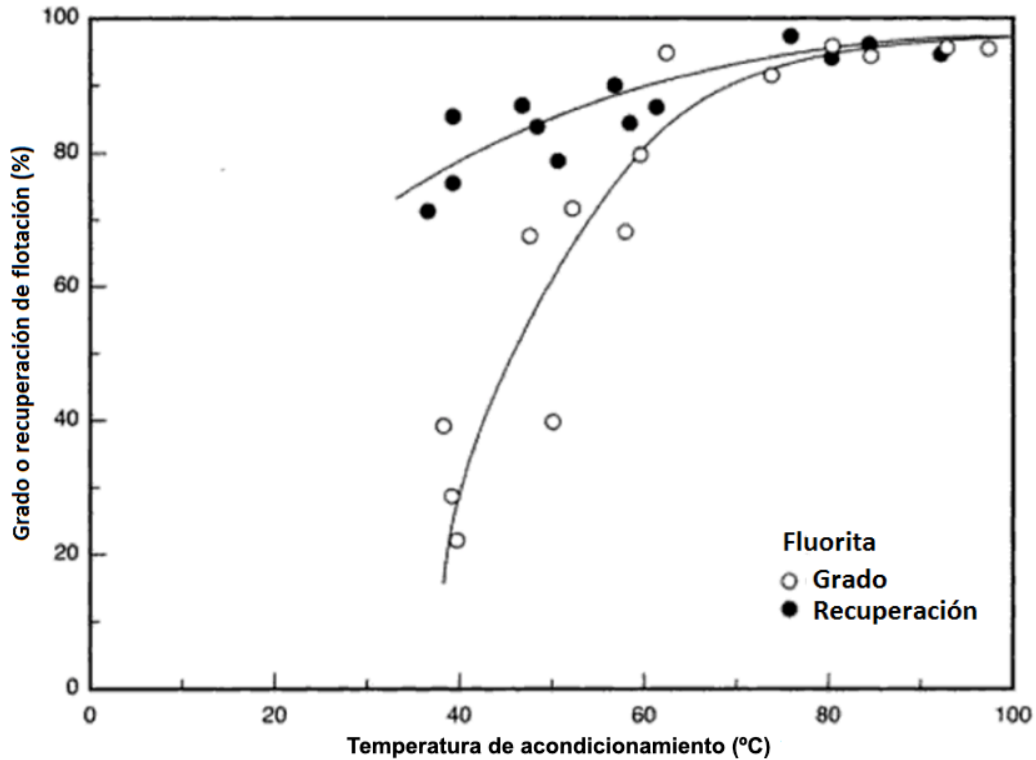


Figura 12: Efecto de la temperatura de acondicionamiento sobre la recuperación y grado del concentrado en la flotación de fluorita (Modificado de Cook y Last, 1950)

Llevando a cabo la etapa de acondicionamiento a elevadas temperaturas se realiza el paso del proceso de adsorción física hacia la adsorción química, tal y como se muestra en la *Figura 13*. El cambio de un tipo de adsorción a otro se lleva a cabo para valores de temperatura de 40°C en adelante (Cook y Last, 1950).

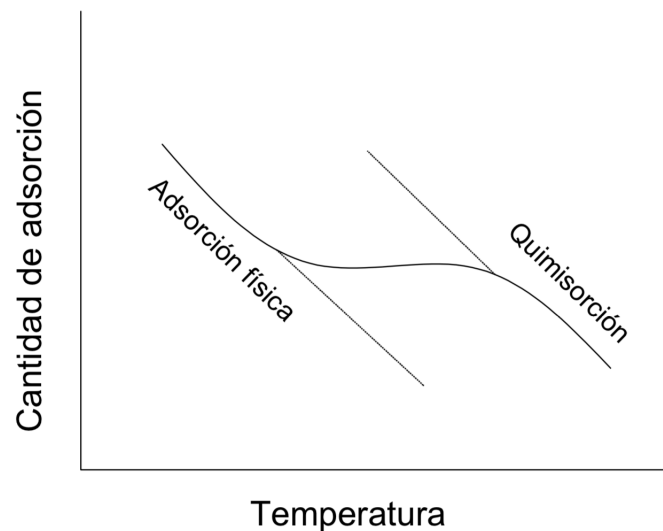


Figura 13: Representación de las curvas de adsorción en función de la temperatura, mostrando el paso de la adsorción física a la quimisorción (Modificado de Cook y Last, 1950).

### 3.4.3. Densidad de la pulpa

La densidad de la pulpa es una variable de proceso que se puede manipular fácilmente en un circuito de flotación mediante la adición de agua. Sin embargo, lo más normal es establecer un valor constante para esta variable sin tener en cuenta que efecto tiene sobre el proceso de flotación. Este hecho se debe en gran parte a la falta de herramientas que se podrían utilizar para estudiar esta variable.

La mayoría de los simuladores de flotación comerciales (e.g. JKSimFloat) se basan en modelos que suponen que la constante de velocidad de flotación ( $k$ ) es independiente de la densidad de la pulpa  $y$ , por lo tanto, un cambio de esta variable solo afecta a la recuperación del proceso ( $R$ ) por su efecto en el tiempo de residencia de las partículas. Una menor densidad de pulpa en la alimentación significa que más cantidad de agua se asocia a una masa de sólidos, lo que da como resultado mayores caudales volumétricos ( $Q_{pulp}$ ) y, por lo tanto, menores tiempos de residencia ( $\partial$ ) de las partículas para un volumen de celda dado ( $V_r$ ), lo que se traduce en una menor recuperación del proceso de flotación [8].

$$R = \frac{k \partial}{1+k \partial} \quad [8]$$

Siendo  $\partial$

$$\partial = \frac{V_{cell}}{Q_{pulp}} \quad [9]$$

En literatura se encuentran algunos estudios particulares sobre cómo afecta esta variable sobre la flotación de algunos minerales en concreto (Frew, 1982; Lins y Adamian, 1993; S. P. Mehrotra y Kapur, 1974). Frew, 1982 presentó resultados del efecto de la densidad de pulpa en la flotación de zinc. Este estudio muestra como la constante de velocidad de flotación se vio afectada de manera significativa por la relación de sólidos en el medio líquido (densidad de pulpa) en la etapa de relave. De esta forma se obtuvieron valores más altos para la constante de velocidad a menor concentración de sólidos. El comportamiento de la constante de velocidad de flotación describe una función exponencial. Los resultados también muestran que las partículas gruesas (diámetro  $>208 \mu\text{m}$ ) fueron las más afectadas por la densidad de pulpa.

Estudios con la misma tendencia también demostraron un efecto positivo en la constante de velocidad de flotación al operar con una densidad de pulpa menor (Lins y Adamian, 1993; S.P. Mehrotra y Kapur, 1974). Sin embargo, al operar con una mayor cantidad de agua se reduce la recuperación y se aumentan los costes de tratamientos posteriores como el secado.

### 3.4.4. Granulometría y agitación

La liberación de los minerales presentes en la alimentación se consigue llevando a cabo una molienda que permita obtener partículas de pequeño tamaño. Este hecho hace pensar que cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula, mayor será la liberación de minerales y, en consecuencia, el rendimiento del proceso de flotación será mayor. Sin embargo, al centrarse únicamente en lograr la liberación de los minerales de interés, se están ignorando dos factores muy importantes: el coste económico del proceso de molienda y la recuperación de los minerales de interés. Los tamaños de partícula son

normalmente inferiores a 100  $\mu\text{m}$  para la mayoría de minerales, sin embargo, en determinadas ocasiones tamaños inferiores a 10  $\mu\text{m}$  pueden ser requeridos (Nihill et al., 1998).

La fuerte dependencia del tamaño de partícula y la recuperación por flotación (Trahar, 1981) generalmente, para la mayoría de minerales, toma la forma de la *Figura 14*.

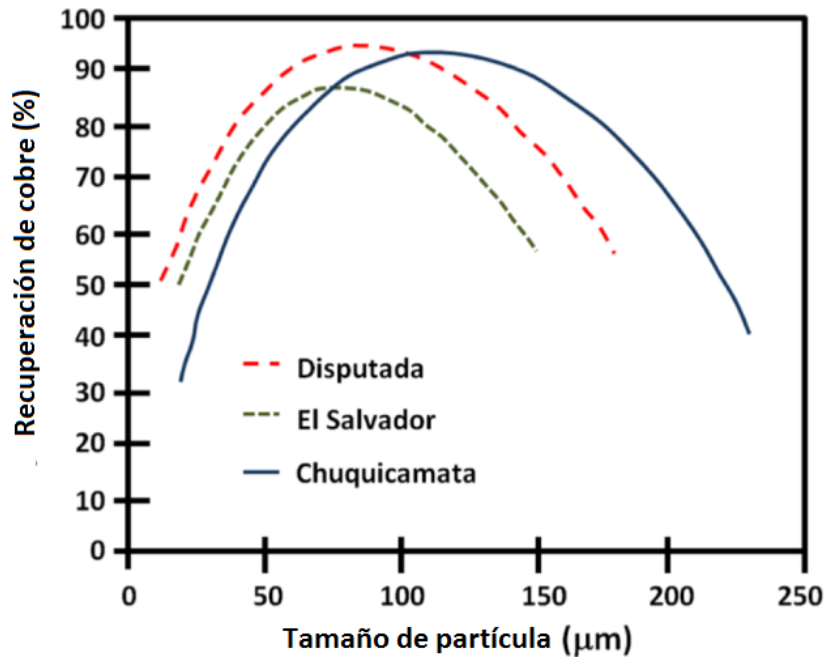


Figura 14: Influencia del tamaño de partícula en la recuperación de cobre (Modificado de Bulatovic, 2014)

El tamaño de partícula óptimo para la separación por flotación es específico para el tipo de mineral y el equipo de flotación utilizado (Bazin et al., 1994; McIvor y Finch, 1991).

Las partículas finas tienen una masa casi despreciable, y en consecuencia presentarán una energía cinética pequeña cuando se acerquen a la burbuja. La delgada película líquida que hay entre la burbuja y la partícula presenta una resistencia que debe ser superada por la energía cinética de la partícula (Staszczuk y Biliński, 1993; Yoon y Mao, 1996) para asegurar la adherencia. Una vez que se ha producido la unión partícula-burbuja, la des-adherencia es poco frecuente para partículas muy pequeñas porque las fuerzas de corte hidrodinámico tienen un impacto muy bajo sobre las partículas de baja masa (Duan et al., 2003). Para las partículas muy finas, la probabilidad de recolección se rige por la probabilidad de adherencia, que en este caso es muy baja. Un aumento en la agitación de la celda introduce velocidades cinéticas más altas (Amini et al., 2017), ayudando a la probabilidad de adherencia.

Las partículas gruesas sufren el efecto contrario visto para las partículas finas. Las partículas gruesas presentan una mayor masa y en consecuencia una mayor energía cinética. Gracias a este aumento en energía cinética, estas partículas superan fácilmente la barrera líquida que recubre a la burbuja y quedan adheridas a ella. Sin embargo, su

elevada masa hace que el corte hidrodinámico sobre ellas sea mayor y provoque un aumento en la probabilidad de des-adherencia (Pyke, 2004; Pyke et al., 2003).

### **3.5. Equipos de flotación**

Los principios en los que se basa el proceso de flotación de minerales son los mismos para todos los equipos de flotación, sin embargo, hay diferencias en el diseño de los equipos en función de restricciones operativas y requisitos para un determinado mineral. Actualmente se utilizan dos tipos principales de equipos de flotación, las celdas de flotación mecánicas y las columnas de flotación. Las celdas de flotación mecánicas se han venido utilizando desde principios del siglo XX, sin embargo, las columnas de flotación se empezaron a utilizar a finales de la década de los 80.

#### **3.5.1. Celda de flotación mecánica**

La celda de flotación mecánica convencional se ha utilizado como equipo de flotación durante más de un siglo. Consiste en una celda cuadrada o cilíndrica con un agitador mecánico. Las celdas de flotación se caracterizan por su relación relativamente baja de longitud-diámetro (L/D). En presencia de un medio acuoso en el cual se ha sumergido el mineral, las celdas mecánicas emplean un rotor y un estator para la agitación y la generación de burbujas al arrastrar el aire hacia un eje hueco.

El agitador mezcla el mineral en el medio acuoso dentro de la celda como se muestra en la *Figura 15*. Su acción de cizallamiento dispersa el aire entrante en finas burbujas mientras mantiene las partículas en suspensión. La superficie del mineral de interés se vuelve hidrófoba mediante la adición de reactivos y las partículas del mineral de interés se adhieren a las burbujas.

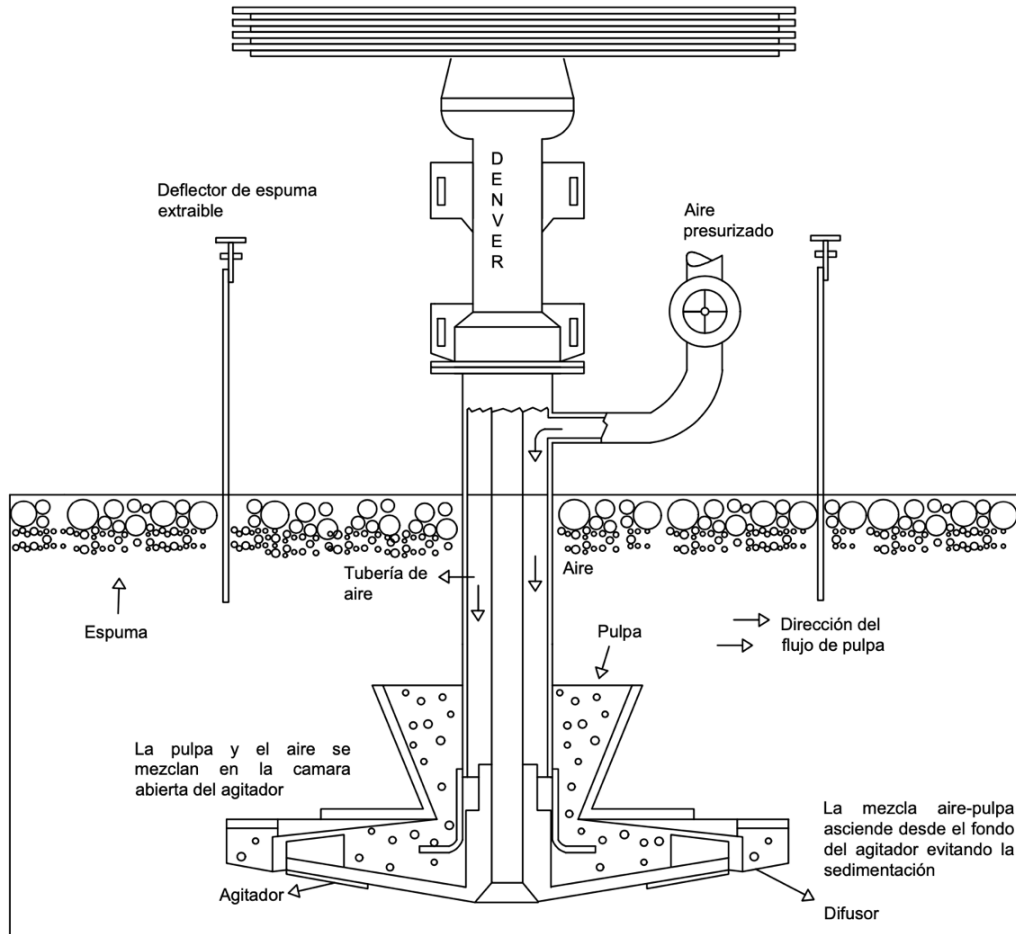


Figura 15: Esquema del equipo de flotación Denver D-R (Modificado de Wills y Napier-munn, 2006)

El principio operacional de las celdas de flotación no ha cambiado significativamente desde 1912 (Lynch et al., 2007a), aunque se han mejorado ciertos aspectos. Una de las tendencias más destacadas en la flotación con celdas mecánicas en los últimos años fue el aumento en el tamaño de las celdas. En la década de 1960, las celdas tenían típicamente  $5,7 \text{ m}^3$  y en la década de 1980 aumentaron a  $20 \text{ m}^3$  (Wills y Napier-Munn, 2005). El volumen de las celdas de flotación ha aumentado diez veces en los últimos 20 años y cien veces desde la década de 1940 (Rubinstein, 2019). Actualmente, celdas de hasta  $250 \text{ m}^3$  están operativas en ciertas plantas (Yianatos et al., 2006). Una de las razones de este cambio ha sido que se ha optado por usar menos celdas con una gran capacidad en lugar de muchas celdas con poca capacidad. La utilización de un menor número de celdas, pero de mayor tamaño hace que se reduzca las necesidades de espacio, se simplifiquen los sistemas de control y el consumo energético sea menor (Rubinstein, 2019).

Las limitaciones de las celdas de flotación se han hecho evidentes. Diversos estudios han demostrado que las celdas mecánicas eran inefectivas cuando se trataba de partículas finas o ganga silíceas (Leistner et al., 2017). Las partículas finas tienen una baja probabilidad de colisión con las burbujas de aire y son más propensas a sufrir arrastre.

### 3.5.2. Columnas de flotación

Las columnas de flotación, por otro lado, proporcionan un entorno de colisión partícula-burbuja bastante eficiente además de una capa de espuma mucho más grande. Su diseño se basa en una alta relación longitud-diámetro.

La flotación de minerales en columna supuso un gran avance en la concentración de minerales (Kawatra, 2020). Lynch et al., 2007 denominaron a las columnas de flotación como celdas neumáticas, diferenciándose de las celdas mecánicas principalmente en la introducción de aire a través de un difusor o rociador en lugar de usar un impulsor. La *Figura 16* muestra una columna de flotación típica.

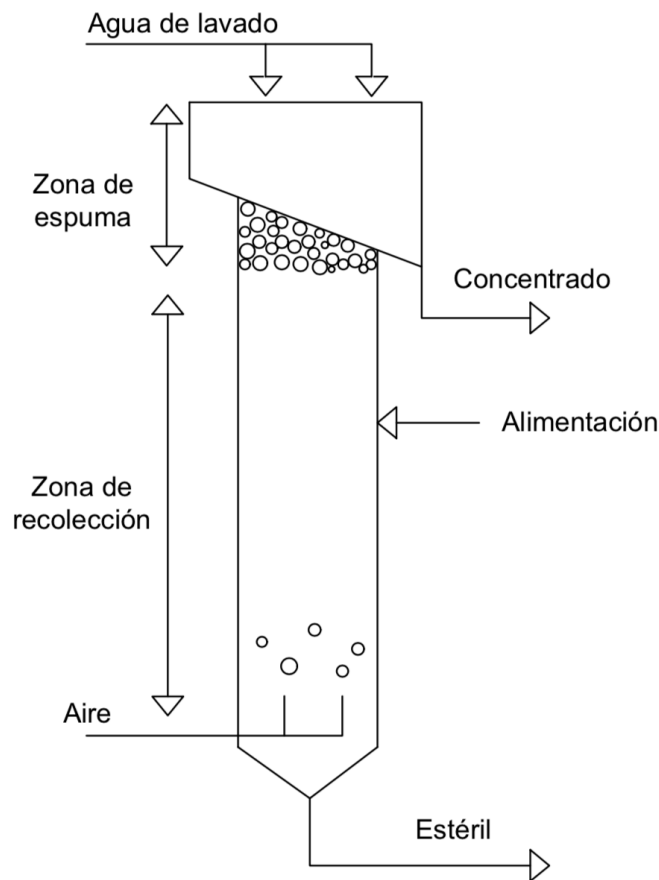


Figura 16: Esquema de una columna típica de flotación

Finch y Dobby, 1990 sugirieron que la localización de la alimentación en la columna de flotación debía situarse a un tercio de su altura medido desde la parte superior de la columna. Las columnas se diseñaron inicialmente para operar a contracorriente (Miller y Parekh, 1996). Esto implica que la alimentación a la entrada en la columna, entra en contacto con las burbujas ascendentes generadas en la parte inferior de la misma. Las partículas hidrofóbicas que se adhieren a las burbujas forman agregados partículas-burbujas que ascienden a la superficie (Aktas et al., 2008).

La columna de flotación se puede dividir en dos zonas, la zona de recolección y la zona de espuma, tal y como se indica en la *Figura 16*. Las burbujas dispersas en la zona



de recolección actúan sobre la superficie de las partículas hidrofóbicas. Las burbujas ascienden cargadas de partículas hacia la superficie formando una capa de espuma. El mineral que no es adherido a las burbujas sale de la columna por la parte inferior (Lynch et al., 2007b).

El sistema de generación de burbujas es una de las particularidades de las columnas de flotación. El lavado de la espuma es otra de las particularidades a tener en cuenta en las columnas de flotación. La espuma se lava con una ligera lluvia con el objetivo de eliminar las partículas de ganga que se han acumulado en la espuma por arrastre y, por consiguiente, aumentar el grado del concentrado (Kawatra, 2020).

La columna de flotación convencional, conocida como la columna canadiense, fue patentada a principios de la década de 1960 por Boutin y Tremblay (Kawatra, 2020). Utilizaba un sistema de rociador interno que consistía en tuberías perforadas a través de las cuales se pasaba una mezcla de espuma, agua y aire.

Durante la siguiente mitad de siglo, el uso de las columnas de flotación se expandió para tratar una gran variedad de tipos de minerales. Las columnas se han venido utilizando tanto para etapas de desbaste, como para etapas de agotamiento y también para etapas de relave (Lynch et al., 2007b). Han ido surgiendo muchos diseños diferentes, como la columna empaquetada (Finch, 1995) con el objetivo de reducir la mezcla en la columna. Sin embargo, las columnas empaquetadas no mostraron ninguna ventaja en el rendimiento de operación a escala e laboratorio (Finch, 1995). Otro diseño fue equipar a las columnas con bandejas que aumentan la longitud de la trayectoria de la burbuja de aire y por tanto la probabilidad de colisión con una partícula (Flint y Burstein, 2000) (*Figura 17*).

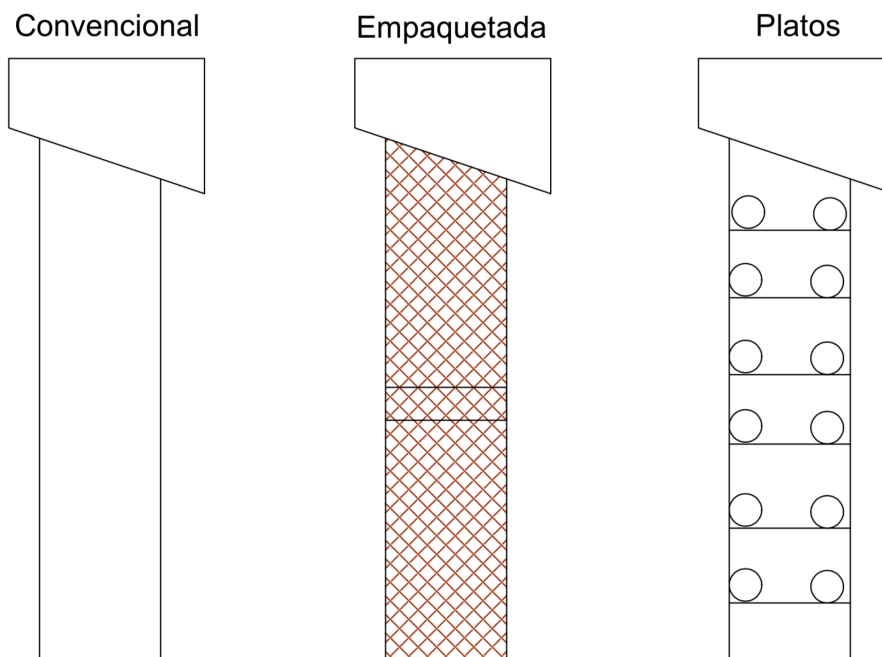


Figura 17: Comparación de los tres tipos de columnas de flotación

Algunos diseños se alejaron de la columna convencional, como fue la columna

*Jamenson* representada en la *Figura 18b*. La columna estaba dividida en dos secciones. La primera sección consistía en un tubo de diámetro bastante más pequeño que el de la columna donde se mezcla el aire con la pulpa en la misma dirección (co-corriente). El diámetro de esta primera sección tiene un diámetro tal que funciona haciendo efecto Venturi para conseguir burbujas de pequeño tamaño. La segunda sección permite la separación de fases, fase líquida y espuma. En este tipo de columnas también se utilizó el lavado de la espuma (Finch, 1995).

La columna canadiense (*Figura 18a*) todavía se utiliza en multitud de plantas de concentración, aunque la forma de dispersión de burbujas varía considerablemente de unas a otras (Aktas et al., 2008).

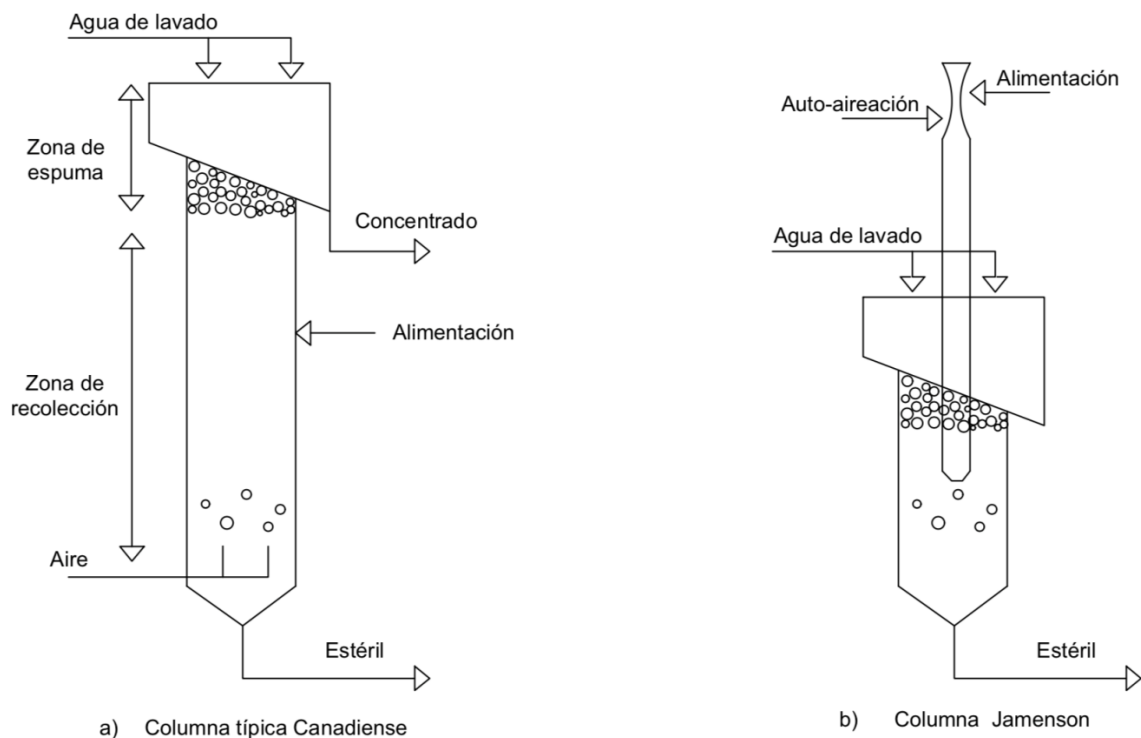


Figura 18: Esquema de una columna canadiense (a) frente a una columna Jamenson (b) (Modificado de Finch, 1995)

Aktas et al., 2008 consideraron que la columna de flotación presentaba una serie de ventajas en comparación con la celda mecánica. Los autores mencionan que la columna puede lograr un mayor grado en el concentrado sin sacrificar a la recuperación, en otras palabras, una mejor separación de especies minerales. Otro aspecto importante es que la columna de flotación requiere un menor capital de inversión y presenta unos costes de operación más bajos que la celda mecánica.

Por otro lado, Jena et al., (2008) agregaron que la columna de flotación reduce el número de etapas de operación necesarias para la separación de especies minerales y además se pueden tratar minerales con un tamaño de partícula más fino que en las celdas mecánicas. Los autores también demostraron que la dosis de colector era

significativamente más baja en las columnas de flotación que en las celdas para determinados minerales.

Finch (1995) identificó una serie de aspectos que limitan el uso de columnas de flotación, como son la mezcla axial del aire y la pulpa en la columna y la obstrucción de los *spargers* (rociadores de burbujas finas). Además, las columnas de flotación requieren de un sistema de control más complejo que las celdas mecánicas. Por último, como aspecto negativo, Jena et al., (2008) mencionan que las columnas requieren una mayor cantidad de agua que las celdas mecánicas.

### 3.5.2.1. Tubo de Hallimond

El tubo de Hallimond original (Hallimond, 1944) y sus diversas modificaciones (Dobias, 1983; Fuerstenau et al., 1957; Siwek et al., 1981) se han utilizado con frecuencia para investigaciones de flotación a pequeña escala. La flotación en el tubo de Hallimond suele ir acompañada de otros procesos no deseados, que incluyen la agregación de partículas y el arrastre mecánico de partículas de reducido tamaño con las burbujas. La interferencia de estos procesos hace que la precisión de la flotación en este equipo no sea muy alta, sin embargo, el uso de agua de lavado permite una corregir estas limitaciones.

El tubo de Hallimond es una de las máquinas de flotación de laboratorio más utilizadas debido a su simplicidad y a la similitud operacional con la columna de flotación industrial. En la Figura 19 se muestra el proceso de flotación llevado a cabo en un tubo típico de Hallimond. La parte inferior de la celda consiste en una cámara de vidrio con una placa semipermeable que permita la entrada de aire, pero no la de líquido. El aire asciende a través de la pulpa, colectando el mineral de interés y arrastrando mecánicamente mena. La capa de espuma formada es rociada con agua de lavado para devolver a la pulpa el mineral no deseado que ha sufrido arrastre mecánico.

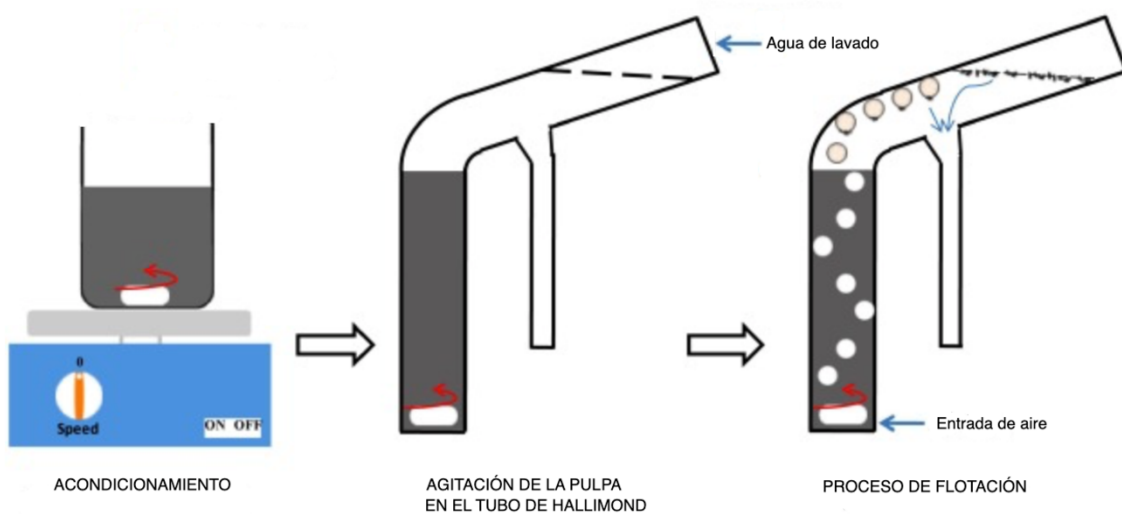


Figura 19: Proceso de flotación llevado a cabo en un tubo de Hallimond

### 3.6. Circuitos de flotación

La separación completa de los minerales de interés de la ganga en una sola etapa es rara vez posible (Mehrotra y Kapur, 1974). Por lo tanto, los equipos de flotación se conectan en serie como un banco de celdas o columnas para mejorar la eficacia del proceso de flotación, es decir, la recuperación final y el grado. Cada banco, que suele ser una sola celda o columna de flotación, se distingue por su propósito general, denominándose:

- **Desbaste:** Es el primer banco de celdas o columnas. Su objetivo principal es conseguir la máxima recuperación del mineral de interés, dejando a un lado el grado.
- **Agotamiento:** Este banco de celdas o columnas trata el estéril generado en la etapa de desbaste. Tiene como objetivo recuperar el mineral de interés que se ha ido en el estéril del banco de desbaste. Igualmente, este banco de celdas se centra en la recuperación del mineral de interés sin atender al grado.
- **Relave:** Es el banco de celdas o columnas que limpia los concentrados del banco de desbaste para reducir la concentración de ganga en el producto final. El objetivo del relave es conseguir el mayor grado posible, sin preocuparse de la recuperación. Los estériles generados en esta etapa son devueltos al banco de desbaste.

Un circuito de flotación consiste en la interconexión de bancos de desbaste, relave y agotamiento. El diseño y la disposición de las celdas o columnas de flotación individuales dentro de los bancos y la disposición de enlaces entre bancos determinan el rendimiento global del proceso de flotación.

Los diseños de circuitos de flotación industrial han sido diseñados en su mayoría en base a relaciones empíricas, mientras que la configuración y optimización de la planta se basa en la experiencia (Mehrotra, 1988).

Como un circuito de flotación consta de más de una celda o columna, las posibles formas de colocar las celdas aumentan con el tamaño del circuito. La *Figura 20* muestra todos los diseños posibles para un circuito de 4 celdas o columnas. Con un mecanismo de búsqueda adecuado, se pueden encontrar diseños que satisfagan las limitaciones técnicas y económicas.

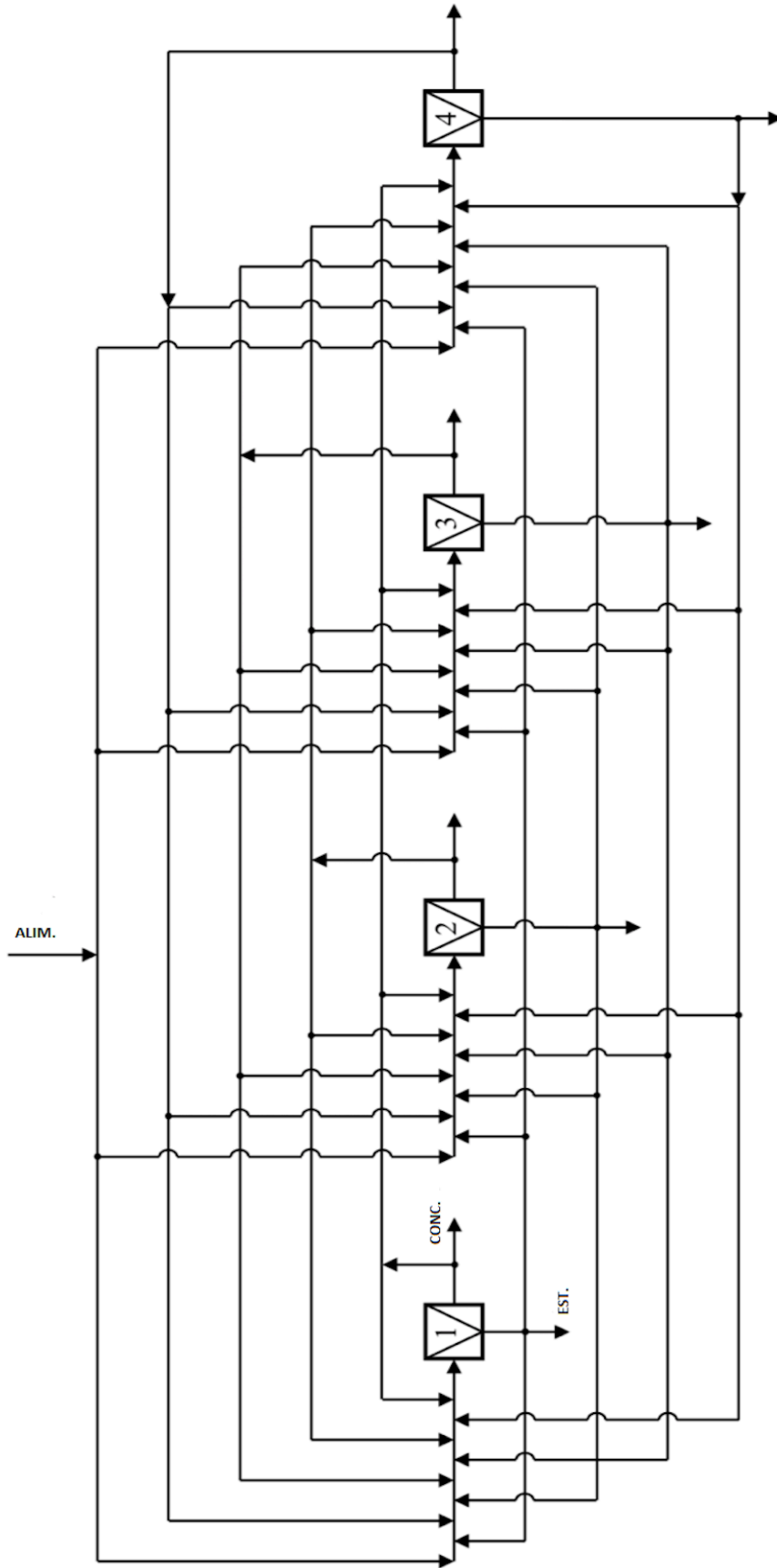


Figura 20: Diagrama de todas las configuraciones posibles para un proceso de 4 equipos de flotación (Modificado de Guria et al., 2006).



# BIBLIOGRAFÍA





## **BIBLIOGRAFIA**

- Acharya, H., Vembanur, S., Jamadagni, S.N., Garde, S., 2010. Mapping hydrophobicity at the nanoscale: Applications to heterogeneous surfaces and proteins. *Faraday Discussions* 146, 353. <https://doi.org/10.1039/b927019a>
- Ackerman, P.K., Harris, G.H., Klimpel, R.R., Aplan, F.F., 1987. Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, III. Effect of xanthate chain length and branching. *International Journal of Mineral Processing* 21, 141–156. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(87\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90011-1)
- Aktas, Z., Cilliers, J.J., Banford, A.W., 2008. Dynamic froth stability: Particle size, airflow rate and conditioning time effects. *International Journal of Mineral Processing* 87, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.02.001>
- Alexander, D.J., Wigley, P., 2003. Flotation circuit analysis at WMC Ltd Olympic Dam Operation, in: 8th Mill Operators' Conference.
- Amini, E., Bradshaw, D.J., Xie, W., 2017. Influence of flotation cell hydrodynamics on the flotation kinetics and scale up, Part 2: Introducing turbulence parameters to improve predictions. *Minerals Engineering* 100, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.001>
- Amor, C., Navarro, R., 2016. Minería del flúor en Sierra de Lújar. *Rocas y Minerales* 46–58.
- Bazin, C., Grant, R., Cooper, M., Tessier, R., 1994. A method to predict metallurgical performances as a function of fineness of grind. *Minerals Engineering* 7, 1243–1251. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90115-5)
- Bozkurt, V., 1999. Effect of depressants on xanthate adsorption on pentlandite and pyrrhotite: single vs mixed minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly* 38, 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0008-4433\(99\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0008-4433(99)00004-X)
- Bradshaw, D.J., O'Connor, C.T., 1994. The flotation of pyrite using mixtures of dithiocarbamates and other thiol collectors. *Minerals Engineering* 7, 681–690. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90099-X](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90099-X)
- Bulatovic, S.M., 2015. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17332-4>
- Bulatovic, S.M., 2014. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17332-4>
- Cai, H., 2016. Evaluation of fluorite resources and suggestions for industrial development, in: Proceedings of the 4th Academic Conference of Geology Resource Management and Sustainable Development. pp. 575–579.

- Chen, W., Chen, Y., Bu, X., Long, T., Zhang, G., Chen, F., Liu, R., Jia, K., Song, Y., 2019. Rheological investigations on the hetero-coagulation between the fine fluorite and quartz under fluorite flotation-related conditions. *Powder Technology* 354, 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.06.019>
- Cohen, A., 2017. Peñarroya en Sierra de Lújar (segunda mitad del siglo XX): una gran empresa en un territorio histórico de pequeña minería. *Revista de Historia Industrial*.
- Coleman, R.G., Urtubia, H.E., Alexander, D.I., 2006. A comparison of BHP-Billiton's Minera Escondida Flotation concentrators. 38th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors.
- Cook, M.A., Last, A.W., 1950. Fluorite Flotation II. Utah Engineering Experiment Station, University of Utah.
- Crozier, R.D., Klimpel, R.R., 1989. Frothers: Plant Practice. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 5, 257–279. <https://doi.org/10.1080/08827508908952652>
- Dai, Z., Bradshaw, D.J., Harris, P., 2001. Collector-frother interactions in chalcocite flotation. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum 4th UBC-Mc*, 181–200.
- Dobby, G.S., Finch, J.A., 1987. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. *International Journal of Mineral Processing* 21, 241–260. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(87\)90057-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90057-3)
- Dobias, B., 1983. New modified Hallimond tube for study of flotation of minerals from kinetic data. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 92, 164–166.
- Du Plessis, R., 2003. The thiocarbonate flotation chemistry of auriferous pyrite. PhD Thesis: Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah.
- Duan, J., Fornasiero, D., Ralston, J., 2003. Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite particles in an ore. *International Journal of Mineral Processing* 72, 227–237. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00101-7)
- European Commission (EC), 2017. Study on the review of the list of Critical Raw Materials. Luxembourg.
- Falconer, S.A., 1949. Pretreatment of mineral surfaces for froth flotation. *Trans. AIME* 184–247.
- Feathers, J.K., 2000. An introduction to optical dating. *Geoarchaeology* 15, 81. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6548\(200001\)15:1<81::AID-GEA5>3.3.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6548(200001)15:1<81::AID-GEA5>3.3.CO;2-Y)

- Finch, J., 1995. Column flotation: A selected review— part IV: Novel flotation devices. *Minerals Engineering* 8, 587–602. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00023-J](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00023-J)
- Flint, I.M., Burstein, M.A., 2000. FLOTATION | Froth Processes and the Design of Column Flotation Cells, in: *Encyclopedia of Separation Science*. Elsevier, pp. 1521–1527. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/01951-7>
- Foucaud, Y., Filippova, I.V., Filippov, L.O., 2019. Investigation of the depressants involved in the selective flotation of scheelite from apatite, fluorite, and calcium silicates: Focus on the sodium silicate/sodium carbonate system. *Powder Technology* 352, 501–512. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.04.071>
- Frew, J.A., 1982. Variation of flotation rate coefficients in zinc cleaning circuits. *International Journal of Mineral Processing* 9, 173–189. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(82\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(82)90026-6)
- Fuerstenau, D.W., Metzger, P.H., Seele, G.D., 1957. How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. *Engineering and Mining* 158, 93–95.
- Fuerstenau, D.W., Pradip, 2005. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science* 114–115, 9–26. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006>
- Gaudin, A.M., 1939. *Principles of mineral dressing*. New York: McGraw-Hill.
- Gomez Portero, P., 1986. Descripción del proceso desarrollado por SMMP-España, S.A. para el tratamiento mineralúrgico de mineral de fluorita. Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarrolla - Informe interno 1–71.
- Guria, C., Varma, M., Mehrotra, S.P., Gupta, S.K., 2006. Simultaneous optimization of the performance of flotation circuits and their simplification using the jumping gene adaptations of genetic algorithm-II: More complex problems. *International Journal of Mineral Processing* 79, 149–166. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.01.008>
- Hallimond, A.F., 1944. Laboratory apparatus for flotation test. *Mineralogical Magazine* 70, 87–91.
- Hanumantha Rao, K., Forssberg, K.S.E., 1997. Mixed collector systems in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 51, 67–79. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00039-2)
- Harbort, G., Clarke, D., 2017. Fluctuations in the popularity and usage of flotation columns – An overview. *Minerals Engineering* 100, 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.025>
- Hetherington, L., Bloodworth, A., 2010. Industrial minerals production in Europe : current situation and future trends. *Statistics*.

- Jameson, G.J., Nam, S., Moo Young, M., 1977. PHYSICAL FACTORS AFFECTING RECOVERY RATES IN FLOTATION. *Miner Sci Eng.*
- Jena, M.S., Biswal, S.K., Das, S.P., Reddy, P.S.R., 2008. Comparative study of the performance of conventional and column flotation when treating coking coal fines. *Fuel Processing Technology* 89, 1409–1415. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.012>
- Jones, L.L., Zeile, J. V., 2001. Teaching Chemistry in the New Century: General Chemistry. *Journal of Chemical Education* 78, 1170. <https://doi.org/10.1021/ed078p1170>
- Jordens, A., Sheridan, R.S., Rowson, N.A., Waters, K.E., 2014. Processing a rare earth mineral deposit using gravity and magnetic separation. *Minerals Engineering* 62, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.09.011>
- Kawatra, S.K., 2020. Column Flotation, in: *Advanced Coal Preparation and Beyond*. CRC Press, pp. 193–240. <https://doi.org/10.1201/9780429288326-8>
- Kawatra, S.K., 2002. *Froth Flotation-Fundamental Principles*. Research, Michigan Technical University.
- Kelebek, S., Wells, P.F., Fekete, S.O., 1996. Differential Flotation of Chalcopyrite, Pentlandite and Pyrrhotite in Ni–Cu Sulphide Ores. *Canadian Metallurgical Quarterly* 35, 329–336. <https://doi.org/10.1179/cmq.1996.35.4.329>
- Khan, A., Kelebek, S., 2004. Electrochemical Aspects of Pyrrhotite and Pentlandite in Relation to their Flotation with Xanthate. Part-I: Cyclic Voltammetry and Rest Potential Measurements. *Journal of Applied Electrochemistry* 34, 849–856. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000035606.47544.55>
- Klimpel, R.R., 1984. Principles of flotation. *International Journal of Mineral Processing* 12, 323–324. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(84\)90042-5](https://doi.org/10.1016/0301-7516(84)90042-5)
- Laskowski, J.S., 1993. Frothers and Flotation Froth. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 12, 61–89. <https://doi.org/10.1080/08827509308935253>
- Leistner, T., Peuker, U.A., Rudolph, M., 2017. How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation. *Minerals Engineering* 109, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.005>
- Leja, J., 1989. Interactions Among Surfactants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 5, 1–24. <https://doi.org/10.1080/08827508908952642>
- Lins, F.F., Adamian, R., 1993. The influence of some physical variables on gold flotation. *Minerals Engineering* 6, 267–277. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90035-L](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90035-L)
- Liu, Q., Peng, Y., 1999. The development of a composite collector for the flotation of rutile. *Minerals Engineering* 12, 1419–1430. <https://doi.org/10.1016/S0892->

6875(99)00131-4

- Lynch, A., Watt, J., Fich, J., Harbort, G., 2007b. History of flotation technology. Froth flotation : a century of innovation 119, 247–248.
- Mackay, I., Videla, A.R., Brito-Parada, P.R., 2020. The link between particle size and froth stability - Implications for reprocessing of flotation tailings. Journal of Cleaner Production 242, 118436. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118436>
- Martín-Ramos, J.D., 2004. A Software Package for Powder X-Ray Diffraction Analysis. D.L.GR-1001/04, Granada 1–105.
- McIvor, R.E., Finch, J.A., 1991. A guide to interfacing of plant grinding and flotation operations. Minerals Engineering 4, 9–23. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(91\)90114-B](https://doi.org/10.1016/0892-6875(91)90114-B)
- Mehrotra, S.P., 1988. Design of optimal flotation circuits — a review. Mining, Metallurgy & Exploration 5, 142–152. <https://doi.org/10.1007/BF03402503>
- Mehrotra, S. P., Kapur, P.C., 1974. Optimal-Suboptimal Synthesis and Design of Flotation Circuits. Separation Science 9, 167–184. <https://doi.org/10.1080/00372367408057055>
- Mehrotra, S.P., Kapur, P.C., 1974. The effects of aeration rate, particle size and pulp density on the flotation rate distributions. Powder Technology 9, 213–219. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(74\)80044-6](https://doi.org/10.1016/0032-5910(74)80044-6)
- Miller, J.D., Parekh, B. k., 1996. Advances in flotation. Mining Metallurgy and Exploration.
- Mular, A.L., Hable, D.N., 2002. Mineral Processing Plant Design, Practice and Control: Proceedings. Sme 1–2, 2422.
- Nagaraj, D.R., 2018. The Chemistry and Application of Chelating or Complexing Agents in Minerals Separations, in: Reagents in Mineral Technology. Routledge, pp. 257–334. <https://doi.org/10.1201/9780203741214-9>
- Napier-Munn, T., 2005. Preface to 7th Edition, in: Wills' Mineral Processing Technology. Elsevier, p. ix. <https://doi.org/10.1016/B978-075064450-1/50000-X>
- Neethling, S.J., Cilliers, J.J., 2008. Predicting air recovery in flotation cells. Minerals Engineering 21, 937–943. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.03.011>
- Nelson, M.G., Smit, J.T., 2005. Early development of the theory of froth flotation, in: Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series.
- Nesset, J.A., 2011. Modeling the Sauter Mean bubble diameter in mechanical, forced-air flotation machines. PhD Thesis: Department of Mining and Materials Engineering, McGill University.

- Nguyen, A. V., Phan, C.M., Evans, G.M., 2006. Effect of the bubble size on the dynamic adsorption of frothers and collectors in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 79, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.007>
- Nihill, D.N., Stewart, C.M., Bowen, P., Australasian Inst, M.I.N., Met, Australasian Inst, M.I.N., Met, 1998. The McArthur River Mine - The first years of operation, Ausimm'98: The Mining Cycle.
- O'Connor, C.T., Van Zyl, A., 1985. SEPARATION OF KEROGEN FROM PYROPHYLLITE BY FLOTATION. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*.
- Ovejero, G., Tona, F., Marín, J., Gutiérrez, A., Jacquin, J., Servajean, G., Zubiaur, J., 1982. Las mineralizaciones estratiformes F2Ca-Pb en las dolomías triásicas de Sierra de Lújar, Granada (Cordilleras Béticas, España). *Boletín Geológico y Minero de España* 93, 475–495.
- Peleka, E.N., Gallios, G.P., Matis, K.A., 2018. A perspective on flotation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 93, 615–623. <https://doi.org/10.1002/jctb.5486>
- Pugh, R.J., 1986. The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite. *Colloids and Surfaces* 18, 19–41. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(86\)80191-3](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80191-3)
- Pyke, B., 2004. Bubble-particle capture in turbulent flotation systems. PhD Thesis: Ian Wark Research Institute, University of South Australia.
- Pyke, B., Fornasiero, D., Ralston, J., 2003. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 265, 141–151. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00345-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00345-X)
- Ralston, J., Fornasiero, D., Grano, S., Duan, J., Akroyd, T., 2007. Reducing uncertainty in mineral flotation—flotation rate constant prediction for particles in an operating plant ore. *International Journal of Mineral Processing* 84, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.08.010>
- Rietveld, H.M., 2014. The Rietveld method. *Physica Scripta* 89, 098002. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>
- Rubinstein, Y., 2019. Column flotation: Theory and practice, in: IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress.
- Şahbaz, O., Uçar, A., Öteyaka, B., Taş, O.Ö., Özdemir, O., 2017. Separation of colemanite from tailings using the pilot scale flotation column. *Powder Technology* 309, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.077>
- Sangster, D.F., 1996. Carbonate-hosted lead-zinc deposits. *Society of Economic Geologists Inc Littleton*, 664 pp.

- Schuhmann, R., 1942. Flotation kinetics I - Methods for steady state study of flotation problems. *Journal of Physical Chemistry* 46(8), 891–902.
- Shackleton, N., Malysiak, V., O'Connor, C., 2003. The use of amine complexes in managing inadvertent activation of pyroxene in a pentlandite-pyroxene flotation system. *Minerals Engineering* 16, 849–856. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00215-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00215-2)
- Siwek, B., Zembala, M., Pomianowski, A., 1981. A method for determination of fine-particle flotability. *International Journal of Mineral Processing*. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(81\)90009-0](https://doi.org/10.1016/0301-7516(81)90009-0)
- Somasundaran, P., 1986. *Advances in mineral processing: A half-century of progress in application of theory to practice*.
- Somasundaran, P., Fuerstenau, D.W., 1972. Heat and entropy of adsorption and association of long-chain surfactants at the alumina-aqueous solution interface. *Trans Soc Min Eng AIME*.
- St.Ślęczka, A., 1987. Effects of an ultrasonic field on the flotation selectivity of barite from a barite-fluorite-quartz ore. *International Journal of Mineral Processing* 20, 193–210. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(87\)90066-4](https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90066-4)
- Staszczuk, P., Biliński, B., 1993. Water film properties on mineral surfaces in flotation processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 79, 97–104. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80164-A](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80164-A)
- Staszczuk, P., Biliński, B., 1987. Investigations of water film properties on barite surface containing preadsorbed tetradecylammonium hydrochloride (TDACl). *Thermochimica Acta* 122, 363–376. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)87054-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)87054-5)
- Sulman, H.L. Picard, H.F.K. Ballot, J., 1905. Ore concentration, U.S. Patent 835 120.
- Sutherland, K.L., 1948. *Physical Chemistry of Flotation*. XI. Kinetics of the Flotation Process. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 52, 394–425. <https://doi.org/10.1021/j150458a013>
- Tanoue, K., Masuda, H., 2019. Electrostatic Separation, in: *Powder Technology Handbook*. CRC Press, Fourth edition. | Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group, LLC, 2020., pp. 455–460. <https://doi.org/10.1201/b22268-57>
- Tercero Espinoza, L., Hummen, T., Brunot, A., Hovestad, A., Peña Garay, I., Velte, D., Smuk, L., Todorovic, J., Van Der Eijk, C., Joce, C., 2015. Critical Raw Materials Substitution Profiles, *Critical Raw Materials Substitution Profiles*.
- Trahar, W.J., 1981. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 8, 289–327. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(81\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(81)90019-3)

- Trio Maseda, M., Guillermo Ortuño, M., 2018. Panorama minero 2017. Madrid.
- Vera, J.A., 2004 (ed). Cordillera Bética y Baleares. Sociedad Geológica de España (S.G.E.)-Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), Madrid 345–464.
- Wang, L., Yoon, R.-H., 2006. Role of hydrophobic force in the thinning of foam films containing a nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 282–283, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.070>
- Weaire, D., Hutzler, S., 1999. *The Physics of Foams*: Oxford University Press, New York.
- Wills, B. a, Napier-Munn, T., 2005. Introduction, in: *Wills' Mineral Processing Technology*. Elsevier, pp. 1–29. <https://doi.org/10.1016/B978-075064450-1/50003-5>
- Wills, B.A., Finch, J.A., 2016. Magnetic and Electrostatic Separation, in: *Mineral Processing Design and Operations*. Elsevier, pp. 629–687. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63589-1.00017-4>
- Yianatos, J.B., Henríquez, F.H., Oroz, A.G., 2006. Characterization of large size flotation cells. *Minerals Engineering* 19, 531–538. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.005>
- Yoon, R.-H., Mao, L., 1996. Application of Extended DLVO Theory, IV. *Journal of Colloid and Interface Science* 181, 613–626. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0419>
- Yoon, R.-H., Yordan, J.L., 1991. Induction time measurements for the quartz—amine flotation system. *Journal of Colloid and Interface Science* 141, 374–383. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90333-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90333-4)
- Zhu, H., Qin, W., Chen, C., Chai, L., Jiao, F., Jia, W., 2018. Flotation separation of fluorite from calcite using polyaspartate as depressant. *Minerals Engineering* 120, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.02.016>





**CAPÍTULO 1:**  
**ESTUDIO DE LAS**  
**PRINCIPALES VARIABLES**  
**FÍSICAS Y QUÍMICAS QUE**  
**TIENEN LUGAR EN EL**  
**PROCESO DE FLOTACIÓN**



# CAPÍTULO 1. ESTUDIO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES FÍSICAS Y QUÍMICAS QUE TIENEN LUGAR EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN

## 1. INTRODUCCIÓN

La flotación con espuma (*froth flotation*) es el método más utilizado para la concentración de minerales. En la separación de minerales, la flotación es el proceso en el que la mena se separa de la ganga al inducirlos en la superficie de una capa de espuma. Los minerales sulfurados y no sulfurados, así como los metales nativos pueden ser recuperados mediante flotación. Tal y como se ha visto en la introducción, este proceso se basa en la capacidad de ciertos productos químicos para modificar las propiedades de la superficie de los minerales, haciéndolos hidrofóbicos o hidrofílicos. Otros productos químicos se utilizan para generar la espuma y otros para ajustar el pH. Ciertos reactivos químicos incluso pueden deprimir la flotación de ciertos minerales. La habilidad de los distintos reactivos químicos para modificar la flotabilidad de los minerales ha hecho posible muchas separaciones, que de otro modo serían difíciles, siendo ahora prácticas comunes en las industrias modernas.

La flotación con espuma es un buen ejemplo de sistema de ingeniería, en el sentido de que los diversos parámetros están altamente interrelacionados, como se muestra en la Figura 21

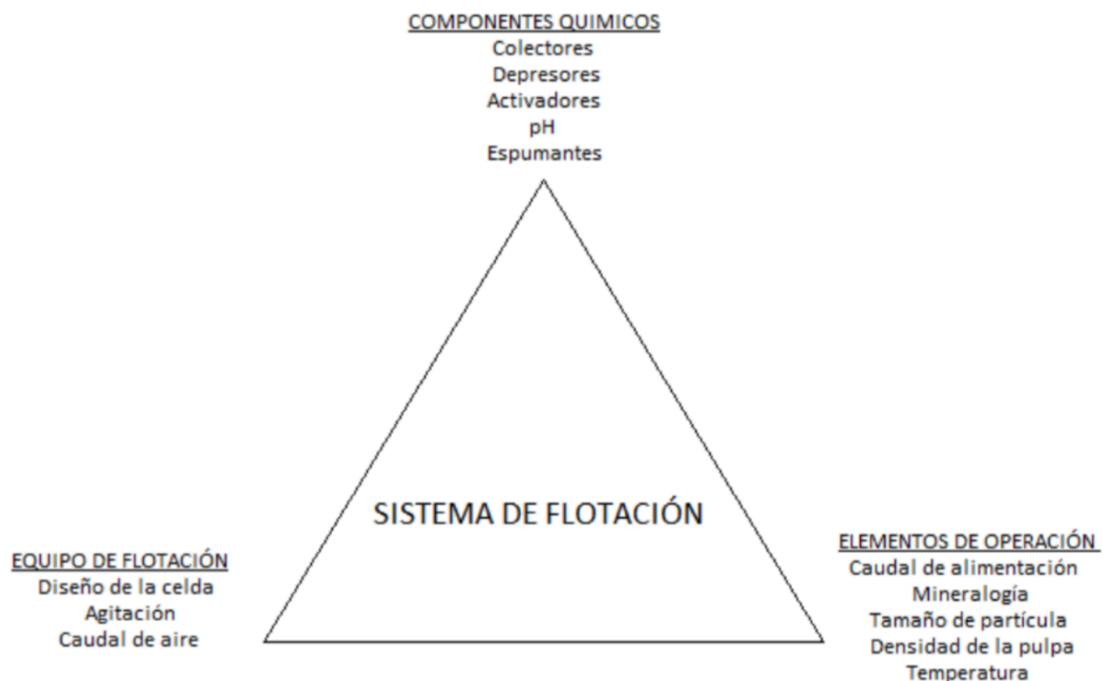


Figura 21: Variables que influyen sobre el proceso de flotación

Dado que la mayoría de las variables que influyen en el proceso de flotación de minerales son cuantificables, habrá una cantidad de combinaciones muy elevada y casi infinita que hacen poco eficiente y muy costoso el estudio de estas variables sobre el proceso de flotación. Aunque la aplicación de software de simulación puede reducir significativamente el coste de los experimentos y mejorar su eficiencia cuando cada

variable tiene un valor específico, difícilmente puede lidiar con la situación de infinitas combinaciones de variables potenciales. Por lo tanto, el diseño experimental debe realizarse cuidadosamente, identificando las variables clave y limitando los intervalos de estudio cercanos a los valores óptimos consultados en bibliografía. Para resolver este problema, en esta Tesis Doctoral se ha utilizado la metodología DoE (Design of Experiments) para el proceso de flotación de fluorita. Con el análisis estadístico de los datos experimentales se establece el modelo matemático de relación funcional, que discute las influencias de diferentes variables en el desempeño del proceso de flotación. Finalmente, el modelo matemático busca y prueba la combinación de variables óptima.

Debido al alto número de variables que intervienen en el proceso de flotación de fluorita, y que van a ser estudiadas en esta tesis doctoral, se han dividido en dos bloques, variables químicas y variables físicas. Las variables químicas que se han estudiado en este capítulo han sido la dosis de los distintos reactivos de flotación (colector, depresores y acondicionadores) y el pH. Por otro lado, las variables físicas estudiadas fueron la velocidad de agitación, el tiempo de flotación y el caudal de aire.

Para hacer práctico el estudio de las variables se llevaron a cabo dos diseños de experimentos (DoE). El primer diseño corresponde al estudio de la dosis de 5 reactivos de flotación y el segundo diseño estudia las tres variables físicas junto al pH.

## 2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la dosificación óptima del colector ácido oleico para la flotación de fluorita de la mineralización de Mina Lújar (Granada).
- Comprobar si los acondicionadores almidón de patata y dextrina blanca tienen algún efecto sobre la recuperación o ley de fluorita en el proceso de flotación.
- Determinar la dosificación óptima de depresor quebracho para deprimir la ganga (carbonatos y silicatos) de la mineralización de Sierra Lújar durante el proceso de flotación de fluorita.
- Determinar el pH de flotación óptimo para la flotación de fluorita de la mineralización de Mina Lújar.
- Comprobar el efecto de la velocidad de agitación sobre la recuperación y la ley de fluorita en el proceso de flotación.
- Estudiar el efecto del tiempo de flotación sobre la recuperación y ley de fluorita en el proceso de flotación.
- Comprobar el efecto del caudal de aire sobre la recuperación y la ley de fluorita en el proceso de flotación.
- Comparar distintos modelos de ajuste matemáticos.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Mineral

El mineral utilizado para desarrollar el presente capítulo de esta Tesis Doctoral proviene de la mineralización de Sierra de Lújar (Granada, España) explotada por la empresa Minera de Órgiva S.L. La mineralización de plomo (galena, cerusita y anglesita) y fluorita está vinculada a las calizas masivas e intercaladas con dolomías con una estructura "franciscana" de la era ladiniana triásica (Figura 22: Fluorita cebrada característica de la Mina Lújar (Granada, España).). El grosor varía entre 2 y 12 metros, con grados de 1,85% de plomo y 34,00% de fluorita.



Figura 22: Fluorita cebrada característica de la Mina Lújar (Granada, España).

Más en concreto, el mineral de estudio es un subproducto generado en la planta de tratamiento de medios densos y espirales de Minera de Órgiva S.L. (Figura 23: Diagrama de bloques de la planta de tratamiento de Minera de Órgiva S.L.)

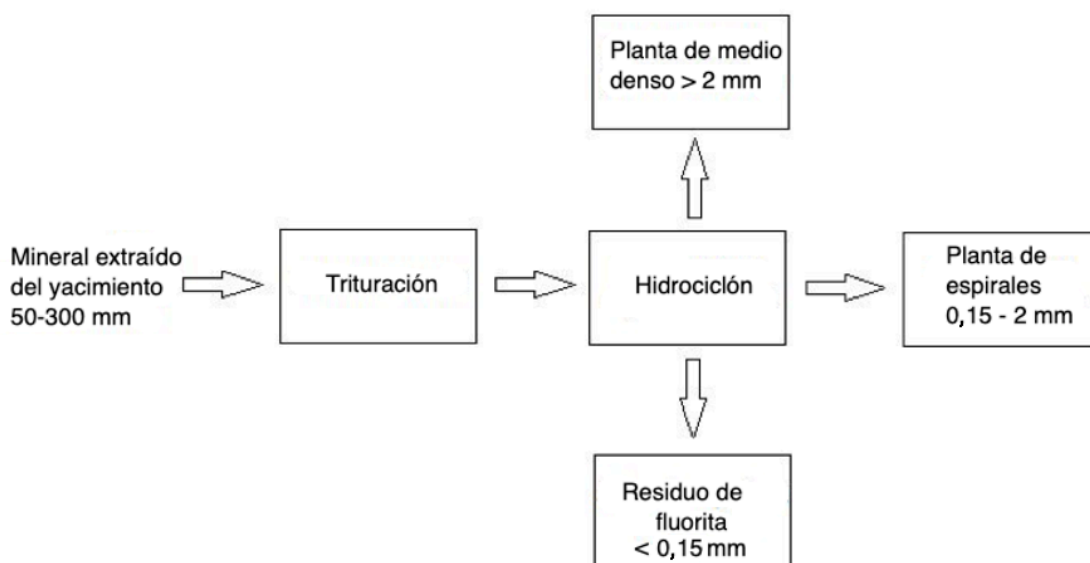


Figura 23: Diagrama de bloques de la planta de tratamiento de Minera de Órgiva S.L.

Este subproducto tiene un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$ . La distribución de tamaño de partícula se puede observar en la Figura 24.

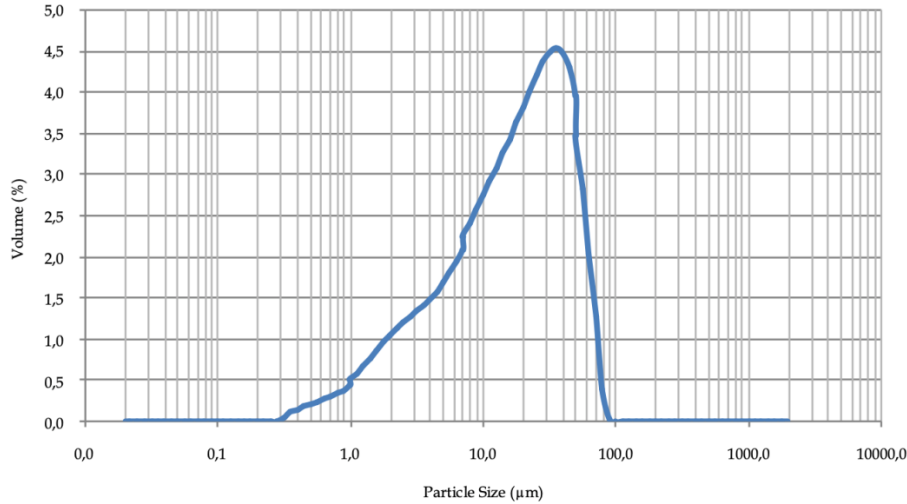


Figura 24: Distribución del tamaño de partícula del mineral

La ley de fluorita se encuentra entre 30-45%. Este subproducto tiene un color marrón debido a su contenido en silicatos con hierro en su estructura. La ganga de este subproducto está compuesta en su mayoría por calizas y dolomías (Figura 25).



Figura 25: Subproducto generado de la planta de tratamiento de Minera de Orgiva S.L.

### 3.2. Equipo de flotación

Para llevar a cabo los experimentos de este capítulo se utilizó una celda de flotación de varias celdas D12 de capacidad 2 litros, modelo XFD-II-3, potencia del motor de 120 W y voltaje de operación de 400 V (Figura 26).



Figura 26: Celda de flotación D12 modelo XFD-II-3

### 3.3. Diseño de experimentos

Se llevaron a cabo dos diseños de experimentos, uno para estudiar la dosis de reactivos de flotación y otro para analizar el efecto de variables físicas y pH.

DoE se ha utilizado desde el siglo pasado como una herramienta para optimizar varios procesos en muchos campos diferentes. Este uso generalizado se debe a la superioridad de la técnica DoE en comparación con los métodos de prueba y error (*T&E*) más simples que se aplican generalmente en la industria. Estos modelos empíricos son preferibles a los teóricos, ya que estos últimos son demasiado complejos cuando contienen más de dos variables independientes.

Por estas razones, en el presente trabajo se ha utilizado el diseño factorial de composición central Montgomery para estudiar la influencia de las variables químicas y físicas en la flotación de fluorita (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1). A su vez, se ha utilizado también el modelo neuro-borroso de Fuzzy para comparar su ajuste con el modelo factorial Montgomery.

#### 3.3.1. Diseño de experimentos para la dosis de reactivos

En este diseño de experimentos una serie de variables se mantuvieron fijas. La velocidad del agitador se fijó en 1200 rpm. Para cada prueba, se dispersaron 500 g de muestra mineral en 2 litros de agua. Después de ajustar el pH de la suspensión a 9,5 se añadieron los reactivos depresores y acondicionadores. La suspensión se acondicionó durante 5 minutos. Tras los 5 minutos se añadió el colector a la mezcla y se dejó acondicionando 3 minutos más hasta abrir la llave de paso de aire. El tiempo de flotación se fijó en 3 minutos. El concentrado y el estéril se recogieron y se secaron por



separado. La masa de sólidos en cada fracción se determinó con precisión mediante una balanza y se usó para calcular la recuperación metalúrgica.

- Descripción de las variables respuesta

En general, los índices de evaluación de la flotación de minerales incluyen la recuperación, el grado de pureza de los minerales clave y el grado de pureza de los contaminantes. Por lo tanto, la recuperación metalúrgica de fluorita (FMR) se define como Y1, el grado de pureza de fluorita (FPG) se define como Y2 mientras que el grado de pureza de sílice (SPG) y el grado de pureza de carbonatos (CPG) se definen como Y3 e Y4, respectivamente. La unidad de medida de todas las respuestas es "%".

- Definición de las variables de entrada (Factores)

Teniendo en cuenta la viabilidad del modelado y el análisis de la función, se eligió la dosis o concentración de cinco reactivos como factores. Dosis de almidón de patata (PS), dosis de quebracho (QT), dosis de dextrina blanca (WD), dosis de ácido oleico (OA) y dosis de silicato de sodio (SS), y quedan definidas como X1, X2, X3, X4, X5, respectivamente. La unidad de medida de todos los factores es gramos por kilogramo de la muestra mineral.

- Modelo factorial Montgomery

El diseño propuesto se define por tres parámetros: número de variables, X; constante p, que toma los valores 0 para  $X < 5$  y 1 para  $X \geq 5$ ; y número de puntos centrales, nc.

Estos parámetros originan tres grupos de puntos:

- $2^{X-p}$  puntos que constituyen un diseño factorial.
- $2 \cdot X$  puntos axiales.
- nc puntos centrales.

El número total de puntos (experimentos) estará dado por la ecuación [10]:

$$n = 2^{X-p} + 2 \cdot X + nc \quad [10]$$

Los datos experimentales se ajustaron a la ecuación [11], polinómica de segundo orden:

$$Y_i = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i X_i + \sum_{i=1}^5 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=2}^5 a_{ij} X_i X_j \quad [11]$$

Donde  $X_i$  representa las variables operacionales;  $Y_i$  es la respuesta de salida y  $a_i$  son constantes.

Los modelos de análisis de superficie de respuesta se llevaron a cabo utilizando el software comercial *Statgraphics Centurion* versión XVI.II. El valor F, el valor p y el coeficiente de determinación (valor  $R^2$ ) determinan la idoneidad del modelo desarrollado. Los modelos polinomiales están representados por un gráfico de contorno 3D para ver la interacción significativa de los factores sobre las respuestas. La representación gráfica se llevó a cabo utilizando el software Matlab.

Los valores de las variables operacionales se normalizaron a valores de  $-1$  a  $+1$  usando la ecuación [12]:

$$X_n = 2 \frac{x - \bar{X}}{X_{max} - X_{min}} \quad [12]$$

Donde  $X_n$  es el valor normalizado de FMR, FPG, SPG y CPG;  $X$  es el valor experimental absoluto de la variable estudiada;  $\bar{X}$  es el promedio de  $X_{max}$  y  $X_{min}$ ; y  $X_{max}$  y  $X_{min}$  son los valores máximo y mínimo, respectivamente, de la variable seleccionada.

El primer paso del diseño del experimento fue establecer los valores para las variables de entrada (factores). Teniendo en cuenta intervalos realistas de valores para nuestras variables, asignamos tres niveles para cada factor como se muestra en la Tabla 4. Las concentraciones del nivel medio se basaron en informes internos, mientras que los niveles altos se eligieron teniendo en cuenta que el mineral está formado por partículas ultrafinas (lamas) y, por lo tanto, una mayor área de superficie específica. Ese hecho hace necesarias dosis más altas de reactivos.

Tabla 4: Niveles de los factores para el diseño de experimentos de dosis de reactivos

Nombre	Nivel bajo (-1)	Nivel medio (0)	Nivel alto (1)	Unidad de medida
PS	0,50	1,75	3,00	g kg <sup>-1</sup> de mineral
QT	0,25	0,75	1,25	g kg <sup>-1</sup> de mineral
WD	0,25	0,75	1,25	g kg <sup>-1</sup> de mineral
OA	0,50	1,75	3,00	g kg <sup>-1</sup> de mineral
SS	0,25	0,75	1,25	g kg <sup>-1</sup> de mineral

De acuerdo con la ecuación [10], un DoE de tres niveles con cinco variables ( $X$ ) requiere veintiséis ejecuciones experimentales. Se agregaron tres experimentos centrales para evaluar el error " $\epsilon$ ". Todo el plan de experimentación incluyendo los veintinueve experimentos se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Diseño de experimentos para la dosis de reactivos

Nº de Experimento	PS	QT	WD	OA	SS
1	1,75 (0)	0,75 (0)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,75 (0)
2	1,75 (0)	0,75 (0)	0,75 (0)	1,75 (0)	1,25 (1)
3	1,75 (0)	0,75 (0)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,25 (-1)
4	1,75 (0)	0,75 (0)	0,75 (0)	3,00 (1)	0,75 (0)
5	1,75 (0)	0,75 (0)	0,75 (0)	0,50 (-1)	0,75 (0)
6	1,75 (0)	0,75 (0)	1,25 (1)	1,75 (0)	0,75 (0)
7	1,75 (0)	0,75 (0)	0,25 (-1)	1,75 (0)	0,75 (0)

Nº de Experimento	PS	QT	WD	OA	SS
8	1,75 (0)	1,25 (1)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,75 (0)
9	1,75 (0)	0,25 (-1)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,75 (0)
10	3,00 (1)	0,75 (0)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,75 (0)
11	0,50 (-1)	0,75 (0)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,75 (0)
12	3,00 (1)	1,25 (1)	1,25 (1)	3,00 (1)	1,25 (1)
13	3,00 (1)	1,25 (1)	1,25 (1)	0,50 (-1)	0,25 (-1)
14	3,00 (1)	1,25 (1)	0,25 (-1)	3,00 (1)	0,25 (-1)
15	3,00 (1)	0,25 (-1)	1,25 (1)	3,00 (1)	0,25 (-1)
16	0,50 (-1)	1,25 (1)	1,25 (1)	3,00 (1)	0,25 (-1)
17	3,00 (1)	1,25 (1)	0,25 (-1)	0,50 (-1)	1,25 (1)
18	3,00 (1)	0,25 (-1)	1,25 (1)	0,50 (-1)	1,25 (1)
19	0,50 (-1)	1,25 (1)	1,25 (1)	0,50 (-1)	1,25 (1)
20	3,00 (1)	0,25 (-1)	0,25 (-1)	3,00 (1)	1,25 (1)
21	0,50 (-1)	0,25 (-1)	1,25 (1)	3,00 (1)	1,25 (1)
22	3,00 (1)	0,25 (-1)	0,25 (-1)	0,5 (-1)	0,25 (-1)
23	0,50 (-1)	0,25 (-1)	0,25 (-1)	3,00 (1)	0,25 (-1)
24	0,50 (-1)	0,25 (-1)	1,25 (1)	0,5 (-1)	0,25 (-1)
25	0,50 (-1)	1,25 (1)	0,25 (-1)	0,5 (-1)	0,25 (-1)
26	0,50 (-1)	0,25 (-1)	0,25 (-1)	0,5 (-1)	1,25 (1)
27	0,50 (-1)	1,25 (1)	0,25 (-1)	3,00 (1)	1,25 (1)
28	1,75 (0)	0,75 (0)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,75 (0)
29	1,75 (0)	0,75 (0)	0,75 (0)	1,75 (0)	0,75 (0)

### 3.3.2. Diseño de experimentos para variables físicas y pH

Para este segundo diseño de experimentos para cada prueba, se dispersaron 500 g de muestra mineral en 2 litros de agua a temperatura ambiente. Los cinco reactivos estudiados en el diseño de experimentos anterior son variables fijas de este diseño. Las dosis de almidón de patata y ácido oleico se mantuvieron fijas en 1,75 g/kg de mineral, mientras que las dosis de quebracho, dextrina blanca y silicato sódico fueron de 0,75 g/kg de mineral para cada uno. Los reactivos se agregaron juntos y se acondicionaron durante cinco minutos, excepto el ácido oleico que se añadió tras 5 minutos, dejando acondicionar dos minutos más tras su adición. El concentrado y estéril de cada experimento se filtró y secó. La recuperación de la flotación se calculó a través de la diferencia de peso entre estas dos corrientes.

- Descripción de las variables respuesta

En general, los índices de evaluación de la flotación de minerales incluyen la recuperación, el grado de pureza de los minerales clave y el grado de pureza de los contaminantes. Por lo tanto, la recuperación metalúrgica de fluorita (FMR) se define como Y1, el grado de pureza de fluorita (FPG) se define como Y2 mientras que el grado de pureza de sílice (SPG) y el grado de pureza de carbonatos (CPG) se definen como Y3 e Y4, respectivamente. La unidad de medida de todas las respuestas es "%".

- Definición de las variables de entrada (Factores)

Teniendo en cuenta la viabilidad del modelado y el análisis de la función, se eligieron tres factores mecánicos y pH como factores. Velocidad de flujo de aire (AFR), velocidad de agitación (AS), tiempo de flotación (FT) y pH (pH), definidos como X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> respectivamente. Las unidades de medida para cada variable son: AFR en m<sup>3</sup>/h, FT en minutos y AS en revoluciones por minuto (rpm).

- Modelo factorial Montgomery

Ya vistas las ecuaciones de este modelo en **Diseño de experimentos para la dosis de reactivos**, el siguiente paso es establecer las variables de entrada o factores. Se le asignaron tres niveles para cada factor como se muestra en la Tabla 6. El caudal de aire (AFR) se estableció en el rango de 0,3-0,9 m<sup>3</sup>/h. El tiempo de flotación (FT) se fijó entre 1 y 7 minutos. La velocidad del agitador (AS) varía de 800 a 1600 rpm. Finalmente, el pH se probó entre 8 y 11 basándose en informes internos.

Tabla 6: Niveles de los factores para el diseño de experimentos de variables físicas y pH

Nombre	Nivel bajo (-1)	Nivel medio (0)	Nivel alto (1)	Unidad de medida
AFR	0,3	0,6	0,9	m <sup>3</sup> /h
AS	800	1200	1600	rpm
FT	1	4	7	Minutos
pH	8	9,5	11	-

De acuerdo con la ecuación [10], un DoE de tres niveles con cuatro factores requiere veinticuatro ejecuciones experimentales. Se agregaron dos experimentos de punto central para evaluar el error "ε". El plan de experimentos completo que incluye las 26 ejecuciones experimentales se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7: Diseño de experimentos para variables físicas y pH

Nº de Experimento	AFT	AS	FT	pH
1	0,3 (-1)	800 (-1)	1 (-1)	11 (1)
2	0,3 (-1)	800 (-1)	1 (-1)	8 (-1)
3	0,3 (-1)	1200 (0)	4 (0)	9,5 (0)
4	0,3 (-1)	1600 (1)	7 (1)	11 (1)
5	0,3 (-1)	1600 (1)	7 (1)	8 (-1)

Nº de Experimento	AFT	AS	FT	pH
6	0,3 (-1)	800 (-1)	7 (1)	8 (-1)
7	0,3 (-1)	800 (-1)	7 (1)	11 (1)
8	0,3 (-1)	1600 (1)	1 (-1)	11 (1)
9	0,3 (-1)	1600 (1)	1 (-1)	8 (-1)
10	0,6 (0)	1200 (0)	4 (0)	9,5 (0)
11	0,6 (0)	1200 (0)	4 (0)	11 (1)
12	0,6 (0)	1200 (0)	4 (0)	8 (-1)
13	0,6 (0)	1600 (1)	4 (0)	9,5 (0)
14	0,6 (0)	800 (-1)	4 (0)	9,5 (0)
15	0,6 (0)	1200 (0)	7 (1)	9,5 (0)
16	0,6 (0)	1200 (0)	1 (-1)	9,5 (0)
17	0,6 (0)	1200 (0)	4 (0)	9,5 (0)
18	0,9 (1)	1600 (1)	7 (1)	11 (1)
19	0,9 (1)	1600 (1)	7 (1)	11 (-1)
20	0,9 (1)	1200 (0)	4 (0)	9,5 (0)
21	0,9 (1)	1600 (1)	1 (-1)	11 (1)
22	0,9 (1)	1600 (1)	1 (-1)	8 (-1)
23	0,9 (1)	800 (-1)	7 (1)	8 (-1)
24	0,9 (1)	800 (-1)	7 (1)	11 (1)
25	0,9 (1)	800 (-1)	1 (-1)	11 (1)
26	0,9 (1)	800 (-1)	1 (-1)	8(-1)

- Modelo neuroborroso de Fuzzy

El sistema neuroborroso es una herramienta muy sofisticada, que proporciona ajustes excelentes. Mezcla redes neuronales como herramienta en sistemas difusos. Además, este modelo permite caracterizar sistemas no lineales complejos.

La expresión matemática, ecuación [13], que predice el comportamiento de las variables dependientes es:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m a_l * [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^m [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)]} \quad [13]$$

Dónde:

- $y_e$ , valor estimado de la variable de estudio.
- $m$ , número de reglas.
- $n$ , número de variables independientes.
- $a_l$  constantes del modelo.

$\mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)$  es la función de dependencia gaussiana, que es la combinación de los tres niveles (bajo, medio y alto) para cada variable independiente, donde  $x_i$  son variables independientes.

La determinación de la función de dependencia gaussiana fue posible usando la ecuación [14]:

$$\mu_{Fi}^l = \exp \left[ -0.5 * \left[ \frac{(x-c_n)}{an} \right]^2 \right] \quad [14]$$

Dónde:

- $x$ , el valor absoluto de la variable estudiada.
- $c_n$ , el valor de la variable estudiada.
- $an$ , el ancho de la distribución gaussiana.

Para determinar los parámetros, se utilizó la herramienta de software Matlab, ANFIS (sistema de inferencia neuroborroso adaptativo).

#### 4. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

##### 4.1. Resultados del diseño de experimentos para la dosis de reactivos

Respecto a los resultados de este trabajo, las dosis óptimas de los reactivos fueron 1,68 g/kg de almidón de patata, 0,86 g/kg de quebracho, 1,25 g/kg de dextrina, 3 g/kg de ácido oleico y 0,85 g/kg de silicato sódico. Sin embargo, teniendo en cuenta el efecto de QT y SS sobre los silicatos y carbonatos, respectivamente, no es considerable utilizar estos dos reactivos al mismo tiempo. El proceso mejoraría se divide en dos etapas.

En primer lugar, realizar la descarbonatación excluyendo SS para deprimir los carbonatos y en segundo lugar utilizar SS para deprimir los silicatos.

Otro aspecto que se observa en los resultados es el efecto poco significativo de WD como reactivo en el proceso de flotación de fluorita.

En la etapa de desbaste, se requieren altas recuperaciones y, por lo tanto, altas dosis de colector, en este caso OA. Sin embargo, debe tenerse en cuenta para futuras etapas de flotación que altas dosis de OA limitan la pureza del concentrado en fluorita, disminuyendo la ley de salida.

En resumen, el modelo matemático propuesto por Montgomery se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales obtenidos. El modelo matemático factorial propuesto tiene limitaciones en comparación con otros, como los diseños factoriales completos, los sistemas Box-Behnken o neuro-borrosos. La gran reducción de experimentos que se puede lograr con el modelo de Montgomery lo hace más susceptible a las optimizaciones de precisión media. Sin embargo, su uso en sistemas muy complejos hace que este modelo sea realmente útil debido a su simplicidad y resultados decentes.

##### 4.2. Resultados del diseño de experimentos para variables físicas y pH

Teniendo en cuenta el efecto de la AS sobre la recuperación de sílice y carbonatos, respectivamente, no es posible deprimir ambos minerales al mismo tiempo en el proceso de flotación de forma efectiva. El proceso mejoraría si se usara una primera etapa de descarbonatación con bajos niveles de AS y finalmente deprimir los silicatos utilizando valores altos de AS o viceversa.

En la etapa de desbaste, se requiere una alta recuperación y, por lo tanto, tiempo suficiente de flotación para lograr este objetivo. Sin embargo, llegar a altos valores de

recuperación limita el grado de fluorita en el concentrado, es decir, ambas variables de respuesta son competidoras, cuanto mayor es una menor es la otra y viceversa. En este estudio se encontró que el pH óptimo de trabajo está en 9,1.

Por otra parte, el caudal de aire es la única variable estudiada en esta investigación que no presenta ningún efecto significativo en ninguna respuesta analizada.

Ambos modelos matemáticos se ajustan satisfactoriamente a los datos obtenidos. El modelo matemático neuroborroso ajusta los resultados con mayor precisión que el modelo factorial. La optimización de múltiples respuestas condujo a obtener un producto comercializable, en una sola etapa de flotación, con un 76,20% de fluorita, todo esto sin sacrificar la recuperación metalúrgica con un valor del 70,60%.

## 5. ARTÍCULOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta los artículos derivados de este trabajo de investigación:

Corpas-Martínez, J. R., Pérez, A., Amor-Castillo, C., Navarro-Domínguez, R., Martín-Lara, M. A., & Calero, M. (2019). Optimal Depressants and Collector Dosage in Fluorite Flotation Process Based on DoE Methodology. *Applied Sciences*, 9(3), 366.

<https://doi.org/10.3390/app9030366>

Indicios de Calidad (2019):

- Factor de Impacto: 2.474
- Posición:
  - CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY 88/177 Q2
  - ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY 32/91 Q2

Corpas-Martínez, J. R., Calero, M., Pérez, A., Martín-Lara, M. A., Amor-Castillo, C., & Navarro-Domínguez, R. (2020). Influence of physical and chemical parameters on ultrafine fluorspar froth flotation. *Powder Technology*, 373, 26-38.

<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.06.041>

Indicios de Calidad (2019):

- Factor de Impacto: 4.142
- Posición:
  - ENGINEERING, CHEMICAL 31/143 Q1







Article

## Optimal Depressants and Collector Dosage in Fluorite Flotation Process Based on DoE Methodology

J.R. Corpas-Martínez <sup>1</sup>, A. Pérez <sup>2</sup>, C. Amor-Castillo <sup>3</sup>, R. Navarro-Domínguez <sup>4</sup>,  
M.A. Martín-Lara <sup>5,\*</sup> and M. Calero <sup>6</sup>

<sup>1</sup> José Raúl Corpas-Martínez. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; jrcompas@correo.ugr.es

<sup>2</sup> Antonio Pérez. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; aperezm@ugr.es

<sup>3</sup> Celso Amor-Castillo. Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain; celso@mineradeorgiva.com

<sup>4</sup> Rafael Navarro-Domínguez. Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain; rafa.navarro@mineradeorgiva.com

<sup>5</sup> María Ángeles Martín-Lara. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain

<sup>6</sup> Mónica Calero. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; mcalero@ugr.es

\* Correspondence: marianml@ugr.es; Tel.: +34-958-240-445

Received: 10 January 2019; Accepted: 16 January 2019; Published: 22 January 2019



**Abstract:** Alternative processes have been proposed for selective separation of fluorite and gangue minerals (carbonates and silicates) present in fluorite ores. Calcination and gravity separation processes are methods that have low efficiency and high cost. Flotation is a chemical process that becomes important when high ore grades are required; however, the selectivity is inhibited by the superficial similarity of the chemical composition of minerals. Accordingly, interactions between dissolved ionic species of fluorite, carbonates, and silicates with some reagents under determinate conditions obstruct the flotation process. In order to optimize the flotation process of a Spanish fluorite ore, this research uses a mathematical model. In this study, the variables were the dose of potato starch, quebracho tree, white dextrin, oleic acid, and sodium silicate. On the other hand, the factors studied were the law of carbonates, silica, and fluorite, in addition to the metallurgical recovery of fluorite. The statistical technique of factor analysis that relates the variables and factors allowed to the optimization of the reagent dosage. Maximum metallurgical recovery was achieved without sacrificing the fluorite grade. The mathematical model adjusts satisfactorily to the results with a correlation coefficient of 91.58% for metallurgical recovery and 98.51% for fluorite grade. Optimizing the process 60.45% of metallurgical recovery and 68.99% of fluorite grade are achieved in the roughing step, using a dosage of 1.68 g·kg<sup>-1</sup> of potato starch, 0.86 g·kg<sup>-1</sup> of quebracho tree, 1.25 g·kg<sup>-1</sup> of dextrin, 3 g·kg<sup>-1</sup> of oleic acid, and 0.85 g·kg<sup>-1</sup> of water glass.

**Keywords:** DOE; flotation; fluorite; metallurgical recovery; optimization; slimes

### 1. Introduction

Fluorite ores are attracting attention due to the wide range of novel applications that this mineral possesses [1–4]. However, applications require acid grade fluorite of at least 97% purity. To achieve this level of purity, froth flotation is shown to be the most efficient and economically viable technique. However, treating fluorite ores by froth flotation is a complex process. The process is influenced by a range of different factors [5]. Froth flotation is a heterocoagulation process where target mineral



# Optimal Depressants and Collector Dosage in Fluorite Flotation Process Based on DoE Methodology

J.R. Corpas-Martínez<sup>1</sup>, A. Pérez<sup>2</sup>, C. Amor-Castillo<sup>3</sup>, R. Navarro-Domínguez<sup>4</sup>,  
M.A. Martín-Lara<sup>5,\*</sup> and M. Calero<sup>6</sup>

<sup>1</sup> José Raúl Corpas-Martínez. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; jrcorpas@correo.ugr.es

<sup>2</sup> Antonio Pérez. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; aperezm@ugr.es

<sup>3</sup> Celso Amor-Castillo. Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain; celso@mineradeorgiva.com

<sup>4</sup> Rafael Navarro-Domínguez. Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain; rafa.navarro@mineradeorgiva.com

<sup>5</sup> María Ángeles Martín-Lara. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain

<sup>6</sup> Mónica Calero. Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; mcalero@ugr.es

**Abstract:** Alternative processes have been proposed for selective separation of fluorite and gangue minerals (carbonates and silicates) present in fluorite ores. Calcination and gravity separation processes are methods that have low efficiency and high cost. Flotation is a chemical process that becomes important when high ore grades are required; however, the selectivity is inhibited by the superficial similarity of the chemical composition of minerals. Accordingly, interactions between dissolved ionic species of fluorite, carbonates, and silicates with some reagents under determinate conditions obstruct the flotation process. In order to optimize the flotation process of a Spanish fluorite ore, this research uses a mathematical model. In this study, the variables were the dose of potato starch, quebracho tree, white dextrin, oleic acid, and sodium silicate. On the other hand, the factors studied were the law of carbonates, silica, and fluorite, in addition to the metallurgical recovery of fluorite. The statistical technique of factor analysis that relates the variables and factors allowed to the optimization of the reagent dosage. Maximum metallurgical recovery was achieved without sacrificing the fluorite grade. The mathematical model adjusts satisfactorily to the results with a correlation coefficient of 91.58% for metallurgical recovery and 98.51% for fluorite grade. Optimizing the process 60.45% of metallurgical recovery and 68.99% of fluorite grade are achieved in the roughing step, using a dosage of 1.68 g•kg<sup>-1</sup> of potato starch, 0.86 g•kg<sup>-1</sup> of quebracho tree, 1.25 g•kg<sup>-1</sup> of dextrin, 3 g•kg<sup>-1</sup> of oleic acid, and 0.85 g•kg<sup>-1</sup> of water glass.

**Keywords:** DOE; flotation; fluorite; metallurgical recovery; optimization; slimes

## 1. Introduction

Fluorite ores are attracting attention due to the wide range of novel applications that this mineral possesses [1–4]. However, applications require acid grade fluorite of at

least 97.00% purity. To achieve this level of purity, froth flotation is shown to be the most efficient and economically viable technique. However, treating fluorite ores by froth flotation is a complex process. The process is influenced by a range of different factors [5]. Froth flotation is a heterocoagulation process where target mineral particles within an aqueous pulp selectively attach to air bubbles, forming particle–bubble aggregates, which are subsequently transported out of the pulp into a froth phase. As the air bubbles mainly differentiate between hydrophobic and hydrophilic surface properties, selectivity is essentially based on differences in wetting properties of the solid particles suspended in the pulp [6]. With economic factors driving the production of acid grade fluorspar, common gangue minerals must be reduced to the minimum allowed in such a pure concentrate. The ultimate goal of all fluorite concentrate producers is to improve grade to a point where they have a marketable product, while also maintaining recovery.

Roughing, as the first step in froth flotation, has to achieve the maximum metallurgical recovery leading to a metallurgical grade. There are numbers of operation variables affecting the rougher process [7]. Particle size is a crucial physical factor in order to achieve high grade purities because it has to be small enough to ensure the liberation of minerals [8]. Otherwise, particle size smaller than 20 microns is less efficient in froth flotation process due to the formation of slime coatings. As the particle size decreases the specific surface area increases making necessary the augmentation of reagents dosage when slime coatings are presented in froth flotation [9,10]. In a flotation cell, entrainment occurs simultaneously along with true flotation. Unlike true flotation, entrainment is not chemically selective and it occurs without a direct attachment of particles to bubbles. This issue can be solved by applying enough agitation energy to the flotation process [11]. Depressants in fluorite flotation, which are used for decreasing the floatability of calcite and silica, mainly include some inorganic salts. Sodium silicate commonly known as water glass and its solution with inorganic salt ions, are often applied in fluorite flotation to depress silica [12,13]. Otherwise, tannins are presented as strong depressants of the carbonated gangue, in this way quebracho tree stands out as especially energetic tannin in the calcium carbonate depression [14]. Reagents such as starch are particularly effective for reducing common gangue constituents in fluorspar ores [15]. When slime coatings are present in the flotation process, dispersants as sodium silicate have an important role upgrading the depressant action [16]. Fatty acids and their soaps are often used as collectors in flotation for non-sulfide ores such as bauxite, hematite, apatite, scheelite, and fluorite. Oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid have been and are commonly used as collectors. Additionally, they have low temperature resistance [17,18].

Most recent research in fluorite flotation focuses on the study of new collectors [19] and new depressants [20,21]. However, to our knowledge, no data have been published on the interaction between different reagents involved in the fluorite flotation process. Some authors have used the technique of design of experiments (DoE) to optimize some chemical and physical variables of flotation process, for example [22] use this technique

to optimize the dosage of collector in the flotation of apatite and [23] Use DoE to study some hydrodynamic aspects in column flotation.

On the other hand, only [24] used a mathematical modeling to study some physical and chemical variables in fluorite flotation process. Concretely, they used a central composite design (CCD) to achieve an optimal temperature, time of flotation and collector dosage. Despite that, it is very important to analyze the interaction that the collector has on the depressors and on the rest of the reagents to obtain optimal dosages that allow the viability of the process.

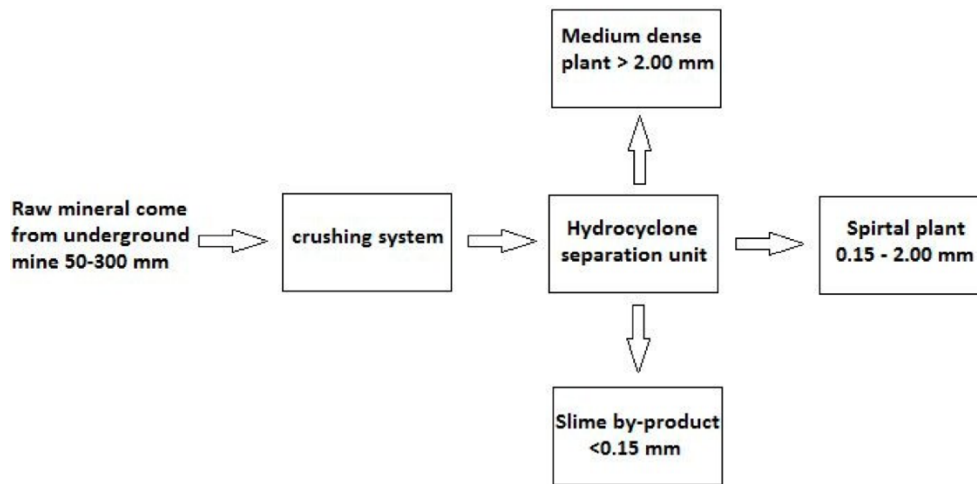
Since most of the variables that influence fluorite froth flotation are of numerical data, there will be an infinite amount of variable portfolios. Though the application of simulation software can significantly reduce the experiment cost and enhance the experiment efficiency when each variable has a specific value, it can hardly deal with the situation of infinite potential variable combinations. Therefore, the experimental design must be carefully considered, which can identify the key variables and their optimum value intervals with as fewer experiments [25]. To solve this problem, DoE methodology is applied in this paper to fluorite froth flotation processes under slime coating. With the statistical analysis of simulation data, the functional relationship model is set up, discussing the influences of different variables on the performance of flotation process. Finally, the mathematical model searches out and tests the optimum variable combination.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Mineral

The mineral used in this work comes from the Lujar Mine, (Granada, Spain), owned by Minera de Órgiva S.L. In the Lujar Mine, the mineralization of lead (galena, cerussite, and anglesite) and fluorite is linked to the massive limestones and interspersed with Dolomites with a “Franciscan” structure of the Triassic Ladinian age. It is associated with two important dolomitic horizons, with a width of 3 km and an approximate extension of 10 km in the Northeast-Southwest direction. The thickness varies between 2 and 12 m, with grades of 1.85% of lead and 34,00% of fluorite.

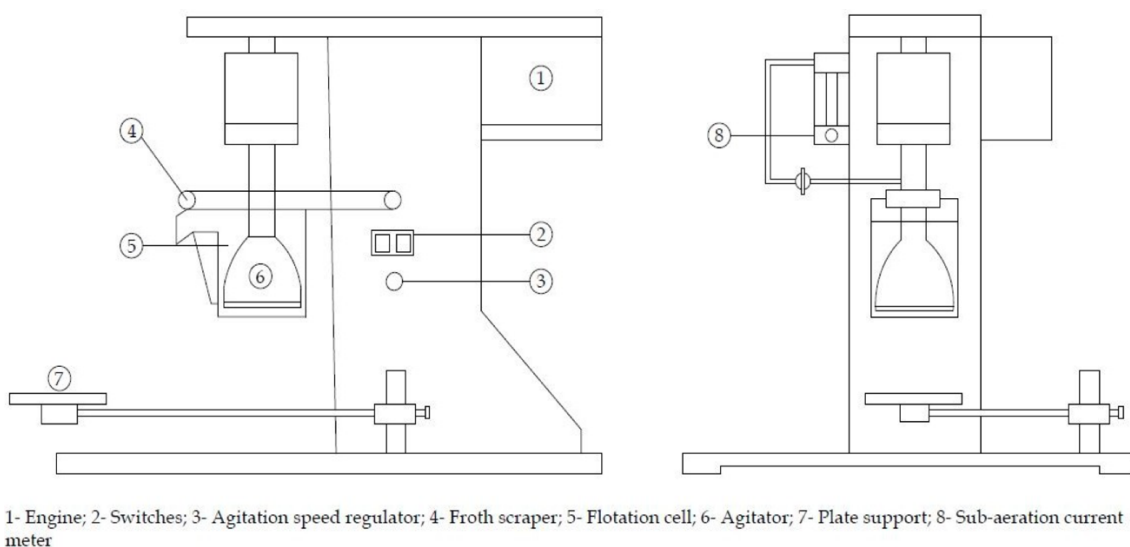
Specifically, the mineral used in the flotation tests is a slime by-product generated in the production plant already installed in this mineral deposit (Figure 1).



**Figure 1.** Block diagram of mineral treatment performed by company Minera de Orgiva, S.L.

## 2.2. Flotation

Flotation tests were conducted in a D12 multi-cell flotation cell of 2 L capacity, model XFD-II-3, motor power of 120 W and operating voltage of 400 V (Figure 2). The impeller speed was fixed at  $1200 \text{ rev}\cdot\text{min}^{-1}$ . For each test, a 500 g of mineral sample was dispersed in 2 L of water. After adjusting the suspension pH to 9.50 and addition of the depressant reagents, the suspension was conditioned for five minutes. The conditioning period lasted three more minutes when the collector was added. The flotation time was fixed at three minutes. The floated and unfloted fractions were collected and dried separately. The mass of solids in each fraction were determined accurately and used to calculate the recovery.



**Figure 2.** Schematic representation of D12 multi-cell flotation cell equipment.

### 2.3. *Chemical Reagents*

All the chemical reagents used were of analytical grade: sodium silicate ( $\text{NaSiO}_2$ ) of 99% purity supplied by PA-Panreac; quebracho tree of 99% purity supplied by PA-Panreac; potato starch of 99% purity supplied by PA-Panreac; white dextrin of 99% purity supplied by PA-Panreac; sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ) of 99% purity supplied by PA-Panreac; oleic acid of 99% purity supplied by PA-Panreac.

### 2.4. *Functional Model Description*

DoE has been used since the last century as a tool to optimize several processes in many different fields. Energy saving [26,27], process development [28,29], material fabrication [30], analytical chemistry [31], waste valorization [32], etc. The widespread use due to the superiority of the DOE technique compared with one-factor-at-time (OFAT) or even with more simplistic trial and error (T&E) methods usually applied in industry, and second, it alludes to the statistics theory of being able to detect an effect discrimination between different realizations of a process input variable.

Few researchers have used a design that allows the development of empirical models with several independent variables, to examine the flotation of minerals. These empirical models are preferable to the theoretical ones, since the latter are too complex when they contain more than two independent variables.

For these reasons, in the present work a factorial design of central composition is used to study the influence of the chemical variables on the flotation of fluorite (whose values are normalized between  $-1$  and  $+1$ )

The model tested experiments with a series of points (experiments) around a point of central composition (central experiment), and with additional points (additional experiments), for the estimation of the quadratic terms of a polynomial model. This design satisfies the general requirements that all parameters of the mathematical model can be estimated without an excessive number of experiments.

#### 2.4.1. *Definition of Outputs (Response) 'Y'*

Generally, the evaluation indexes of mineral flotation include recovery, purity grade of key minerals and purity grade of contaminants. Thus, Fluorite Metallurgical Recovery (FMR) is defined as  $Y_1$ , Fluorite Purity Grade (FPG) is defined as  $Y_2$  while Silica Purity Grade (SPG) and Carbonates Purity Grade (CPG) are defined as  $Y_3$  and  $Y_4$ , respectively. Measurement unit of all responses are '%'.

#### 2.4.2. Definition of Input Variables (Factor) 'X'

Considering the feasibility of modeling and function analysis, dosage ratio of five reagents were chosen as factors. Potato starch ratio (PS), quebracho tree ratio (QT), white dextrin ratio (WD), oleic acid ratio (OA), and sodium silicate ratio (SS), and defined as X1, X2, X3, X4, and X5, respectively. The measurement unit of all factors is grams per kilograms of the mineral sample.

#### 2.4.3. Functional Model

The design proposed by Montgomery [33] is defined by three parameters: number of variables, X; constant p, which takes the values 0 for  $X < 5$  and 1 for  $X \geq 5$ ; and number of central points, nc.

These parameters originate three groups of points:

- $2^{X-p}$  points that constitute a factorial design
- $2 \cdot X$  axial points
- nc central points

The total number of points (experiments) will be given by the expression

$$n = 2^{X-p} + 2 \cdot X + nc \quad (1)$$

Experimental data were fitted to the following second-order polynomial equation

$$Y_i = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i X_i + \sum_{i=1}^5 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=2}^5 a_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

Where  $X_i$  represents operational variables;  $Y_i$  output response and  $a_i$  are constants.

Response surface design modeling and analyses were carried out using commercial software Statgraphics Centurion version 16.2. The analysis of variance (ANOVA) was employed for determination of significant variables affecting the aqueous extraction. f-value, p-value, and coefficient of determination (R<sup>2</sup> value) were carried out to determine the adequacy of developed model. The polynomial models are represented by 3D contour plot to elucidation of significant interaction affecting the responses using MATLAB software (MathWorks Inc.) to graphing.

The values of the operational variables were normalized to values from -1 to +1 by using the expression:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{max} - X_{min}} \quad (3)$$



Where  $X_n$  is the normalized value of FMR, FPG, SPG, and CPG;  $X$  is the absolute experimental value of the studied variable;  $\bar{X}$  is the average of  $X_{\max}$  and  $X_{\min}$ ; and  $X_{\max}$  and  $X_{\min}$  are the maximum and minimum values, respectively, of the selected variable.

### 3. Design of Experiments (DoE)

#### 3.1. Design of Montgomery Factorial Experiment

The first step of experiment design was to set the values for input variables. Considering the realistic value intervals, we assigned three levels for each factor as shown (Table 1). The concentrations of the medium level were based on internal reports whereas high levels were chosen taking into account that the mineral is formed by ultrafine particles (slimes) and therefore higher specific surface area. That fact makes necessary higher doses of reagents [34].

**Table 1.** Description of levels in selected factors

Factor Name	Low Level (-)	Medium level (0)	High Level (1)	Measurement Unit
PS	0.50	1.75	3.00	g kg <sup>-1</sup> of mineral sample
QT	0.25	0.75	1.25	g kg <sup>-1</sup> of mineral sample
WD	0.25	0.75	1.25	g kg <sup>-1</sup> of mineral sample
OA	0.50	1.75	3.00	g kg <sup>-1</sup> of mineral sample
SS	0.25	0.75	1.25	g kg <sup>-1</sup> of mineral sample

According to Equation (1), a three-level DoE with five variables ( $X$ ) requires 26 experimental runs. Three center-point experiments were added to evaluate the error 'ε'. The whole experiment plan including the 29 experimental runs is shown in Table 2.

**Table 2.** Experimental plan of three-level full factorial design

N° Experiment	PS	QT	WD	OA	SS
1	1.75 (0)	0.75 (0)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.75 (0)
2	1.75 (0)	0.75 (0)	0.75 (0)	1.75 (0)	1.25 (1)
3	1.75 (0)	0.75 (0)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.25 (-1)
4	1.75 (0)	0.75 (0)	0.75 (0)	3.00 (1)	0.75 (0)
5	1.75 (0)	0.75 (0)	0.75 (0)	0.50 (-1)	0.75 (0)
6	1.75 (0)	0.75 (0)	1.25 (1)	1.75 (0)	0.75 (0)
7	1.75 (0)	0.75 (0)	0.25 (-1)	1.75 (0)	0.75 (0)
8	1.75 (0)	1.25 (1)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.75 (0)

Nº Experiment	PS	QT	WD	OA	SS
9	1.75 (0)	0.25 (-1)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.75 (0)
10	3.00 (1)	0.75 (0)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.75 (0)
11	0.50 (-1)	0.75 (0)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.75 (0)
12	3.00 (1)	1.25 (1)	1.25 (1)	3.00 (1)	1.25 (1)
13	3.00 (1)	1.25 (1)	1.25 (1)	0.50 (-1)	0.25 (-1)
14	3.00 (1)	1.25 (1)	0.25 (-1)	3.00 (1)	0.25 (-1)
15	3.00 (1)	0.25 (-1)	1.25 (1)	3.00 (1)	0.25 (-1)
16	0.50 (-1)	1.25 (1)	1.25 (1)	3.00 (1)	0.25 (-1)
17	3.00 (1)	1.25 (1)	0.25 (-1)	0.50 (-1)	1.25 (1)
18	3.00 (1)	0.25 (-1)	1.25 (1)	0.50 (-1)	1.25 (1)
19	0.50 (-1)	1.25 (1)	1.25 (1)	0.50 (-1)	1.25 (1)
20	3.00 (1)	0.25 (-1)	0.25 (-1)	3.00 (1)	1.25 (1)
21	0.50 (-1)	0.25 (-1)	1.25 (1)	3.00 (1)	1.25 (1)
22	3.00 (1)	0.25 (-1)	0.25 (-1)	0.5 (-1)	0.25 (-1)
23	0.50 (-1)	0.25 (-1)	0.25 (-1)	3.00 (1)	0.25 (-1)
24	0.50 (-1)	0.25 (-1)	1.25 (1)	0.5 (-1)	0.25 (-1)
25	0.50 (-1)	1.25 (1)	0.25 (-1)	0.5 (-1)	0.25 (-1)
26	0.50 (-1)	0.25 (-1)	0.25 (-1)	0.5 (-1)	1.25 (1)
27	0.50 (-1)	1.25 (1)	0.25 (-1)	3.00 (1)	1.25 (1)
28	1.75 (0)	0.75 (0)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.75 (0)
29	1.75 (0)	0.75 (0)	0.75 (0)	1.75 (0)	0.75 (0)

In this study where the parameter  $p$  is 1, there is a considerable reduction in the number of points of the factorial design, without affecting the determination of the parameters of first and second orders. Due to this reason, this model has the advantage of needing fewer experiments than the neuroborrosal and full factorial design systems.

## 4. Results and Discussion

### 4.1. Mineral Characterization

Element composition of this by-product was measured using X-ray fluorescence (XRF) with the equipment “ARL Optim’X WDRXF” from Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA), with 50 kV, rhodium anode and LiF200, InSb and AX06 crystals, together with the Oxsas 2.2 software from Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA), (Table 3). Otherwise, chemical compounds were determined by chemical analysis (Table 4).

**Table 3.** XRF analysis of the pure mineral (mass fraction, %)

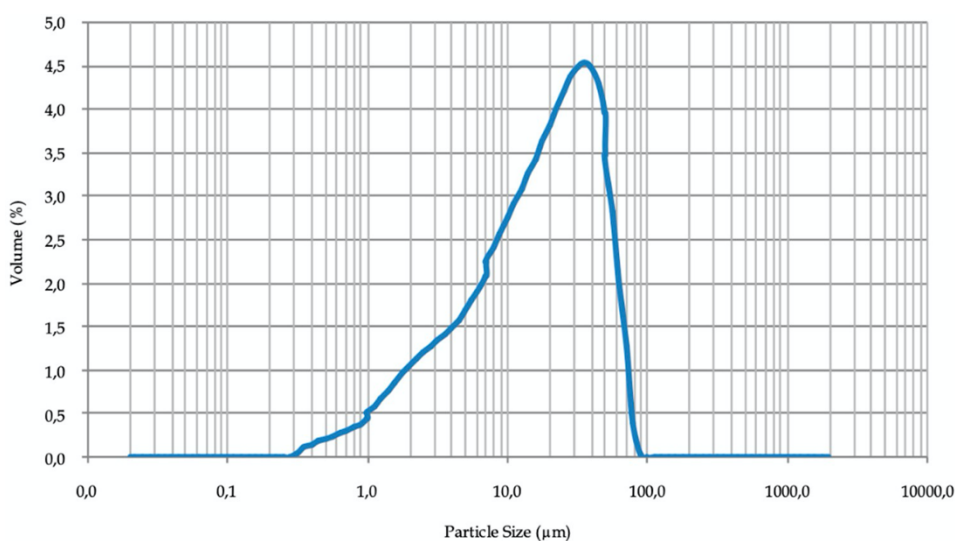
F	Ca	Mg	Si	Al	Pb	Fe	Zn	Others
20.79	52.91	6.88	16.33	0.62	0.38	0.32	0.08	1.69

**Table 4.** Chemical analysis of the pure mineral (mass fraction, %)

CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Metallic
41.00	34.50	7.20	15.90	1.40

Chemical analysis was carried out using the strict UNE-7-307-86 norm. This standard allowed the determination of calcium and magnesium carbonates, silica, metal oxides and fluorite using gravimetric methods.

The granulometric curve of the mineral was determined using Mastersizer Hydro 2000G laser diffraction particle size analyzer (A). The particle size of the mineral under study in this research was below 100  $\mu\text{m}$  (Figure 3), therefore it was not necessary to grind the sample since its size is already suitable for the flotation process [35]. However, a large part of the mineral was smaller than 20  $\mu\text{m}$  of particle size. Therefore, the mineral is susceptible to form slime coatings [9]. This will have a negative influence on the flotation, which renders a greater dosage of reagents necessary for the process.



**Figure 3.** Particle size distribution of mineral.

Before the analysis, once the flotation process was carried out, the concentrate and the process sterile were brought to dryness in an oven at 150 °C until constant weight. The drying time for this material at this temperature was between two and three hours. The results of FPG, SPG, CPG, and FMR for each experiment are shown in Table 5.

**Table 5.** Experiment Results of Three-level Full Factorial DOE

Nº Experiment	FPG	SPG	CPG	FMR
1	70.31	8.26	22.78	42.82
2	66.90	9.19	25.56	53.78
3	66.09	9.61	25.11	24.15
4	66.86	9.61	25.74	57.01
5	71.06	7.63	24.68	13.85
6	66.96	8.82	25.50	47.30
7	65.05	9.79	26.57	53.88
8	65.93	13.21	22.95	20.88
9	56.75	9.91	34.20	53.92
10	59.90	9.92	31.20	52.53
11	58.56	12.68	30.22	49.93
12	63.63	11.42	27.03	60.45
13	67.14	10.80	23.53	9.81
14	59.47	16.19	26.56	52.15
15	48.23	12.78	39.95	55.22
16	60.68	13.28	27.58	44.35
17	59.64	15.44	27.18	7.26
18	57.76	6.95	35.59	8.44
19	55.94	15.35	30.52	2.18
20	50.40	7.11	42.40	54.02
21	49.13	9.15	42.17	39.50
22	54.69	6.61	39.40	13.32
23	46.85	11.81	42.50	47.02
24	60.00	6.46	35.50	20.46
25	60.46	13.26	28.00	2.95
26	55.69	5.98	38.26	8.14
27	53.18	6.52	41.18	53.12
28	67.52	8.50	25.99	39.48
29	66.46	7.20	28.73	45.33

The optimum results with regards to of FPG were obtained for the variables close to the central point. For example, at the central point values of 70.31, 67.52, and 66.46 were obtained. Furthermore, this shows that the reproducibility of the method is excellent, obtaining similar values for the same experiment. On the other hand, the

optimum results for FMR were obtained, in general, when the doses of OA were highest (experiments 20 and 27). The worst result in term of carbonate purity grade is obtained at central point and with a silica grade purity of at least 6.46 (experiment 24). However, to determine the full influence of all the variables and their relationship with the rest, it is necessary to adjust and analyze the results from the described method.

#### 4.3. Model Fitting

According to the analysis of variance (ANOVA) results, many p-values are above 0.05, which mean that these factors or second order effects do not have statistically significant effects on the response studied. The fitting of the model of each response have to avoid terms of the factor that do not make a significant effect in order to simplify the Equation (2) of the mathematical model. Table 6 shows p-values from ANOVA table to test the acceptability of the model from a statistical perspective.

**Table 6.** p-value from ANOVA table to test the acceptability of the model from a statistical perspective.

Factor	P-Values Y <sub>1</sub>	P-Values Y <sub>2</sub>	P- Values Y <sub>3</sub>	P- Values Y <sub>4</sub>
X <sub>1</sub>	0.3492	0.0143	0.6638	0.2288
X <sub>2</sub>	0.3360	0.0000	0.0002	0.0010
X <sub>3</sub>	0.9301	0.0063	0.7137	0.2779
X <sub>4</sub>	0.0000	0.0001	0.1593	0.6406
X <sub>5</sub>	0.7130	0.1212	0.0535	0.0008
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.4447	0.0001	0.1308	0.0255
X <sub>1</sub> ·X <sub>2</sub>	0.8021	0.0112	0.3724	0.0005
X <sub>1</sub> ·X <sub>3</sub>	0.7897	0.6408	0.1155	0.0150
X <sub>1</sub> ·X <sub>4</sub>	0.4701	0.4633	0.1989	0.0363
X <sub>1</sub> ·X <sub>5</sub>	0.7966	0.0323	0.6912	0.0011
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0.2637	0.0008	0.0845	0.1724
X <sub>2</sub> ·X <sub>3</sub>	0.9966	0.2797	0.4636	0.0041
X <sub>2</sub> ·X <sub>4</sub>	0.3543	0.0022	0.0045	0.0159
X <sub>2</sub> ·X <sub>5</sub>	0.3853	0.0168	0.5380	0.1190
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.4973	0.6145	0.6253	0.9821
X <sub>3</sub> ·X <sub>4</sub>	0.7205	0.8249	0.2720	0.0246
X <sub>3</sub> ·X <sub>5</sub>	0.5585	0.2872	0.0620	0.0047
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	0.1751	0.0382	0.2431	0.6605
X <sub>4</sub> ·X <sub>5</sub>	0.5227	0.0481	0.0017	0.0019
X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	0.3581	0.9798	0.6972	0.7114

The proposed adjusted model fits satisfactorily to the results obtained, with correlation coefficients shown in Table 7 for each response.

**Table 7.** ANOVA correlation coefficients

Coefficient	R <sup>2</sup>	Durbin-Watson statistic	Average absolute error ( $\epsilon$ )
Y <sub>1</sub>	91.58	3.02 (P=0.94)	3.60
Y <sub>2</sub>	98.51	1.17 (P=0.01)	0.46
Y <sub>3</sub>	93.23	1.91 (P=0.22)	0.50
Y <sub>4</sub>	96.64	1.90 (P=0.22)	0.99

Otherwise, the regression coefficients of Equation (2) are shown in Table 8. The regression coefficients of the factor and second order effects that do not have a p-values under 0.05 do not make any significant effect on Equation (2).

**Table 8.** Regression coefficients for each response Y

Coefficient	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
a <sub>0</sub>	44.83	66.95	9.28	25.95
a <sub>1</sub>	2.53	1.13	0.15	0.83
a <sub>2</sub>	-2.60	3.70	2.15	-3.19
a <sub>3</sub>	-0.23	1.33	0.13	0.74
a <sub>4</sub>	20.91	-2.44	0.52	-0.31
a <sub>5</sub>	0.97	-0.63	-0.76	3.32
a <sub>6</sub>	5.54	-7.29	1.53	4.71
a <sub>7</sub>	0.70	1.26	0.33	-3.74
a <sub>8</sub>	0.74	0.19	-0.63	-2.08
a <sub>9</sub>	2.05	0.30	0.50	1.69
a <sub>10</sub>	0.72	0.99	0.15	-3.36
a <sub>11</sub>	-8.29	-5.18	1.79	2.58
a <sub>12</sub>	0.01	0.45	-0.27	-2.68
a <sub>13</sub>	2.65	1.71	-1.39	2.05
a <sub>14</sub>	2.48	-1.16	0.23	-1.18
a <sub>15</sub>	4.90	-0.52	-0.46	0.04
a <sub>16</sub>	-1.00	0.09	0.42	1.86
a <sub>17</sub>	-1.65	-0.44	0.77	-2.61
a <sub>18</sub>	-10.26	2.44	-1.15	-0.79
a <sub>19</sub>	1.80	0.90	-1.65	3.07
a <sub>20</sub>	-6.72	-0.03	-0.37	-0.66

#### 4.3.1. *Fluorite Metallurgical Recovery (FMR)*

Figure 4 shows how each of the reagents influenced FMR inside the tested range. As can be seen, the variable that most influenced the FMR was the dosage of OA, achieving the maximum fluorite recovery at the top point of the reagent dosage. Accordingly, if the objective is to carry out a roughing of the starting mineral, the flotation with the largest value of OA must be carried out in order to achieve a sterile with the minimum fluorite grade. On the other hand, an excess of QT and SS inhibit FMR while PS and WD have a minimum at their center point being more economically viable to use a lower dosage of the two reagents.

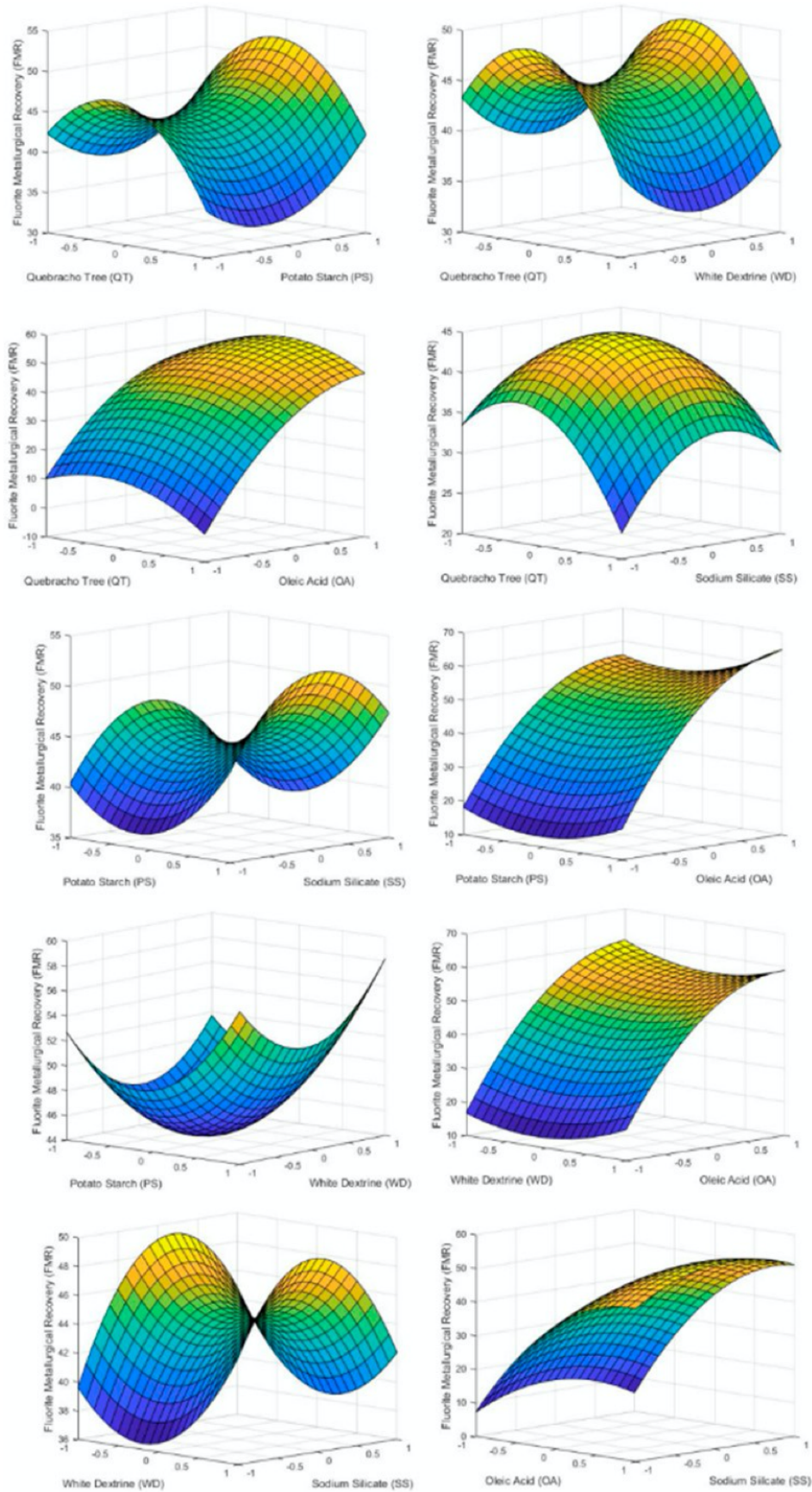


Figure 4. 3D surface graphs of FMR showing the effect of PS, QT, SS, OA, and WD.



Comparing the graphs with the results of the p-values in Table 6, it can be seen how the factors with lower p-values have a greater effect on FMR. In this case only factor X4 (oleic acid) has a significant effect on FMR because the p-values of the rest factors and second order effect are above 0.05. This fact can be seen in the graphs of Figure 4 where only AO has a marked slope in the studied range.

#### 4.3.2. Fluorite Purity Grade (FPG)

The influence of reagent on FPG is shown in Figure 5. It is observed that PS and QT reached a maximum close to their central point. On the other hand, WD and SS are the reagents whose variation influenced the FPG the least. The fact that WD did not have a considerable effect was due to the effect of PS [15,16]. PS, being a carbonate flocculant, inhibits the effect of WD as a dispersant due to the concentrations of PS used compared to WD.

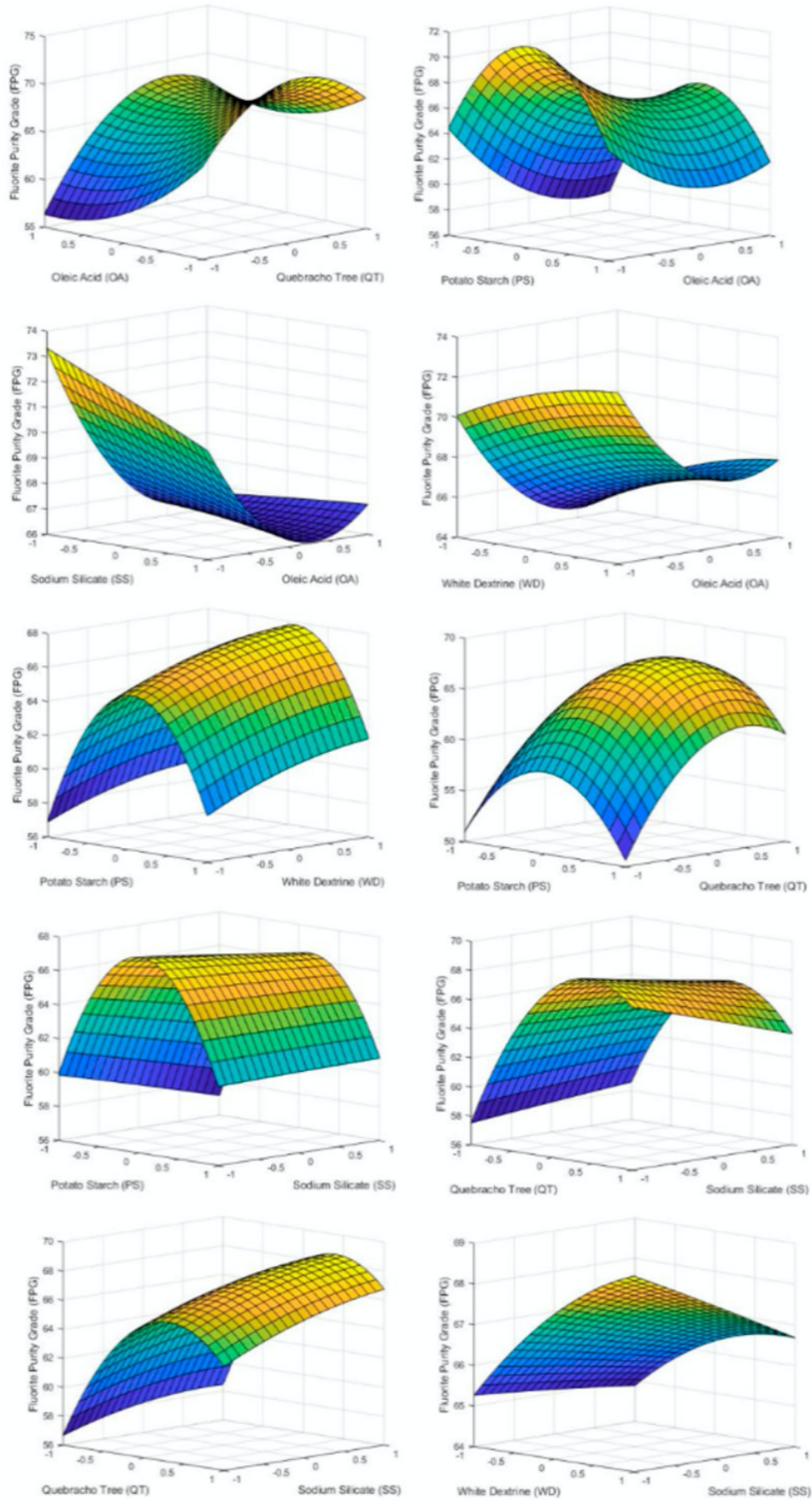


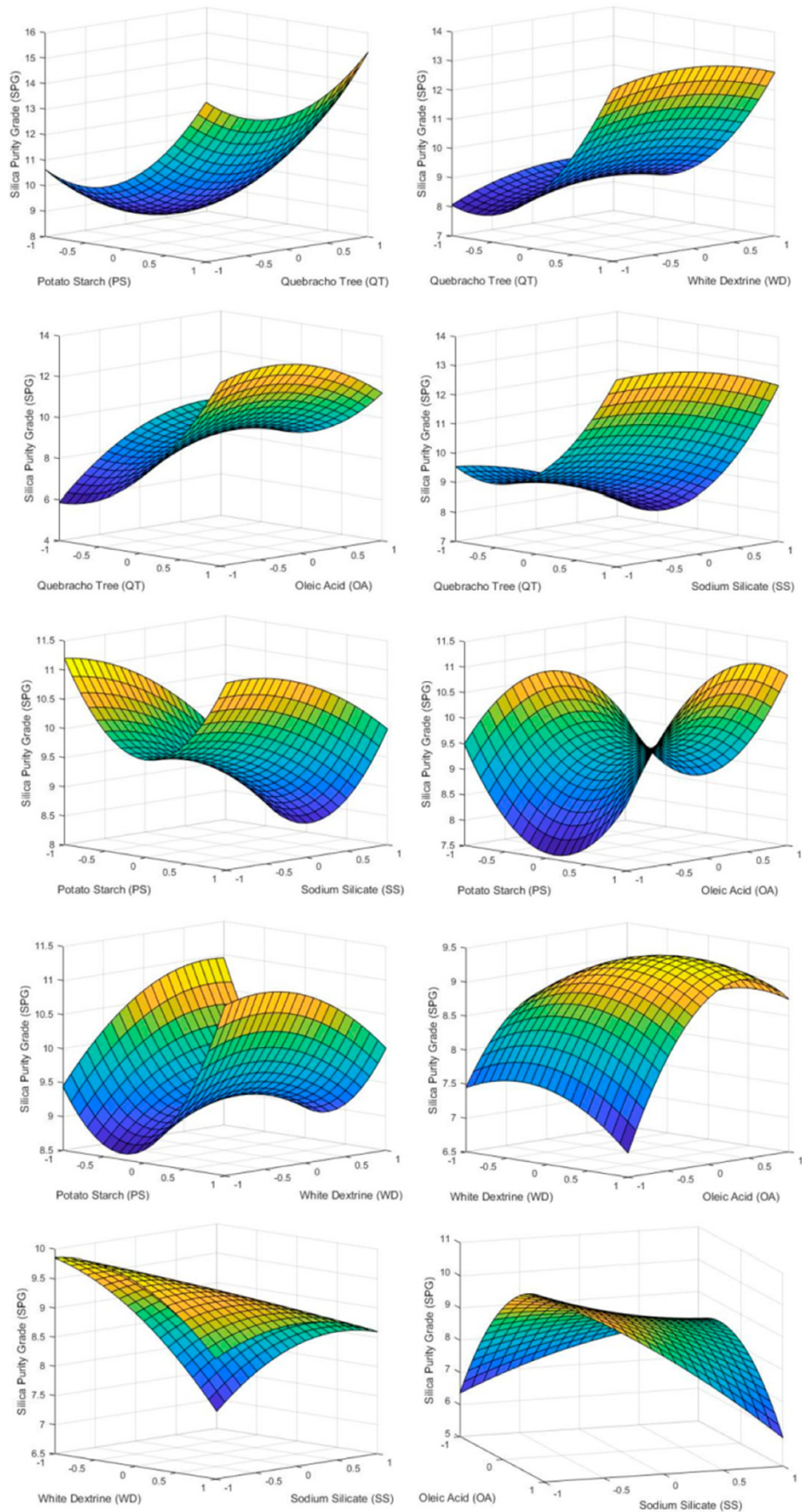
Figure 5. 3D surface graphs of FPG showing the effect of PS, QT, SS, OA, and WD.

As the oleic acid dose increased, the FPG decreases, reaching a minimum close to its upper level. This fact is due to the fact that high doses of OA promote the flotation of the rest of minerals present in the flotation cell. Therefore, it is necessary to determine the optimum value of OA dosage based on the desired FMR since it is not economically viable to obtain a very high FPG if the FMR is extremely low.

If graphs of Figure 5 are compared with the p-value of Table 6 for Y2, it can be seen that all of the factors except SS (X5) have an important effect on FPG. Some interactions between factors also are statistically significant for FPG. It is the case of PS and QT (X1X2), PS and SS (X1X5), QT and OA (X2X4), QT and SS (X2X5), OA and SS (X4X5). Finally, some quadratic effects show influence in FPG as PS<sup>2</sup>, QT<sup>2</sup>, and OA<sup>2</sup>.

#### 4.3.3. Silica Purity Grade (SPG)

The reagents influencing SPG the most were QT and SS. High doses of QT have an undesired effect, achieving high values of silica concentration in the froth. This was due to the fact that QT acts as a depressant of carbonates and fluorite when high doses are used (Figures 6 and 7). PS has a behaviour similar to QT in terms of SPG but with less notoriety due to its lower energy as a carbonate depressor [15]. Otherwise high doses of SS reach a minimum, around 8% of silica concentrate in the froth phase, due to the effect of SS as a silica depressant [36].



**Figure 6.** 3D surface graphs of SPG showing the effect of PS, QT, SS, OA, and WD.

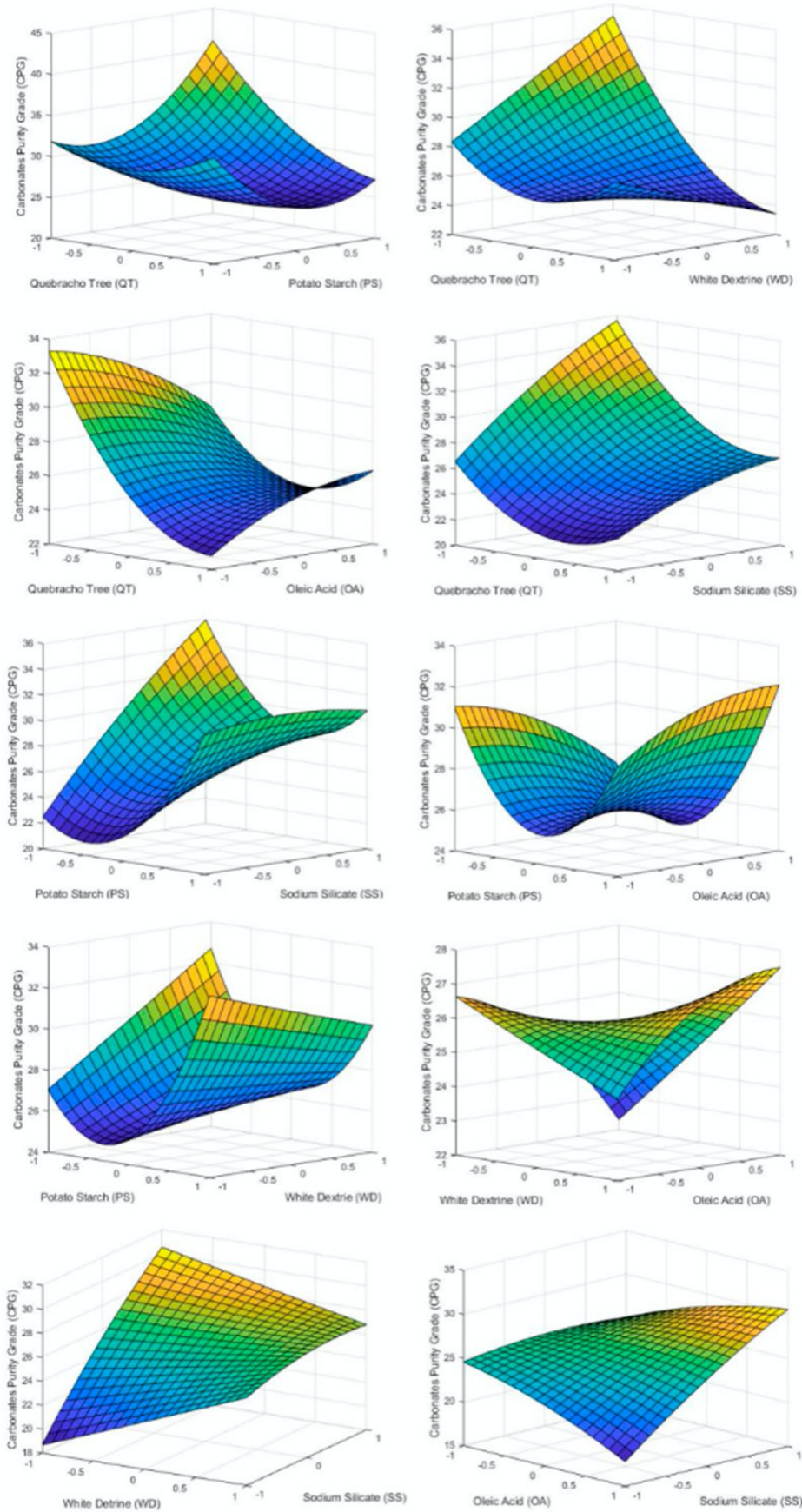


Figure 7. 3D surface graphs of CPG showing the effect of PS, QT, SS, OA, and WD.

Low doses of OA showed the lowest value obtained of concentration of silica 7.60%. This is due to the fact that OA also acts as a silica collector with less affinity than fluorite. Varying the dosage of WD showed no effects.

Comparing what it is shown in graphs of Figure 6 and p-value of Table 6, it can be seen that QT is the only factor that make a significant effect on SPG (p-value under 0.05). Also, two factor interactions make a statistical significance on SPG which are QT•OA and OA•SS.

#### 4.3.4. Carbonates Purity Grade (CPG)

As the dosage of QT and PT was increased, the amount of carbonate in the froth phase decreases. This supports work carried out by previous studies [14–37] regarding carbonate depression. Otherwise even with high doses of OA it does not present itself as a carbonate collector.

Since WD is low energetic depressant of carbonates, it does not show any considerable effect on CPG. This is due to the termination of the dispersing effect of PT.

SS in Figure 7 has an effect similar to that presented by QT in Figure 6. High doses of SS promoted the flotation of carbonates. This fact leads to the conclusion that for this type of deposit it is not convenient to depress carbonates and silica at the same time.

As can be seen in Table 6 QT and SS are the only factors that have significance effect on CPG. Those corroborate what is shown in Figure 7 and discussed in the paragraphs before. Table 6 also shows some interaction between factors that have a statistical effect on CPG. They are PT•QT, PT•WD, PT•SS, QT•WD, QT•OA, WD•OA, WD•SS, and OA•SS.

#### 4.3.5. Optimization of the Regression Model

Equation (2) was derived for each response ( $Y_i$ ) using the  $a_i$  values of Table 8. It was done using commercial software Statgraphics Centurion version 16.2. The optimization lets to the optimal value of  $X_i$  normalized between  $-1$  and  $+1$ .

In the case of FMR and FPG, optimization aimed to obtain the maximum value. On the other hand, for the SPG and CPG responses the minimum value was obtained (Table 9). By means of a single flotation stage, the optimal values for each of the responses showed outstanding values highlighting a FMR of 70.12% and a FPG of 74.50%.

Table 9. Optimal values for each response  $Y_i$

Variable	FMR Optimum	FPG Optimum level	SPG Optimum level	CPG Optimum level
PS	1.00	-0.12	0.00	-1.00
QT	0.06	0.26	-1.00	-1.00
WD	0.99	0.53	-0.97	-1.00
OA	0.99	-1.00	-1.00	1.00
SS	0.16	-1.00	1.00	-1.00
Optimum value (%)	70.12	74.50	4.98	5.50

In the case of the flotation process carried out in this research, the optimization of the model has short utility if the optimization of multiple responses is not performed. Through multiple optimization of FMR and FPG, assigning an equal weight to each response, the optimal factors values are shown in Table 10. The results obtained for each response were 68.99% FPG and 60.45% FMR.

Table 10. Multiple Optimal values for each response FMR and FPG

Factor ( $X_i$ )	$X_i$ level value	$X_i$ value (g kg mineral <sup>-1</sup> )
PS	0.45	1.68
QT	0.58	0.86
WD	1.00	1.25
OA	1.00	3.00
SS	0.22	0.85

With the optimization, the final regression equation can be defined as follows:

$$FMR = a_{01} + a_{11}0.45 + a_{21}0.58 + a_{31} + a_{41} + a_{51}0.22 + a_{61}0.45^2 + a_{71}0.45 \cdot 0.58 + a_{81}0.45 + a_{91}0.45 + a_{101}0.45 \cdot 0.22 + a_{111}0.58^2 + a_{121}0.58 + a_{131}0.58 + a_{141}0.58 \cdot 0.22 + a_{151} + a_{161} + a_{171}0.22 + a_{181} + a_{191}0.22 + a_{201}0.22^2 \quad (4)$$

$$FPG = a_{02} + a_{12}0.45 + a_{22}0.58 + a_{32} + a_{42} + a_{52}0.22 + a_{62}0.45^2 + a_{72}0.45 \cdot 0.58 + a_{82}0.45 + a_{92}0.45 + a_{102}0.45 \cdot 0.22 + a_{112}0.58^2 + a_{122}0.58 + a_{132}0.58 + a_{142}0.58 \cdot 0.22 + a_{152} + a_{162} + a_{172}0.22 + a_{182} + a_{192}0.22 + a_{202}0.22^2 \quad (5)$$

Based on these results, it has gone from having a non-marketable by-product with 41,00% of FPG to recover, in a single flotation stage, 60.45% of the fluorite content with an FPG of 68.99%. The product obtained is marketable as metallurgical grade fluorite.

## 5. Conclusions

Based on the results of this work, optimal dosages of reagents were  $1.68 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of potato starch,  $0.86 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of quebracho tree,  $1.25 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of dextrin,  $3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of oleic acid, and  $0.85 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of water glass. However, taking into account the effect of QT and SS on silica and carbonates respectively, it is not considerable to use these two reagents at the same time. The process would be improved if it is divided in two stages. Firstly, decarbonation is used excluding SS to depress carbonates. Secondly, SS would be used to depress silica. Therefore, in this research it is found that WD as a reagent has no significant effect on any of the mineralogical species present in the mineral deposit. It is due to the coagulant effect produced by PS on the dispersing action of the WD. The elimination of WD in the flotation process would lead to greater economic profitability.

In the roughing stage, high recoveries and therefore high doses of OA are required. However, it must be taken into account for future flotation stages that high doses of OA limit the purity of the concentrate in fluorite. The optimization of multiple responses led to obtain a marketable product, in a single flotation stage, with 68.99% of fluorite and a metallurgical recovery of 60.45%.

To sum up, the mathematical model proposed by Montgomery fits the obtained data satisfactorily. Through this model, processes with a reduced number of experiments can be optimized obtaining remarkable results. The proposed mathematical model has limitations compared to others such as full factorial designs, Box–Behnken or neuroborrosal systems. The great reduction of experiments that can be achieved with the Montgomery model makes it more susceptible to wrong optimizations or not so close to the optimum. However, its use in very complex systems makes this model truly useful due to its simplicity and decent results.

## References

1. Kriek, G.; Sarakovskis, A.; Springis, M. Ordering of fluorite-type phases in erbium-doped oxyfluoride glass ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018, 38, 235–243.
2. Zhong, Y.; Zhang, W.; Ma, D.; Xu, D.; Lin, Z. A three-dimensional lead borate with a fluorite net constructed from different cluster building units. *Inorg. Chem. Commun.* 2017, 86, 108–111.
3. Bocharov, D.; Piskunov, S.; Zhukovskii, Y.F.; Spohr, E.; D'yachkov, P.N. First principles modeling of 3d-metal doped three-layer fluorite-structured TiO<sub>2</sub> (4, 4) nanotube to be used for photocatalytic hydrogen production. *Vacuum* 2017, 146, 562–569.
4. Maki, R.S.; Kobayashi, K.; Suzuki, Y. Electrical properties of murataite modules with complex and large-volume fluorite-type superstructures. *Mater. Res. Bull.* 2016, 84, 254–258.
5. Wills, B.A.; Finch, J. *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, 8th ed.; Butterworth-Heinemann: Montreal, QC, Canada, 2015; pp. 265–310.
6. Fuerstenau, D.W. *An introduction: Physicochemical methods of separation*. In *Development in Mineral Processing*, 2nd ed.;
7. Laskowski, J.S., Ralston, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Holland, 1992; Volume 12, pp. 225–241.



8. Yianatos, J.; Bergh, L.; Vinnett, L.; Panire, I.; Iriarte, V. Correlation between the top of froth grade and the operational variables in rougher flotation circuits. *Miner. Eng.* 2016, 99, 151–157.
9. Kowalczyk, P.B.; Drzymala, J. Surface flotation of particles on liquids, Principles and applications. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2012, 393, 81–85.
10. Yu, Y.; Ma, L.; Cao, M.; Liu, Q. Slime coatings in froth flotation: A review. *Miner. Eng.* 2017, 114, 26–36.
11. Leistner, T.; Peuker, U.A.; Rudolph, M. How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation. *Miner. Eng.* 2017, 109, 1–9.
12. Wang, L.; Peng, Y.; Runge, K.; Bradshaw, D. A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. *Miner. Eng.* 2015, 70, 77–91.
13. Zhou, W.; Moreno, J.; Torres, R.; Valle, H.; Song, S. Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant. *Miner. Eng.* 2013, 45, 142–145.
14. Zhang, G.; Gao, Y.; Chen, W.; Liu, D. The Role of Water Glass in the Flotation Separation of Fine Fluorite from Fine Quartz. *Minerals* 2017, 7, 157.
15. Rutledge, J.; Anderson, C.G. Tannins in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. *Metals* 2015, 5, 1520–1542.
16. Yang, S.; Li, C.; Wang, L. Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite. *Powder Technol.* 2017, 320, 346–357.
17. Song, S.; López-Valdivieso, A.; Martínez-Martínez, C.; Torres-Armenta, R. Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing. *Miner. Eng.* 2006, 19, 912–917.
18. Jian, B.X. *Flotation Reagents*, 3rd ed.; Metallurgical Industry Press: Beijing, China, 1981; pp. 126–169.
19. Gao, J.; Sun, W.; Hu, Y.; Wang, L.; Liu, R.; Gao, Z.; Lyu, F. Propyl gallate: A novel collector for flotation separation of fluorite from calcite. *Chem. Eng. Sci.* 2019, 193, 255–263.
20. Zhang, Y.; Song, S. Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme. *Miner. Eng.* 2003, 16, 597–600.
21. Zhu, H.; Qin, W.; Chen, C.; Chai, L.; Jiao, F.; Jia, W. Flotation separation of fluorite from calcite using polyaspartate as depressant. *Miner. Eng.* 2018, 120, 80–86.
22. Zhang, C.; Sun, W.; Hu, Y.; Tang, H.; Yin, Z.; Guan, Q.; Gao, J. Investigation of two-stage depressing by using hydrophilic polymer to improve the process of fluorite flotation. *J. Clean. Prod.* 2018, 193, 228–235.
23. Jafari, M.; Chelgani, S.C.; Pourghahramani, P.; Ebadi, H. Measurement of collector concentrations to make an efficient mixture for flotation of a low grade apatite. *Measurement* 2018, 121, 19–25.
24. Vadlakonda, B.; & Mangadoddy, N. Hydrodynamic study of three-phase flow in column flotation using electrical resistance tomography coupled with pressure transducers. *Sep. Purif. Technol.* 2018, 203, 274–288.
25. Asadi, M.; Mohammadi, M.T.; Moosakazemi, F.; Esmaeili, M.J.; Zakeri, M. Development of an environmentally friendly flowsheet to produce acid grade fluorite concentrate. *J. Clean. Prod.* 2018, 186, 782–798.
26. Fisher, R.A. *Statistical Methods for Research Workers*, 5th ed.; Oliver and Boyd Ltd.: Edinburgh, Great Britain, 1925; pp. 80–317.

27. Kazemian, M.E.; Ebrahimi-Nejad, S.; Jaafariana, M. Experimental Investigation of Energy Consumption and Performance of Reverse Osmosis Desalination using Design of Experiments Method. *Desalination* 2018, 7, 9.
28. Sun, N.; Wu, Y.; Chen, H.; Fang, Y. An energy-optimal solution for transportation control of cranes with double pendulum dynamics: Design and experiments. *Mech. Syst. Signal Process.* 2018, 102, 87–101.
29. Nguyen, A.T.; Sentouh, C.; Popieul, J.C. Fuzzy steering control for autonomous vehicles under actuator saturation: Design and experiments. *J. Frankl. Inst.* 2018, 355, 9374–9395.
30. Didaskalou, C.; Kupai, J.; Cseri, L.; Barabas, J.; Vass, E.; Holtzl, T.; Szekely, G. Membrane-grafted asymmetric organocatalyst for an integrated synthesis–separation platform. *ACS Catal.* 2018, 8, 7430–7438.
31. Yu, C.; Guo, X.; Shen, M.; Shen, B.; Muzzio, M.; Yin, Z.; Sun, S. Maximizing the Catalytic Activity of Nanoparticles through Monolayer Assembly on Nitrogen-Doped Graphene. *Angew. Int. Ed.* 2018, 57, 451–455.
32. Rajput, S.J.; Sathe, M.A. Application of Doe and Statistical Analysis for Development and Validation of Analytical Method for Chlorhexidine Gluconate and Cetrime in its Bulk and Pharmaceutical Dosage Forms. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2018, 9, 2800–2806.
33. Dahmane, N.; Ayad, A.; Bensaid, S. Eddy current evaluation of recovered conductive waste purity. *Waste Manag.* 2018, 77, 43–49.
34. Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*, 9th ed.; John Wiley & Sons: Cary, NC, USA, 2017; pp. 141–147.
35. Laskowski, J.S. *Reagents*. *Dev. Miner. Process.* 2001, 14, 111–179.
36. Nikolaev, A. Flotation kinetic model with respect to particle heterogeneity and roughness. *Int. J. Miner. Process.* 2016, 155, 74–82.
37. Al-Thyabat, S. Empirical evaluation of the role of sodium silicate on the separation of silica from Jordanian siliceous phosphate. *Sep. Purif. Technol.* 2009, 67, 289–294.
38. Sarquís, P.E.; Menéndez-Aguado, J.M.; Mahamud, M.M.; Dzioba, R. Tannins: The organic depressants alternative in selective flotation of sulfides. *J. Clean. Prod.* 2014, 84, 723–726.

© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/powtec](http://www.elsevier.com/locate/powtec)



## Influence of physical and chemical parameters on ultrafine fluor spar froth flotation

J.R. Corpas-Martínez<sup>a,b</sup>, M. Calero<sup>a</sup>, A. Pérez<sup>a,\*</sup>, M.A. Martín-Lara<sup>a</sup>, C. Amor-Castillo<sup>b</sup>, R. Navarro-Domínguez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain

<sup>b</sup> Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 September 2019

Received in revised form 12 December 2019

Accepted 12 June 2020

Available online 20 June 2020

#### Keywords:

Flotation

Fluorite

Slimes

Optimization

DoE

### ABSTRACT

The formation of slime particles in processes of minerals grinding limits froth flotation. Minera de Órgiva S.L. (Spain) produces slime sludge containing 41.05% of CaF<sub>2</sub> from a fluorite ore. Slimes have a very small particle diameter with very high specific surface area making this material difficult to process by froth flotation even when the grade of the material is high. Furthermore, removing this fraction of the mineral from the flotation process generates a waste that causes the appearance of slagheap that affects negatively the environment. This work studies the influence of aeration flow rate, time of flotation, agitator speed and pH in the flotation process of fluorite slimes. Results were adjusted to a polynomial mathematical model. An optimum 76.21% of fluorite grade was achieved with a metallurgical recovery of 70.57% using values of 0.8 m<sup>3</sup>/h of air flow rate, 7 min of flotation time, 1100 rpm and pH of 9.25.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Fluorite (CaF<sub>2</sub>) is the main source of fluoride and has been considered as an important strategic mineral in the last few years [1]. Fluorite is an abundant mineral that appears globally with significant deposits in over 9,000 areas [2]. It may appear as a vein deposit, especially with metallic minerals, where it often forms a part of the gangue and may be associated with galena, sphalerite, barite, quartz, and calcite [3].

Froth flotation process is about taking advantage of the natural hydrophobicity of liberated minerals and making them hydrophobic individually to carefully separate them from one another and the slurry they are in. It should be noted that the separation of fluorite from calcite by flotation technique is quite difficult due to their similar surface properties, and therefore similar interactions with fatty acid collectors [4,5]. To minimize this problem it is necessary to use suitable depressors, tannings are the main one used to depress calcite, and in the correct dosage [6–9].

Grinding process is necessary in froth flotation to liberate minerals. However, large quantities of fine gangue minerals are generated in this process due to either the fine grind or the clayey nature of the ore [10]. These fine mineral particles are known as “slimes”, and they have many injurious effects on froth flotation such as increasing reagents consumption and pulp viscosity, coating the surfaces of valuable minerals and decreasing the froth stability [11–13]. Although a great

number of researches have been performed on slime coatings [14,15], few studies focused on the reduction of the adverse effects caused by slime coating either in laboratory or in business flotation operations.

An effective way to minimize the undesirable effects of slime coating is to optimize the variables that take part in froth flotation process. Variables affecting froth flotation can be divided in two groups: chemical and physical. Reagents type and dosages take an important role depending on the ore type. Flotation of fluorite ores typically used tannings to depress calcite and ferrous minerals, starch and/or dextrin to depress quartz and a fatty acid collector [8,16–18]. The effect of the different reagents is affected with the pH of the flotation process. Due to this fact it is important to choose the appropriate pH modifying agent and carry out the flotation process at an optimum pH [19].

On the other hand, the physical variables that affect the flotation process also have a significant influence and do not attract as much attention as the chemical variables. Furthermore, physical variables show an effect on the chemical variables that should be studied [20]. Aeration flow has a direct effect on bubble size distribution and hence, in froth stability [21]. Otherwise, agitation speed leads to a better mixture of pulp and reagents in a flotation cell, avoiding particle sedimentation [22].

The process of mineral flotation presents different stages if the objective is to maximize grade or recovery. Roughing is the first step when the aim is to obtain the maximum recovery, scavenging is used to recover the mineral of interest present in the roughing sterile and finally the cleaner step aims to achieve the maximum grade. These three steps have different times of process and therefore, this physical variable has to be studied in froth flotation optimization [23].

\* Corresponding author.

E-mail address: [aperezm@ugr.es](mailto:aperezm@ugr.es) (A. Pérez).



## Influence of physical and chemical parameters on ultrafine fluor spar froth flotation

J. R. Corpas-Martínez<sup>a, b</sup>, M. Calero<sup>a</sup>, A. Pérez-Muñoz<sup>a\*</sup>, M.A. Martín-Lara<sup>a</sup>, C. Amor-Castillo<sup>b</sup>, R. Navarro-Domínguez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Department of Chemical engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain*

<sup>b</sup> *Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain*

**Abstract:** The formation of slime particles in the processes of crushing and grinding of minerals is a factor that limits froth flotation. Minera de Orgiva S.L. (Spain) produces slime sludge containing 41.05 F<sub>2</sub>Ca from the benefice of a fluorite ore. Slimes have a very small particle diameter with very high specific surface area making this material difficult to process by froth flotation technique even when the law of the material is high. Furthermore, removing this fraction of the mineral from the flotation process generates waste that causes the appearance of slagheap that affect negatively the environment. In order to make this byproduct salable in the metallurgical fluor spar market, this research studies the influence of physical variables and pH in the flotation process of fluorite slimes. Three mechanical variables were studied: aeration flow rate, time of flotation and agitator speed moreover different pH was tested. In order to evaluate the influence of each variable the results were adjusted to a polynomial mathematical model based in the relation between the variables and the measured factors. Optimizing the process 76.21% of fluorite law is achieved in a single rougher steep with a metallurgical recovery of 70.57% using values of 0.8 m<sup>3</sup>/h air flow rate, 7 minutes of time flotation, 1100 rpm and pH 9.25.

*Keywords: Flotation, Fluorite, Slimes, Optimization, DoE.*

---

### 1. Introduction

Fluorite (CaF<sub>2</sub>) is the main source of fluoride and has been considered as an important strategic mineral in the last few years [1]. Fluorite is an abundant mineral that appears globally with significant deposits in over 9.000 areas [2]. It may appear as a vein deposit, especially with metallic minerals, where it often forms a part of the gangue and may be associated with galena, sphalerite, barite, quartz, and calcite [3].

Froth flotation process is about taking advantage of the natural hydrophobicity of liberated minerals and making them hydrophobic individually to carefully separate them from one another and the slurry they are in. It should be noted that the separation of fluorite from calcite by flotation technique is quite difficult due to their similar surface properties, and therefore similar interactions with fatty acid collectors [4,5]. To minimize this problem, it is necessary to use suitable depressors, tannings are the main one used to depress calcite, and in the correct dosage [6–9].

Grinding process is necessary in froth flotation to liberate minerals. However, large quantities of fine gangue minerals are generated in this process due to either the fine grind or the clayey nature of the ore [10]. These fine mineral particles are known as “slimes”, and they have many injurious effects on froth flotation such as increasing reagents consumption and pulp viscosity, coating the surfaces of valuable minerals and decreasing the froth stability [11–13]. Although a great number of researches have been performed on slime coatings [14,15], few studies focused on the reduction of the adverse effects caused by slime coating either in laboratory or in business flotation operations.

An effective way to minimize the undesirable effects of slime coating is to optimize the variables that take part in froth flotation process. Variables affecting froth flotation can be divided in two groups: chemical and physical. Reagents type and dosages take an important role depending on the ore type. Flotation of fluorite ores typically used tannings to depress calcite and ferrous minerals, starch and/or dextrin to depress quartz and a fatty acid collector [8,16–18]. The effect of the different re- agents is affected with the pH of the flotation process. Due to this fact it is important to choose the appropriate pH modifying agent and carry out the flotation process at an optimum pH [19].

On the other hand, the physical variables that affect the flotation process also have a significant influence and do not attract as much attention as the chemical variables. Furthermore, physical variables show an effect on the chemical variables that should be studied [20]. Aeration flow has a direct effect on bubble size distribution and hence, in froth stability [21]. Otherwise, agitation speed leads to a better mixture of pulp and reagents in a flotation cell, avoiding particle sedimentation [22].

The process of mineral flotation presents different stages if the objective is to maximize grade or recovery. Roughing is the first step when the aim is to obtain the maximum recovery, scavenging is used to recover the mineral of interest present in the roughing sterile and finally the cleaner step aims to achieve the maximum grade. These three steps have different times of process and therefore, this physical variable has to be studied in froth flotation optimization [23].

Since most of the variables that influence fluorite froth flotation are numerical data, there will be an infinite amount of variable portfolios. Though the application of simulation software can significantly reduce the experiment cost and enhance the experiment efficiency when each variable has a specific value, it can hardly deal with the situation of infinite potential variable combinations. Therefore, the experimental design must be carefully considered, which can identify the key variables and their optimum value intervals with as fewer experiments [24]. To solve this problem, DoE methodology was applied in this paper to fluorite froth flotation processes under slime coating. With the statistical analysis of simulation data, the functional relationship model was set up, discussing the influences of different variables on the performance of flotation process. Mathematical adjustment models are very powerful tools when it comes to studying complex systems. The variables of operation in complex systems influence the process in a combined way, causing synergies between them. When a design of experiments is carried out, the operating variables are set in a range and the response variable values are obtained experimentally. In a Central Composite Design of experiments (CCD) the classical polynomial fit has been widely used. However, the neuro-fuzzy model has been re- ported to give better results when it is applied to

multivariable systems. The process optimization is crucial in order to operate in a viable way from the environmental and economical point of view. The neuro-fuzzy model is a more accurate alternative for the optimization of the processes. Finally, the mathematical model searched for and tested the optimum variables combination. [25–27]

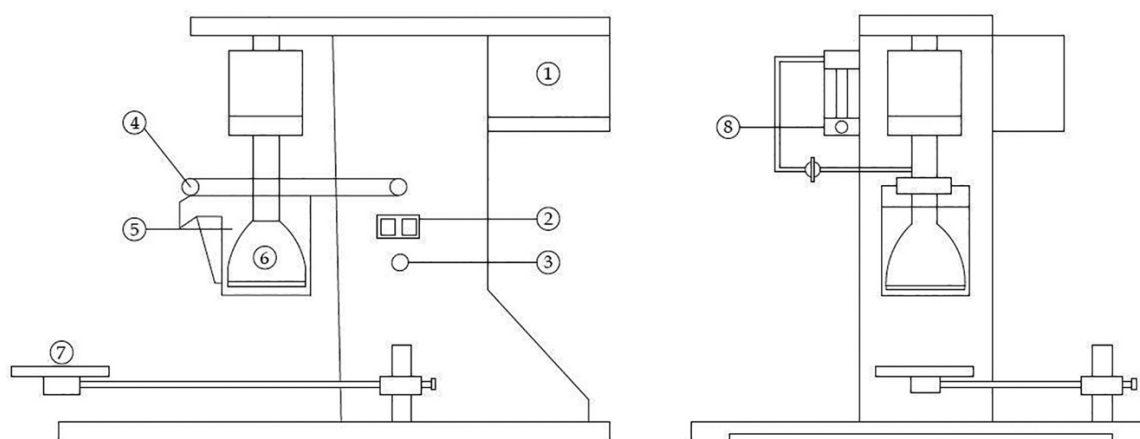
## 2. Material and methods

### 2.1. Mineral

The mineral used in this work comes from the Lújar Mine, Granada (Spain), owned by Minera de Órgiva S.L. Concretely, the mineral used in this research is a byproduct generated in medium dense plant for the production of metallurgical grade fluor spar.

### 2.2. Flotation

Flotation tests were conducted in a D12 multi-cell flotation cell of 2 L capacity, motor power of 120 W and operating voltage of 400 V (Figure 1)



1- Engine; 2- Switches; 3- Agitation speed regulator; 4- Froth scraper; 5- Flotation cell; 6- Agitator; 7- Plate support; 8- Sub-aeration current meter

**Figure 1.** D12 multi-cell flotation cell equipment.

Denver Equipment, England. For each test, a 500 g of mineral sample was dispersed in 2 L of water at 25 °C of temperature. Five different reagents were added at a fixed dosage to the froth flotation process. Potato starch and oleic acid dosage were both 1.75 g/kg of mineral while quebracho, white dextrin and water glass dosage were 0.75 g/kg of mineral for each one. The reagents were added separately and conditioning for 5 min except oleic acid that was set to 2 min in the last step. For individual mineral flotation, the float and sink products were collected, filtered, and dried. The flotation recovery was calculated based on the solid weight distribution between these two products.

### 2.3. Chemical reagents

All the chemical reagents used were of analytical grade. Sodium Silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) of 99% purity supplied by PA-Panreac; Quebracho Tree of 99% purity supplied by PA-Panreac; Potato Starch of 99% purity supplied by PA-Panreac; White Dextrin of 99% purity supplied by PA-Panreac; Sodium Hydroxide (NaOH) of 99% purity supplied by PA-Panreac; Oleic Acid of 99% purity supplied by PA-Panreac.



## 2.4. Functional model description

DoE has been used since the last century as a tool to optimize several processes in many different fields. Energy saving [28,29], process development [30,31], material fabrication [32], analytical chemistry [33], waste valorization [34], etc. Firstly, the widespread use is due to the superiority of the DoE technique compared with one-factor-at-time (OFAT) or even with more simplistic trial and error (T&E) methods usually applied in industry. Secondly, it alludes to the statistics theory of being able to detect effect discrimination between different realizations of a process input variable.

Few researchers have used a design that allows the development of empirical models with several independent variables, to examine the flotation of minerals. These empirical models are preferable to the theoretical ones, since the latter are too complex when they contain more than two independent variables.

For these reasons, in the present work a factorial design of central composition is used to study the influence of the chemical variables on the flotation of fluorite (whose values are normalized between  $-1$  and  $+1$ ).

The model tested experiments with a series of points (experiments) around a point of central composition (central experiment), and with additional points (additional experiments), for the estimation of the quadratic terms of a polynomial model. This design satisfies the general requirements that all parameters of the mathematical model can be estimated without an excessive number of experiments.

### 2.4.1. Definition of outputs (response) “Y”

Generally, the evaluation indexes of mineral flotation include recovery, purity grade of key minerals and purity grade of contaminants. Thus, Fluorite Metallurgical Recovery (FMR) is defined as  $Y_1$ . Fluorite Purity Grade (FPG) is defined as  $Y_2$  while Silica Purity Grade (SPG) and Carbonates Purity Grade (CPG) are defined as  $Y_3$  and  $Y_4$  respectively. Measurement unit of all responses are “%”.

### 2.4.2. Definition of input variables (factor) “X”

Considering the feasibility of modelling and function analysis, three mechanical factors and pH were chosen as factors. Air Flow Rate (AFR), Agitation Speed (AS), Flotation Time (FT) and pH (pH), defined as  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  and  $X_4$  respectively. The measurement units for each variable are: AFR  $\text{m}^3/\text{h}$ , FT minutes and AS revolutions per minute.

### 2.4.3. Functional model

The design proposed by Montgomery [35] is defined by three parameters: number of variables,  $X$ ; constant  $p$ , which takes the values 0 for  $X < 5$  and 1 for  $X \geq 5$ ; and number of central points,  $nc$ .

These parameters originate three groups of points:

- $2^{X-p}$  points that constitute a factorial design
- $2 \cdot X$  axial points

- nc central points

The total number of points (experiments) will be given by the expression

$$n = 2^{X-p} + 2 \cdot X + nc \quad (1)$$

Experimental data were fitted to the following second-order polynomial equation

$$Y_i = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i X_i + \sum_{i=1}^5 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=2}^5 a_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

Where  $X_i$  represents operational variables;  $Y_i$  output response and  $a_j$  are constants.

Response Surface Design modelling and analyses were carried out using commercial software Statgraphics Centurion version XVI.II. The analysis of variance (ANOVA) was employed for determination of significant variables affecting the aqueous extraction. F-value, p-value, and coefficient of determination ( $R^2$  value) were carried out to determine the adequacy of developed model. The polynomial models are represented by 3D contour plot to elucidation of significant interaction affecting the responses using Matlab software (Mathworks Inc.) to graphing.

The values of the operational variables were normalized to values from  $-1$  to  $+1$  by using the following expression:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{max} - X_{min}} \quad (3)$$

Where  $X_n$  is the normalized value of FMR, FPG, SPG, and CPG;  $X$  is the absolute experimental value of the studied variable;  $\bar{X}$  is the average of  $X_{max}$  and  $X_{min}$ ; and  $X_{max}$  and  $X_{min}$  are the maximum and minimum values, respectively, of the selected variable.

The neural fuzzy system is a powerful tool, which provides excellent adjustments. It mixes neural networks as tool in fuzzy systems. In addition, this model allows characterizing non-linear with complex systems.

The mathematical expression that predicts the behaviour of the dependent variables is:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m a_l * [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l * (x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^m [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l * (x_i, \theta_i^l)]} \quad (4)$$

Where:

- $y_e$ , estimated value of the characteristic you want to study
- $m$ , number of rules
- $n$ , number of independent variables
- $a_l$  constant model

$\mu_{Fi}^l (x_i, \theta_i^l)$  Gaussian dependency function, which is the combination of the three levels (low, medium and high) for each independent variable, where  $x_i$  are independent variables (temperature, heating rate, residence time).

Determination of Gaussian dependency function was possible using the following equation,

$$\mu_{Fi}^l = \exp \left[ -0.5 * \left[ \frac{(x - c_n)}{an} \right]^2 \right] \quad (5)$$

where:

- $x$ , the absolute value of the variable studied
- $c_n$ , the variable value studied
- $an$ , the width of the Gaussian distribution

To determine the parameters, the Matlab software tool, ANFIS (Adaptive neural fuzzy inference system) was used.

### 3. Theory

#### 3.1. Design of Montgomery factorial experiment

The first step of experimental design was to set the values for input variables. Considering the realistic value intervals, we assign three levels for each factor as shown (Table 1). Air Flow Rate (AFR) was set in the range 0.3–0.8 m<sup>3</sup>/h according to [36] who finds an optimum bubble size of 0.5 mm at 0.4 m<sup>3</sup>/h for fine particles. Flotation Time (FT) was fixed between 1 and 7 min for laboratory tests [37]. Agitator Speed (AS) varied from 800 to 1600 rpm [37]. Finally, pH was tested between 8 and 11 as the optimal pH for fluorite flotation is set at basic pH [4.38].

According to Eq. (1), a three-level DoE with four factors requires twenty-four experimental runs. Two centre-point experiments were added to evaluate the error “ $\epsilon$ ”. The whole experiment plan including the 26 experimental runs are show in Table 2.

**Table 1.** Description of factor level

Factor Name	Low Level (-1)	Medium level (0)	High Level (1)	Measurements Unit
AFR	0.3	0.6	0.8	m <sup>3</sup> /h
AS	800	1200	1600	rpm
FT	1	4	7	minutes
pH	8	9.5	11	-

**Table 2.** Experiment Plan of Three-level Full Factorial DoE

Nº Experiment	AFT	AS	FT	pH
1	0.3 (-1)	800 (-1)	1 (-1)	11 (1)
2	0.3 (-1)	800 (-1)	1 (-1)	8 (-1)
3	0.3 (-1)	1200 (0)	4 (0)	9.5 (0)
4	0.3 (-1)	1600 (1)	7 (1)	11 (1)
5	0.3 (-1)	1600 (1)	7 (1)	8 (-1)
6	0.3 (-1)	800 (-1)	7 (1)	8 (-1)
7	0.3 (-1)	800 (-1)	7 (1)	11 (1)
8	0.3 (-1)	1600 (1)	1 (-1)	11 (1)
9	0.3 (-1)	1600 (1)	1 (-1)	8 (-1)
10	0.6 (0)	1200 (0)	4 (0)	9.5 (0)
11	0.6 (0)	1200 (0)	4 (0)	11 (1)
12	0.6 (0)	1200 (0)	4 (0)	8 (-1)
13	0.6 (0)	1600 (1)	4 (0)	9.5 (0)
14	0.6 (0)	800 (-1)	4 (0)	9.5 (0)
15	0.6 (0)	1200 (0)	7 (1)	9.5 (0)
16	0.6 (0)	1200 (0)	1 (-1)	9.5 (0)
17	0.6 (0)	1200 (0)	4 (0)	9.5 (0)
18	0.9 (1)	1600 (1)	7 (1)	11 (1)
19	0.9 (1)	1600 (1)	7 (1)	11 (-1)
20	0.9 (1)	1200 (0)	4 (0)	9.5 (0)
21	0.9 (1)	1600 (1)	1 (-1)	11 (1)
22	0.9 (1)	1600 (1)	1 (-1)	8 (-1)
23	0.9 (1)	800 (-1)	7 (1)	8 (-1)
24	0.9 (1)	800 (-1)	7 (1)	11 (1)
25	0.9 (1)	800 (-1)	1 (-1)	11 (1)
26	0.9 (1)	800 (-1)	1 (-1)	8 (-1)

## 4. Results and discussion

### 4.1. Mineral characterization

Element composition of the slime sludge was measured using X-Ray Fluorescence (XRF) technique with the equipment “ARL Optim’X WDXF” from Thermo Fisher Scientific, with 50 kV, Rhodium anode and LiF200, InSb and AX06 crystals, together with the Oxsas 2.2 software from Thermo Fisher Sc (Table 3). Otherwise, chemical compounds were determined by chemical analysis (Table 4).

**Table 3.** XRF analysis of the pure mineral

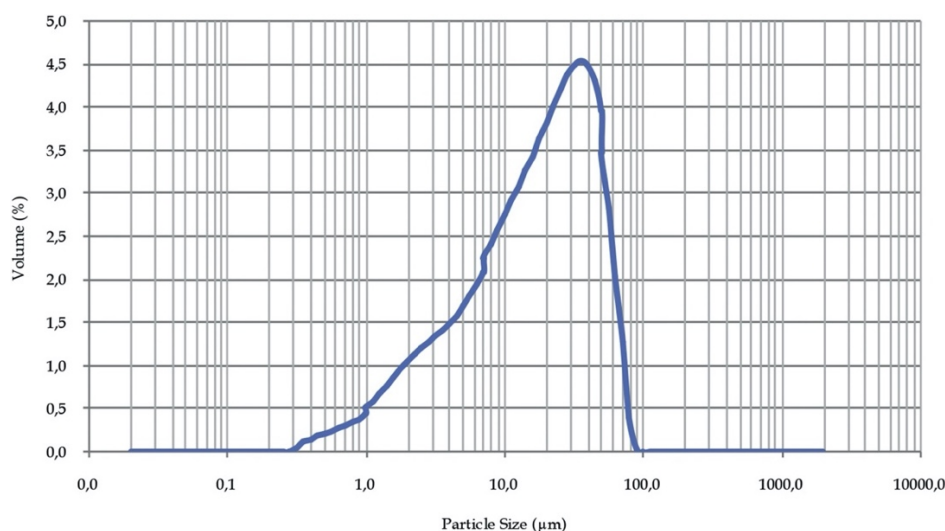
Grade, mass fraction (%)								
F	Ca	Mg	Si	Al	Pb	Fe	Zn	Others
20.83	52.99	6.96	16.26	0.66	0.31	0.30	0.02	1.67

**Table 4.** Chemical analysis of the pure mineral

Grade	mass fraction (%)			
CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Metallic Oxides
41.05	35.50	7.30	15.68	0.47

Chemical analysis was carried out using the strict UNE-7-307-86 norm. This standard allowed the determination of calcium and magnesium carbonates, silica, metal oxides and fluorite using gravimetric methods.

The granulometric curve of the mineral was determined using Mastersizer Hydro 2000G laser diffraction particle size analyzer (A). The particle size of the mineral under study in this research was below 100  $\mu\text{m}$  (Figure 2; Table 5). Therefore, it was not necessary to grind the sample since its size is already suitable for the flotation process [38]. However, a large part of the mineral was smaller than 30  $\mu\text{m}$  of particle size. Therefore, the mineral was susceptible to form slime coatings [39]. This fact had a negative influence on the flotation, which renders a greater dosage of reagents necessary in the process.



**Figure 2.** Particle size distribution.

**Table 5** – Particle size distribution

Particle Size ( $\mu\text{m}$ )	Mass weight (%)
0_10	31.32
10_20	18.1
20_30	15.43
30_40	12.55
40_50	8.81
50_60	6.44
60_70	3.71
70_80	1.67
80_90	1.18
90_100	0.53
>100	0.26

#### 4.2. Fluorite froth flotation

Table 6 shows the results of FPG, SPG, CPG and FMR for each experiment.

Best results with regard to FPG were obtained for values of the variables close to the central point. For example, at the central point, values of 76.85% and 68.84% were obtained. Furthermore, this shows that the reproducibility of the method is excellent, obtaining similar results for the same experiment. On the other hand, optimum results for FMR were obtained at maximum agitator velocity, experiments 4 and 13. However, to determine the full influence of all the variables and their relationship with the rest, it is necessary to adjust and analyze the results from the described methods.

**Table 6.** Experiment Results (%) of Three-level Full Factorial DoE

Nº Experiment	FPG	SPG	CPG	FMR
1	56.59	13.30	30.00	11.03
2	72.32	9.76	19.40	14.62
3	66.67	10.49	24.20	76.33
4	58.83	13.24	29.60	81.69
5	59.96	9.67	31.85	43.82
6	69.67	7.60	2.17	18.67
7	59.93	21.86	18.60	26.57
8	49.86	8.01	42.60	43.48
9	61.03	7.52	32.90	40.14
10	76.85	6.28	18.40	64.77
11	58.70	9.78	31.76	75.79
12	63.27	10.69	27.91	61.04
13	62.15	8.13	30.90	87.81
14	75.61	6.36	19.10	16.95
15	75.77	6.37	19.10	52.42
16	74.22	6.80	20.40	44.84
17	68.84	8.06	23.00	66.07
18	55.80	9.27	34.30	79.38
19	67.90	8.56	24.50	64.51
20	76.90	7.53	17.20	53.58
21	49.93	11.74	38.58	26.52
22	66.92	7.36	26.70	76.62
23	72.45	8.32	20.87	12.71
24	59.79	21.90	18.70	28.40
25	52.48	17.50	30.30	9.72
26	48.70	27.20	27.50	3.08

#### 4.3. Fit of the model

According to the analysis of variance (ANOVA) results, the P-Values of “Curvature” in the four analyses (Table 7) are close to zero in most cases, which means that the linear assumption between the factors and responses are statistically rejected. Therefore, based on the previous experimental results, two additional experimental points were chosen to construct a response surface and describe the curve relationships between  $X_i$  and  $Y_i$  precisely.

**Table 7.** ANOVA P-Values

Factor	P-Values Y1	P-Values Y2	P- Values Y3	P- Values Y4
X1	0.9739	0.0870	0.3181	0.7083
X2	0.0000	0.2032	0.0136	0.0002
X3	0.0282	0.0908	0.8912	0.0042
X4	0.4048	0.0096	0.1088	0.0088
X12	0.9018	0.9080	0.4067	0.5023
X1·X2	0.3099	0.1636	0.1672	0.0478
X1·X3	0.8858	0.2573	0.0950	0.3395
X1·X4	0.2812	0.9839	0.4421	0.5129
X22	0.1196	0.3957	0.8729	0.4211
X2·X3	0.5143	0.5060	0.3988	0.1715
X2·X4	0.6963	0.7866	0.4546	0.9364
X32	0.0543	0.4820	0.9240	0.3245
X3·X4	0.0400	0.8665	0.0631	0.4796
X42	0.7672	0.0129	0.2048	0.0267

The proposed adjustment model fits satisfactorily to the results obtained, with a correlation coefficients show in Table 8 for each response. Otherwise, the regression coefficients of Eq. (1) are shown in Table 9.

**Table 8.** ANOVA correlation coefficients

Coefficient	R <sup>2</sup> (%)	Durbin-Watson statistic	Average absolute error ( $\epsilon$ )
Y <sub>1</sub>	89.54	2.40985 (P=0.3852)	6.87765
Y <sub>2</sub>	79.13	2.42065 (P=0.3948)	3.25483
Y <sub>3</sub>	75.42	2.67271 (P=0.6310)	2.13563
Y <sub>4</sub>	86.96	3.09158 (P=0.09251)	2.44324

**Table 9.** Regression coefficients for each response Y

Coefficien t	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
a <sub>0</sub>	65.8337	72.3864	6.91614	22.1627
a <sub>1</sub>	-0.10166	-0.23833	0.99611	0.81444
a <sub>2</sub>	22.3456	-1.9366	-2.79444	11.6989
a <sub>3</sub>	7.67333	2.65278	-0.13333	-7.63222
a <sub>4</sub>	2.63167	-4.47833	1.66222	6.73778
a <sub>5</sub>	-1.01662	-0.44857	2.17848	-3.90057
a <sub>6</sub>	3.43000	2.26625	-1.49437	-5.00875
a <sub>7</sub>	0.47375	1.81375	-1.84562	2.24625
a <sub>8</sub>	-3.65125	-0.03125	-0.80562	-1.52125
a <sub>9</sub>	-13.5916	-3.35357	0.41347	4.69943
a <sub>10</sub>	2.17125	-1.04375	0.88687	3.29125
a <sub>11</sub>	-1.29125	-0.42125	-0.78312	0.18375
a <sub>12</sub>	-17.3416	2.76143	-0.24652	-5.80057
a <sub>13</sub>	7.50250	0.26125	2.08812	-1.64625
a <sub>14</sub>	2.44338	-11.2486	3.40348	14.3694

In the case of adjustment by the neural fuzzy model, this is satisfactorily adjusted in all cases using a two-level model for the AFR, AS and FT variables and 3 levels for the pH variable for the FPG, SPG, CPG responses, the model being less error of two levels for AFR, AS, pH and 3 levels for FT for the Fluorite Metallurgical Recovery (FMR). Table 10 shows all the parameters for the neuro-fuzzy model.

**Table 10.** Parameters for the neuro-fuzzy model

Constants model	FPG	SPG	CPG	FMR
a <sub>1</sub>	74.04	10.24	19.32	9.963
a <sub>2</sub>	76.56	6.104	15.80	7.880
a <sub>3</sub>	56.87	13.56	29.04	81.22
a <sub>4</sub>	69.65	7.151	-3.630	2.036
a <sub>5</sub>	77.38	6.006	19.01	13.28
a <sub>6</sub>	59.64	24.91	16.22	25.05
a <sub>7</sub>	59.81	7.321	34.56	34.70
a <sub>8</sub>	57.03	10.17	32.46	51.93
a <sub>9</sub>	48.80	6.942	43.18	87.46
a <sub>10</sub>	58.56	10.44	34.481	9.434
a <sub>11</sub>	58.60	5.606	23.38	40.04
a <sub>12</sub>	60.26	13.97	28.92	100.5
a <sub>13</sub>	41.24	32.46	29.74	-1.716
a <sub>14</sub>	86.77	6.112	13.13	6.206
a <sub>15</sub>	49.41	19.10	30.67	17.23
a <sub>16</sub>	72.94	5.198	23.28	82.11
a <sub>17</sub>	90.13	2.740	7.405	13.25
a <sub>18</sub>	58.12	24.72	16.55	24.06
a <sub>19</sub>	68.42	5.938	26.44	81.77
a <sub>20</sub>	72.00	5.015	17-08	10.23
a <sub>21</sub>	48.51	12.17	39.77	98.86

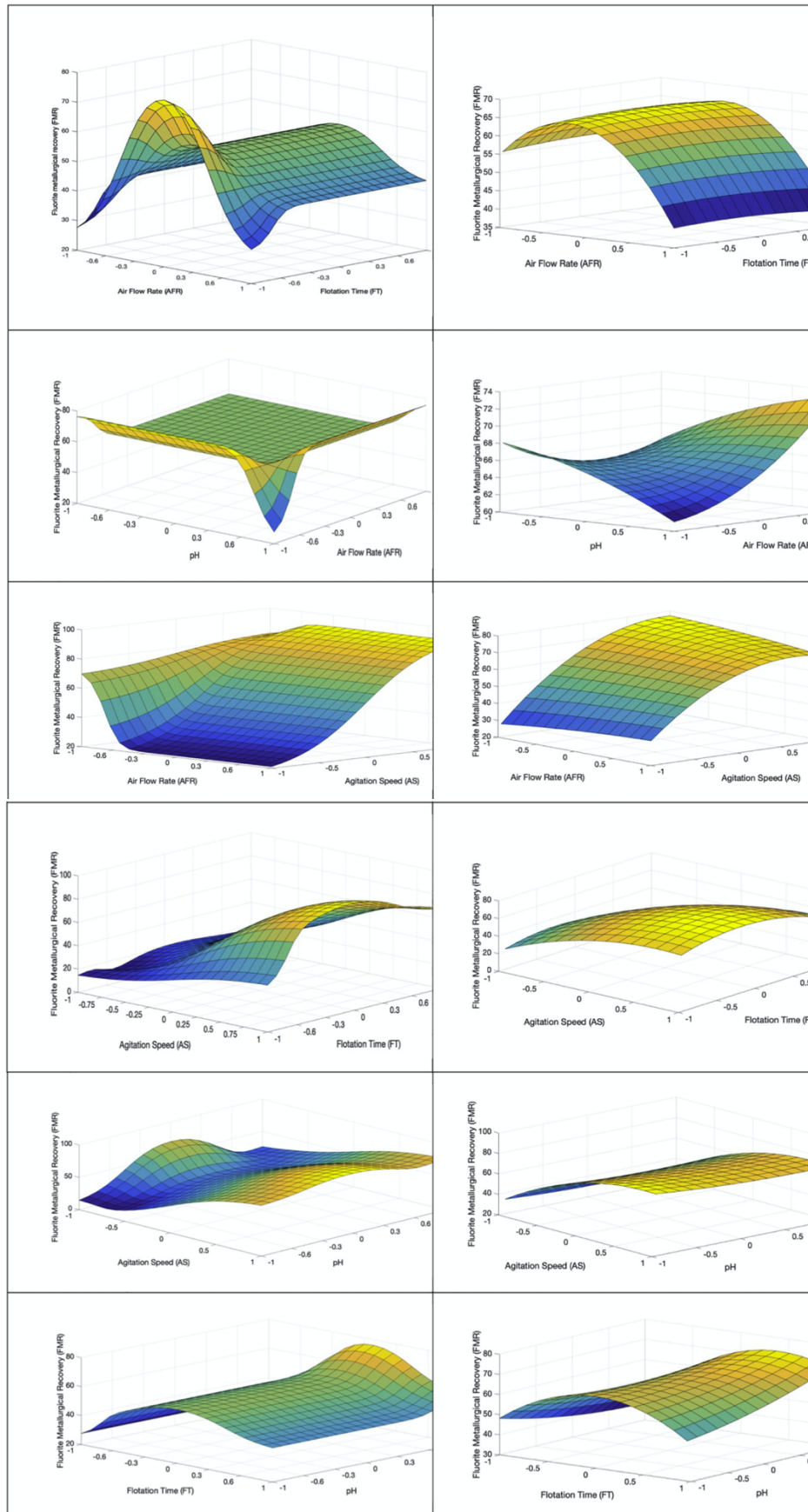


Constants model	FPG	SPG	CPG	FMR
a <sub>22</sub>	67.82	9.223	24.24	89.17
a <sub>23</sub>	73.22	1.944	9.045	70.69
a <sub>24</sub>	52.62	7.642	37.24	84.70
c <sub>11</sub>	0.305	0.331	0.329	0.232
an <sub>11</sub>	0.259	0.276	0.274	0,064
c <sub>12</sub>	0.905	0.957	0.954	0.880
an <sub>12</sub>	0.250	0.177	0.181	0.241
c <sub>21</sub>	800.0	799.9	800.0	797.2
an <sub>21</sub>	339.7	339.7	339.7	337.3
c <sub>22</sub>	1600	1599	1600	1597
an <sub>22</sub>	339.7	339.7	339.7	337.3
c <sub>31</sub>	1.000	1.334	1.321	0.992
an <sub>31</sub>	2.547	2.765	2.758	1.257
c <sub>32</sub>	7.000	7.780	7.685	3.998
an <sub>32</sub>	2.547	1.248	1.510	1.271
c <sub>33</sub>				7.004
an <sub>33</sub>				1.262
c <sub>41</sub>	7.999	8.000	8.000	8.163
an <sub>41</sub>	0.637	0.636	0.637	1.3666
c <sub>42</sub>	9.500	9.499	9.499	11.44
an <sub>42</sub>	0.637	0.636	0.636	0.376
c <sub>43</sub>	11.00	10.99	10.99	
an <sub>43</sub>	0.637	0.637	0.637	
R <sup>2</sup>	0.9716	0.9853	0.9827	0.9842

#### 4.4. Fluorite metallurgical recovery (FMR)

Figure 3a and 3b shows how each of the variables studied influenced FMR using the tested range. As it can be observed, the variable that most influenced the FMR was the AS, achieving the maximum fluorite recovery at the top level. Accordingly, if the objective is to carry out a roughing of the starting mineral, the flotation with the upper value of AS must be carried out in order to leave the resulting sterile with the minimum fluorite content possible. Otherwise, FT reached a maximum near the central point because an excess of time leads to a calcite flotation. It was because when the majority of fluorite in the pulp has gone to the concentrate, the collector starts to float the calcite due to their similar surface properties, and therefore similar interactions with Oleic Acid. On the other hand, Aeration flow and pH did not show any significant effect on FMR.

The neural fuzzy model adjusts the data to a greater degree and the response surfaces were better suited to the proposed model. See Fig. 3a.

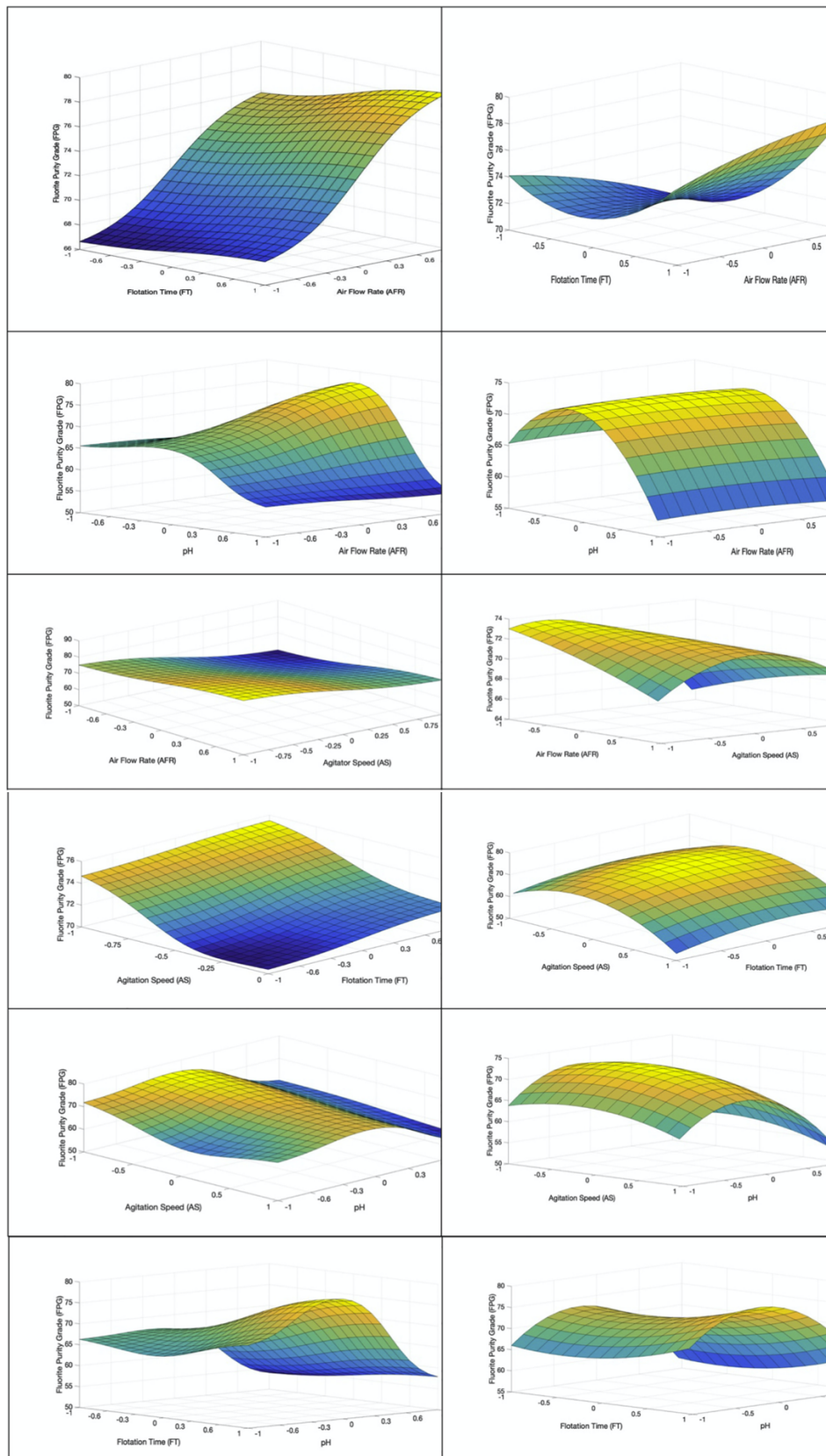


**Figure 3a.** (left column) and **3b.** (right column) – 3D surface graphs of FMR showing the effect of PS, QT, SS, OA and WD.

#### 4.5. Fluorite purity grade (FPG)

The influence of the variables studied on FPG can be seen using 3D graphs shown in Figure 4a y 4b. It observes AS and pH reached a maximum close to their central point [32]. A pH slightly alkaline is used to obtain better grade and recovery in fluorite flotation. Other authors found similar recovery values (reached >80%) and grade value (around 90%) in fluorite column flotation without wash water addition [40].

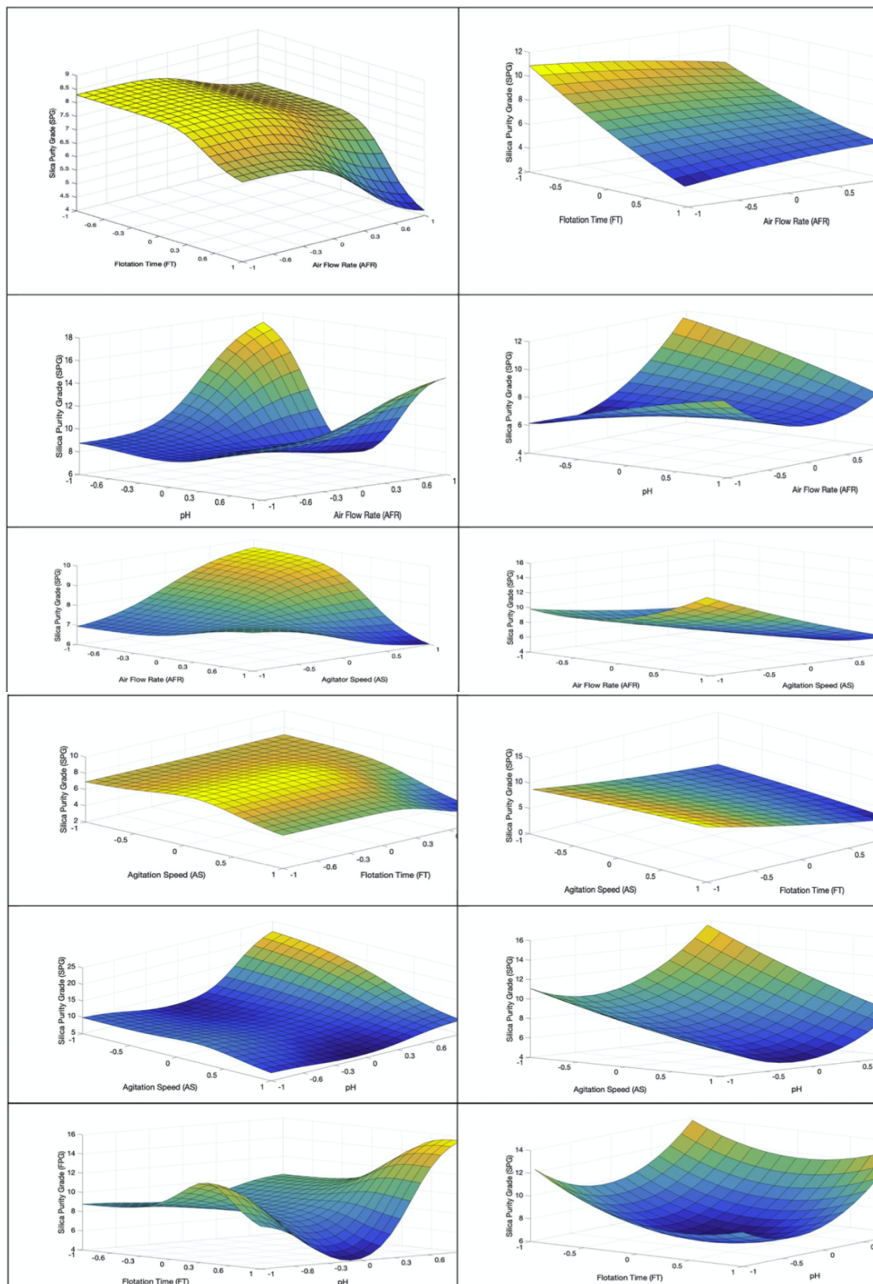
That fact corroborates the results obtained in this section, making pH the variable with the greatest influence in FPG. On the other hand, FT reached a minimum near the low level. This fact was due to a low conditioning time. Tannins depressors as quebracho need between 5 and 10 min of conditioning time, to use the minimum time leads to an undesirable effect on collector selectivity [41]. As it can be observed, the neural fuzzy model (4a) fitted better than the polynomial model (4b).



**Figure 4a.** (left column), neural fuzzy model, and **4b.** (right column), polynomial model – 3D surface graphs of FPG showing the effect of AFR, AS, FT and pH..

#### 4.6. Silica purity grade (SPG)

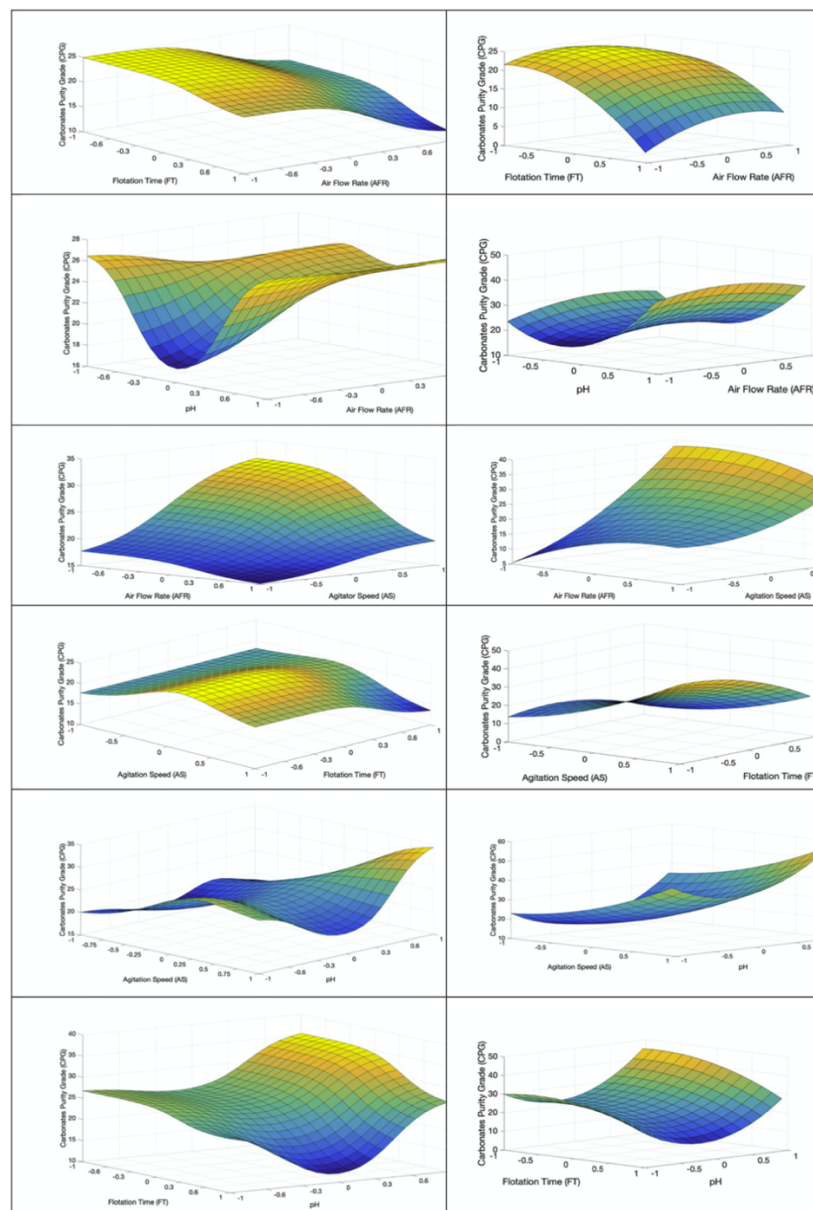
The variables influence SPG most were AS and pH. High values of AS leads to lowest grades of silica in the concentrate because high energy of agitation break the coagulation of slime coating to the bubbles, achieving high grade of fluorspar (Figure 4a and b) and low grade of silica (Fig. 5a and b). High values of pH (upper 10) had an undesirable effect on silica depression and hence in fluorite flotation. The collector diminishes the selectivity at a pH up to 10 and starts to collect gangue minerals. Furthermore, an excess in alkaline medium leads to slime coating stabilization [39]. SPG decrease as the FT is increased. Thus, under an adequate pH and agitator speed, higher FT are required to minimize the silica content in the concentrate. Finally, AFR did not have any influence in silica content.



**Figure 5a** (left column), neural fuzzy model and **5b** (right column), polynomial model – 3D surface graphs of SPG showing the effect of AFR, AS, FT and pH..

#### 4.7. Carbonates purity grade (CPG)

Figure 6a y 6b show the effect of the variables studied in CPG. As it was expected, pH reached a minimum between the low level and the central point showing as aforementioned that the optimal pH for fluorite flotation is about 9. Carbonates in the concentrate decreased as FT was increased. Thus, the quebracho dosage was adequate. In contrast with the results for silica, high AS values caused an increase in carbonates rates at concentration product. That fact shows that the slime was formed principally by siliceous minerals as clays. Additionally, an increase of energy in the system does not promote carbonates depression because it does not form slime coatings. Therefore, it leads to the conclusion that for this type of deposit it is not convenient to depress carbonates and silica at the same time. AFR show a maximum at the central point whereas it does not have an effect to be taken into account in comparison with the rest of the variables.



**Figure 6a.** (left column), neural fuzzy model, and **6b** (right column), polynomial model – 3D surface graphs of CPG showing the effect of AFR, AS, FT and pH.

#### 4.8. The optimization of the regression model

The four response outputs were optimized. In the case of FMR and FPG, optimization aimed to obtain the maximum value. On the other hand, for the SPG and CPG responses the minimum value was obtained (Table 11). By means of a single flotation stage, the optimal values for each of the responses show outstanding values highlighting a FMR of 83.35% and a FPG of 79.18%.

**Table 11.** Optimization values for each response  $Y_i$

Variable	FMR Optimum level	FPG Optimum level	SPG Optimum level	CPG Optimum level
AFR	-0.43	0.65	-0.27	-1.00
AS	0.75	-0.20	-0.99	-1.00
FT	0.48	1.00	-1.00	1.00
pH	1.00	-0.18	0.15	-0.05
Optimum value (%)	83.35	79.18	3.28	4.20

In the case of the flotation process carried out in this research, the optimization of the model has short utility if the optimization of multiple responses is not performed. Through the multiple optimizations of FMR and FPG, assigning an equal weight to each response, the optimal factors values are shown in Table 12. The results obtained for each response were 76.20% FPG and 70.60% FMR.

**Table 11.** Optimization values for each response  $Y_i$

Factor ( $X_i$ )	$X_i$ level value	$X_i$ value
AFR ( $m^3/h$ )	1.00	0.80
AS (rpm)	0.61	1498
FT (min)	0.84	6.45
pH	-0.13	9.12

With the optimization, the final regression equation can be defined as follows:

$$FMR = a_{01} - a_{11}0.43 + a_{21}0.75 + a_{31}0.48 + a_{41} + a_{51}0.43^2 - a_{61}0.43 \cdot 0.75 - a_{71}0.43 \cdot 0.48 - a_{81}0.43 + a_{91}0.75^2 + a_{101}0.75 \cdot 0.48 + a_{111}0.48 + a_{121}0.48^2 + a_{131}0.48 + a_{141} \quad (2)$$

$$FPG = a_{02} + a_{12}0.65 - a_{22}0.20 + a_{32} - a_{42}0.18 + a_{52}0.65^2 - a_{62}0.65 \cdot 0.20 + a_{72}0.45 + a_{82}0.65 \cdot 0.15 + a_{92}0.20^2 - a_{102}0.20 + a_{112}0.20 \cdot 0.18 + a_{122} - a_{132}0.18 + a_{142}0.18^2 \quad (3)$$

Based on these results, it has gone from having a non-marketable by-product with 41,00% of FPG to recover, in a single flotation stage, 70.60% of the fluorite content with an FPG of 76.20%. The product obtained is marketable as metallurgical grade fluorite.

## 5. Conclusions

Considering the effect of AS on silica and carbonates respectively, it is not possible to depress efficiency of both mineral at the same time in the flotation process. The process would be improved if a first stage of decarbonation is used at low AS and finally the silica is depressed at high AS or vice versa.

In the roughing stage, high recoveries and therefore enough time of flotation is required. However, it must be taken into account for future flotation stages that too much time limit the purity of the concentrate in fluorite. An optimal pH of 9.10 was obtained in this study. Aeration flow is the unique variable studied in this research with no significant effect in any of the responses analyzed.

The mathematical model fits the obtained data satisfactorily. The mathematical neural fuzzy model adjusts the results more precisely than the functional model as can be seen in Figures 3 to 6. The optimization of multiple responses led to obtain a marketable product, in a single flotation stage, with 76.20% of fluorite. It can be made without sacrificing the recovery with a value of 70.60%.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### References

- [1] EU Commission, Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. Ad-hoc Working Group: July 2010, p. 84.
- [2] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA, 2011 20151–21110.
- [3] Y. Gao, Z. Gao, W. Sun, Y. Hu, Selective flotation of scheelite from calcite: a novel reagent scheme, *Int. J. Miner. Process.* 154 (2016) 10–15.
- [4] Z. Gao, D. Bai, W. Sun, X. Cao, Y. Hu, Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture, *Miner. Eng.* 72 (2015) 23–26.
- [5] Q. Shi, G. Zhang, Q. Feng, L. Ou, Y. Lu, Effect of the lattice ions on the calcite flotation in presence of Zn (II), *Miner. Eng.* 40 (2013) 24–29.
- [6] J. Tian, L. Xu, W. Sun, H. Han, X. Zeng, S. Fang, K. Hong, Y. Hu, The selective flotation separation of celestite from fluorite and calcite using a novel depressant EDTA, *Powder Technol.* 352 (2019) 62–71.
- [7] Z. Wang, H. Wu, Y. Xua, K. Shua, S. Fanga, L. Xu, The effect of dissolved calcite species on the flotation of bastnaesite using sodium oleate, *Miner. Eng.* 145 (2020) 106095.
- [8] J. Rutledge, C.G. Anderson, Tannins in mineral processing and extractive metallurgy, *Metals* 5 (2015) 1520–1542.



- [9] L. Hongjiang, G. Zhang, L. Yuanjia, Effect of depressants in the selective flotation of smithsonite and calcite using cationic collector, *Physicochem. Problems Miner. Proces.* 56 (2020) 1–10.
- [10] A.M. Kusuma, Q. Liu, H. Zeng, Understanding interaction mechanisms between pentlandite and gangue minerals by zeta potential and surface force measurements, *Miner. Eng.* 69 (2014) 15–23.
- [11] E. Forbes, K. Davey, L. Smith, Decoupling rheology and slime coatings effect on the natural flotability of chalcopyrite in a clay-rich flotation pulp, *Miner. Eng.* 56 (2014) 136–144.
- [12] J. Yao, J. Xue, D. Li, Y. Fu, Y. Gong, W. Yin, Effects of fine–coarse particles interaction on flotation separation and interaction energy calculation, *Part. Sci. Technol.* 34 (2016) 11–19.
- [13] Y. Yu, L. Ma, Z. Zhang, L. Wang, L. Yao, Mechanism of entrainment and slime coating on coal flotation, *J. China Coal Soc.* 40 (2015) 652–658.
- [14] Z. Li, F. Rao, S. Song, Y. Li, W. Liu, Slime coating of kaolinite on chalcopyrite in saline water flotation, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 25 (2018) 481–488.
- [15] Y. Yu, A. Li, Z. Xu, A. Zhou, Z. Li, N. Zhang, J. Qu, X. Zhu, Q. Liu, New insights into the slime coating caused by montmorillonite in the flotation of coal, *J. Clean. Prod.* 242 (2020) 118540.
- [16] S. Song, A. López-Valdivieso, C. Martínez-Martínez, R. Torres-Armenta, Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing, *Miner. Eng.* 19 (2006) 912–917.
- [17] S. Yang, C. Li, L. Wang, Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite, *Powder Technol.* 320 (2017) 346–357.
- [18] W. Zhou, J. Moreno, R. Torres, H. Valle, S. Song, Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant, *Miner. Eng.* 45 (2013) 142–145.
- [19] R. Pugh, P. Stenius, Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector, *Int. J. Miner. Process.* 15(1985) 193–218.
- [20] C. Li, K. Runge, F. Shi, S. Farrokhpay, Effect of froth rheology on froth and flotation performance, *Miner. Eng.* 115 (2018) 4–12.
- [21] E.C. Cilek, S. Karaca, Effect of nanoparticles on froth stability and bubble size distribution in flotation, *Int. J. Miner. Process.* 138 (2015) 6–14.
- [22] B. Newcombe, B. Akerstrom, E. Jaques, The effect of rotor speed on the flash flotation performance of au and cu in an industrial concentrator, *Miner. Eng.* 124 (2018) 28–43.
- [23] R. Prakash, S.K. Majumder, A. Singh, Flotation technique: its mechanisms and design parameters, *Chem. Eng. Proces. Intensification* 127 (2018) 249–270.

- [24] M. Naderi, E. Khomehchi, Application of DoE and metaheuristic bat algorithm for well placement and individual well controls optimization, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 46(2017) 47–58.
- [25] M.A.M. Zamudio, A. Pérez, F. López, J.C. García, M.J. Feria, A. Alfaro, Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of Paulownia trihybrid, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 292–297.
- [26] A. Rodríguez, A. Pérez, M.J. de la Torre, E. Ramos, L. Jiménez, Neural fuzzy model applied to ethylene-glycol pulping of non-wood raw materials, *Bioresour. Technol.* (2008) 965–974.
- [27] A. Pérez, G. Blázquez, I. Iáñez-Rodríguez, O. Osegueda, M. Calero, Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neuro-fuzzy models, *Bioresour. Technol.* 268 (2018) 81–90.
- [28] M.E. Kazemian, S. Ebrahimi-Nejad, M. Jaafariana, Experimental investigation of energy consumption and performance of reverse osmosis desalination using design of experiments method, *IJE Transactions A: Basics* 31 (2018) 79–87.
- [29] N. Sun, Y. Wu, H. Chen, Y. Fang, An energy-optimal solution for transportation control of cranes with double pendulum dynamics: design and experiments, *Mech. Syst. Signal Process.* 102 (2018) 87–101.
- [30] A.T. Nguyen, C. Sentouh, J.C. Popieul, Fuzzy steering control for autonomous vehicles under actuator saturation: design and experiments, *J. Frankl. Inst.* 355 (2018) 9374–9395.
- [31] C. Didaskalou, J. Kupai, L. Cseri, J. Barabas, E. Vass, T. Holtzl, G. Szekely, Membrane-grafted asymmetric organocatalyst for an integrated synthesis–separation platform, *ACS Catal.* 8 (2018) 7430–7438.
- [32] C. Yu, X. Guo, M. Shen, B. Shen, M. Muzzio, Z. Yin, S. Sun, Maximizing the catalytic activity of nanoparticles through monolayer assembly on nitrogen-doped graphene, *Angew. Int. Ed.* 57 (2018) 451–455.
- [33] S.J. Rajput, M.A. Sathe, Application of doe and statistical analysis for development and validation of analytical method for chlorhexidine gluconate and cetrime in its bulk and pharmaceutical dosage forms, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 9 (2018) 2800–2806.
- [34] N. Dahmane, A. Ayad, S. Bensaid, Eddy current evaluation of recovered conductive waste purity, *Waste Manag.* 77 (2018) 43–49.
- [35] D.C. Montgomery, The 2k factorial design, *Design Analysis Exp.* 5(1991)218–287.
- [36] A.R. Laplante, J.M. Toguri, H.W. Smith, The effect of air flow rate on the kinetics of flotation. Part 1: The transfer of material from the slurry to the froth, *Int. J. Miner. Proces* 11 (1983) 203–219.
- [37] P. Mavros, *Mixing and hydrodynamics in flotation cells*, Innovations in Flotation Technology, Springer, Dordrecht 1992, pp. 211–234.

- [38] W. Zhao, D. Liu, H. Li, Q. Feng, G. Xu, J. Yuan, X. Jia, Influence of pulp pH on flotation of fluorite and calcite, *Adv. Mater.* 616-618 (2013) 614–618.
- [39] Y.A. Attia, D.M. Deason, Control of slimes coating in mineral suspensions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 39 (1989) 227–238.
- [40] W. Aliaga, C.H. Sampaio, I.A.S. Brum, K.R.S. Ferreira, M.A. Batistella, Column flotation of high grade fluorite without wash water addition, *Miner. Proces. Extractive Metall.* 116 (4) (2007) 251–256.
- [41] J. Chen, Y. Li, Q. Long, Z. Wei, Y. Chen, Improving the selective flotation of jamesonite using tannin extract, *Int. J. Miner. Process.* 100 (2011) 54–56.



**CAPÍTULO 2:**  
**COMPARACIÓN DE LA**  
**FLOTACIÓN DE FLUORITA**  
**EN CELDA Y COLUMNA**  
**DE FLOTACIÓN BAJO LA**  
**ACCIÓN DE NUEVOS**  
**COLECTORES Y**  
**DEPRESORES**



## **CAPÍTULO 2. COMPARACIÓN DE LA FLOTACIÓN DE FLUORITA EN CELDA Y COLUMNA DE FLOTACIÓN BAJO LA ACCIÓN DE NUEVOS COLECTORES Y DEPRESORES**

### **1. INTRODUCCIÓN**

La flotación ha sido considerada como una de las técnicas físico-químicas más efectivas para la separación de minerales y en particular de fluorita. Este proceso se logra principalmente mediante la adición de reactivos químicos orgánicos e inorgánicos para inducir la hidrofobicidad a la mena, en este caso la fluorita. En la naturaleza, la fluorita normalmente viene asociada con calcita, cuarzo, barita y/o dolomita. En mina Lújar, como se ha visto en la introducción, la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y la dolomía ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) son las rocas que principalmente acompañan a la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) en la mineralización y deben separarse para su comercialización. La separación de fluorita de minerales que presentan calcio en su estructura resulta complicada por la técnica de flotación porque exhiben las mismas propiedades superficiales. Esto es debido a la presencia de cationes  $\text{Ca}^{2+}$  en ambas superficies. Los ácidos grasos se adsorben en la superficie de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo tanto, muestran una falta de selectividad con respecto a  $\text{CaF}_2$ , lo que induce la flotación simultánea del  $\text{CaCO}_3$ .

Sin embargo, se puede conseguir una separación eficiente de  $\text{CaF}_2$  de minerales que también poseen calcio en su estructura mediante la utilización de depresores específicos. Los depresores son vitales para lograr resultados de separación deseables en cualquier proceso de flotación. Estos se pueden dividir en tres categorías. Por un lado, están los que presentan iones metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), inhibidores inorgánicos (silicato de sodio, sulfuro de sodio y hexametáfosfato de sodio) y, por último, inhibidores macromoleculares (almidón, extracto de tanino y poliacrilamida). Los principales depresores utilizados en la separación selectiva de fluorita son los inhibidores macromoleculares como el extracto de tanino y almidón para minerales carbonatados e inhibidores inorgánicos si el contenido en silicatos es muy elevado.

Otro aspecto importante es el uso adecuado del colector en cuanto a dosis y temperatura. El colector más comúnmente usado en la flotación de fluorita es el ácido oleico y sus sales. Sin embargo, este colector ha demostrado una pobre selectividad debido a la presencia de los iones calcio de la ganga ( $\text{CaCO}_3$ ). Además, la dependencia del ácido oleico con la temperatura es muy elevada debido a su baja solubilidad en agua a temperaturas bajas. Para aumentar su eficacia en muchos procesos se utilizan temperaturas en torno a los  $60^\circ\text{C}$ . Esta solución eleva los costes de operación del proceso condicionando en muchas ocasiones la viabilidad del mismo. El uso de nuevos colectores ha dado resultados prometedores a bajas temperaturas en determinados casos. Por este motivo se va a estudiar la flotación de fluorita con varios colectores y bajo un amplio rango de temperatura.

Por último, en este capítulo se va a llevar a cabo un estudio comparativo de la flotación en columna y en celda. Aunque la flotación en celda es más común en la industria de flotación de minerales, la flotación en columna se ha afianzado como una eficaz solución a la flotación de partículas ultrafinas (laminas). En esta Tesis Doctoral se

ha trabajado con los lodos de fluorita resultantes de la separación física y por consiguiente su tamaño de partícula varía del deseado para llevar a cabo una flotación convencional en celda. Debido a este hecho, es crucial comparar cómo se comporta la flotación en ambas configuraciones bajo las mismas operaciones de proceso.

En este capítulo, se ha hecho un análisis de cinco depresores distintos. En concreto se ha estudiado la depresión de minerales carbonatados con quebracho (QT) y cuatro mezclas individuales de este depresor con dextrina blanca (WD), almidón de patata (PT), carboximetil-celulosa (CMC) y hexametáfosfato sódico (SHMP).

También se llevó a cabo el estudio del proceso de flotación de fluorita usando cinco colectores distintos, DP-OMC-1033 (DP-I), DP-OMC-1234 (DP-II), ácido oleico (OA), oleato sódico (SO) y oleato potásico (PO) a distinta temperatura.

La eficacia de los depresores y colectores usados en este estudio se obtuvo a partir de la ley del concentrado en  $\text{CaF}_2$  y la recuperación metalúrgica, llevando a cabo el balance de materia del proceso.

## 2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar la flotación de fluorita en distintos equipos, como la celda y columna de flotación, bajo unas mismas condiciones de proceso.
- Estudiar la selectividad de distintos colectores con respecto a la fluorita.
- Comparar la eficacia de los colectores de fluorita tradicionales, como el ácido oleico y sus sales, con colectores de nuevo desarrollo.
- Analizar la influencia de la temperatura en la eficacia de los distintos colectores de fluorita utilizados.
- Comprobar el efecto que se produce en la depresión de minerales carbonatados cuando usamos como depresor mezclas de quebracho con algún otro depresor.
- Estudiar la influencia de las concentraciones de colector y depresor en el proceso de flotación de fluorita.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1. Mineral

El mineral utilizado para desarrollar el presente capítulo de esta Tesis Doctoral proviene de la mineralización de Sierra de Lújar (Granada, España) explotada por la empresa Minera de Órgiva S.L. Una descripción amplia del mineral así como de su obtención aparece detallado en el apartado 3.1 del Capítulo 1 de la presente Tesis Doctoral.

En concreto, la curva granulométrica del material usado en este capítulo se determinó mediante difracción laser con el equipo Mastersizer Hydro 2000G laser



diffraction particle size analyzer (A). Este subproducto tiene un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$  como se puede observar en la Tabla 8:

Tabla 8: Distribución del tamaño de partícula

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Porcentaje en peso (%)
0-10	33,32
10-20	18,10
20-30	15,43
30-40	12,55
40-50	8,81
50-60	6,44
60-70	3,71
70-80	1,67
80-90	1,18
90-100	0,53
>100	0,26

La ley de fluorita se encuentra entre 30-45%. Este subproducto tiene un color marrón debido a su contenido en silicatos con hierro en su estructura. La ganga de este subproducto está compuesta en su mayoría por calizas y dolomías

La composición elemental (Tabla 9 y Tabla 10) del subproducto fue obtenida usando la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) con el equipo "ARL Optim'X WDRXF" de Thermo Fisher Scientific, con 50kV, ánodo de rodio y cristales de LiF200, InSb y AX06, todo esto junto con el programa Oxsas 2.2 de Thermo Fisher Sc.

La composición química se obtuvo siguiendo la norma UNE-7-307-86. Esta permite obtener el contenido del mineral en carbonatos de calcio y magnesio, sílice y óxidos metálicos usando métodos gravimétricos.

Tabla 9: Análisis elemental XRF del subproducto

Grado (%)								
F	Ca	Mg	Si	Al	Pb	Fe	Zn	Otros
20,83	52,99	6,96	16,26	0,66	0,31	0,30	0,02	1,67

Tabla 10: Análisis químico del subproducto (expresado como compuestos)

Grado (%)				
CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Óxidos metálicos
44,12	37,22	2,80	14,04	0,68

### 3.2. Equipo de flotación

Para llevar a cabo los experimentos de este capítulo se utilizó una celda de flotación de varias celdas D12 de capacidad 2 litros, modelo XFD-II-3, potencia del motor de 120W y voltaje de operación de 400V (*Figura 27*).



Figura 27: Celda de flotación D12 modelo XFD-II-3

La columna de flotación utilizada fue diseñada por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada. Esta columna con 16 cm de altura y 5 cm de diámetro tiene una capacidad de pulpa de 300 ml. La columna fue construida por Afora ICT-S.L. con materiales de vidrio (*Figura 28*). Las piezas del tubo estaban interconectadas con juntas universales roscadas.

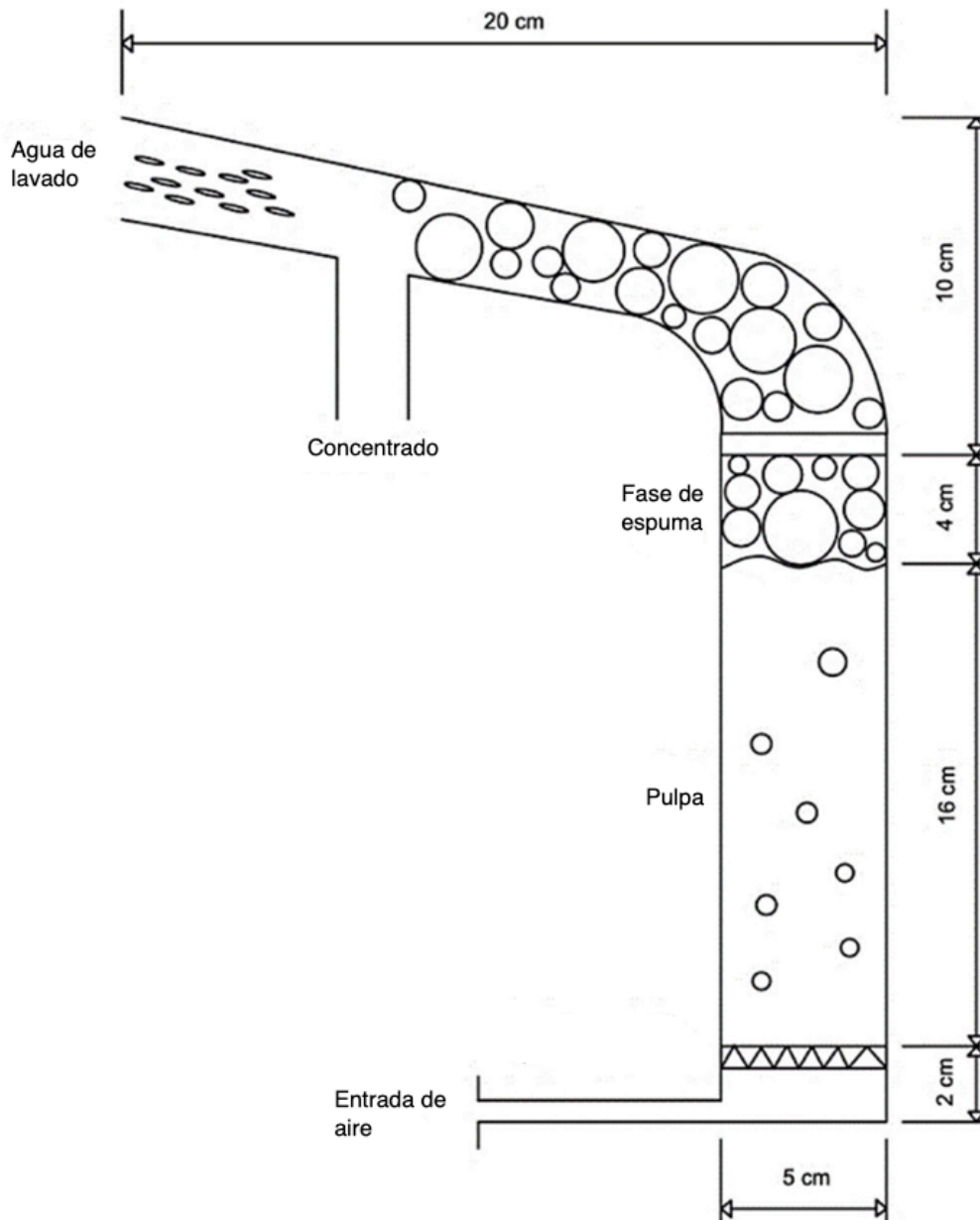


Figura 28: Tubo de Hallimond adaptado como columna de flotación

### 3.3. Reactivos químicos

Todos los reactivos químicos usados fueron de grado analítico.

- Reguladores de pH
  - Ácido clorhídrico (HCl) de 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
  - Hidróxido de sodio (NaOH) de 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
- Depresores
  - Tanino de quebracho (QT) 99% de pureza suministrado por Silvateam

- Dextrina blanca (WD) 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
  - Almidón de patata (PS) 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
  - Carboximetil celulosa (CMC) 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
  - Hexafosfato sódico (SHMP) 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
- Colectores
- Ácido oleico 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
  - Oleato sódico 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
  - Oleato potásico 99% de pureza suministrado por Pa-Panreac
  - DP-OMC-1033 (DP-I) suministrado por BASF SE
  - DP-OMC-1234 (DP-II) suministrado por BASF SE

Los colectores DP fueron formulados a partir de ácidos grasos (oleico, linoleico) y ácido resinoso. DP-II lleva incorporado en su composición un espumante.

### 3.4. Experimentos

#### 3.4.1. Comparación de distintos depresores en celda y columna de flotación

- Celda

Para cada experimento, la pulpa fue preparada con un 30% de sólidos a la temperatura constante de 25°C. Se ajustó la velocidad de agitación de la celda a 900 rpm y el colector utilizado fue ácido oleico (OA) con una concentración de 400 g/ton. El pH se ajustó añadiendo hidróxido sódico (NaOH) para pH básicos y ácido clorhídrico (HCl) para pH ácido. Se llevaron a cabo experimentos a pH 6,5, 7,5, 8,5, 9,5 y 10,5 con cada uno de los depresores utilizados.

El primer experimento con cada pH se llevó a cabo sin añadir ningún depresor. Seguidamente se probó con la adicción de quebracho sin mezclar y por último se llevaron a cabo cuatro experimentos más con cada pH con mezclas de depresor QT-WD, QT-PS, QT-SHMP y QT-CMC. La concentración de QT fue de 300 g/ton mientras que la del resto de depresores fue de 1100 g/ton.

Los reactivos fueron añadidos en el siguiente orden: Una vez que el pH estaba ajustado en el valor deseado, el QT o su mezcla se añade a la celda y se acondiciona por cinco minutos. A continuación, se añade OA y se deja acondicionar por tres minutos. Por último, se abre la sub aireación y se recoge concentrado durante dos minutos.

Para cada experimento, tanto el concentrado como el estéril fueron filtrados, secados en el horno a 200°C y pesados para su posterior análisis químico y XRF.

- Columna

La concentración de sólidos en la pulpa para cada experimento fue del 30% a una temperatura constante de 25°C. Se llevaron a cabo experimentos para cada depresor con cinco pH distintos (6,5, 7,5, 8,5, 9,5 y 10,5)

La pulpa se acondicionó en un matraz de 500 ml con agitación magnética. Los reactivos fueron añadidos en el siguiente orden: una vez estabilizado el pH y la temperatura se añadió QT o la mezcla de depresores correspondiente (QT-WD, QT-PS, QT-SHMP y QT-CMC) y se acondicionó durante 5 minutos.; a continuación, se añade el colector, OA, y se deja acondicionar por 3 minutos más. Las concentraciones de colector y depresores fueron iguales a las utilizadas en la celda de flotación.

Tras abrir la llave de paso de aire hacia la columna con un caudal de 20 ml/min se traspasan los 300 ml de pulpa a esta. El proceso de flotación se lleva a cabo durante 3 minutos y a continuación, tanto concentrado como estéril, se filtran, se secan a 200°C en el horno y se pesan. Para finalizar, se llevan a análisis químico y XRF todos los concentrados y estériles.

### 3.4.2. Comparación de distintos colectores en celda y columna de flotación

- Celda

Los colectores probados en este estudio fueron cinco, DP-OMC-1033, DP-OMC-1234, OA, SO y PO. Se estudiaron tres concentraciones para cada colector, 100 g/ton, 200 g/ton y 300 g/ton. El depresor utilizado en todos los experimentos fue QT con una concentración fija de 100 g/ton. El pH se ajustó a 9,5 mediante la adicción de hidróxido sódico, NaOH.

Se disolvieron 500 gramos de mineral en agua hasta obtener un porcentaje en sólidos del 30% para cada experimento. Los reactivos fueron añadidos en el siguiente orden: primero, una vez se alcanzó el pH de 9,5 se añadió el depresor QT y se acondicionó en ausencia de aire y a 900 rpm durante cinco minutos; a continuación, se añadió uno de los cinco colectores y se dejó acondicionar por dos minutos más. Después, se abrió la llave de paso de aire con un caudal de 15 l/min y se recogió concentrado por tres minutos.

Se llevaron a cabo una serie de experimentos a distintas temperaturas (25, 35, 45 y 55°C) con la concentración fija en 100 g/ton para los cinco colectores.

Finalmente, para cada experimento, el concentrado y el estéril fueron filtrados, secados y pesados para posterior análisis químico y XRF. Mediante estos análisis se obtuvo el grado de fluorita, sílice y carbonatos de cada corriente del proceso.

- Columna

En este caso los colectores probados fueron cinco, DP-I, DP-II, OA, SO y PO. Se estudiaron tres concentraciones para cada colector, 100 g/ton, 200 g/ton y 300 g/ton. El

depresor utilizado en todos los experimentos fue QT con una concentración fija de 100 g/ton. El pH se ajustó a 9,5 mediante la adición de hidróxido sódico, NaOH.

La pulpa se acondicionó en un matraz de 500 ml con agitación magnética. Los reactivos fueron añadidos en el siguiente orden: una vez estabilizado el pH y la temperatura se añadió 100 g/ton del depresor QT y se acondicionó en ausencia de aire durante cinco minutos; a continuación, se añadió uno de los cinco colectores y se dejó acondicionar por dos minutos más. Por último, se abrió la llave de paso de aire hacia la columna con un caudal de 20 ml/min y se vertió el contenido del matraz en la columna. La flotación se llevó a cabo durante tres minutos para cada experimento, recogiendo al finalizar el concentrado y el estéril.

Finalmente, para cada experimento, el concentrado y el estéril fueron filtrados, secados y pesados para posterior análisis químico y XRF. Mediante estos análisis se obtuvo el grado de fluorita, sílice y carbonatos de cada corriente del proceso.

#### **4. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS**

##### **4.1. Resultados de los ensayos con distintos depresores**

La flotación en columna muestra mejores resultados que en celda para cada uno de los depresores probados. Este hecho se debe a la presencia de un alto contenido de partículas por debajo de 36  $\mu\text{m}$  en la alimentación. Si se decide utilizar la celda de flotación en lugar de la columna sería interesante eliminar la fracción de partículas por debajo de ese valor, tal y como corroboran los autores.

De todos los depresores utilizados, la combinación de QT y WD con dosis de 300 g/ton y 1100 g/ton es con la que se obtiene mejores resultados en cuanto a recuperación metalúrgica y grado de fluorita en el concentrado.

La máxima recuperación metalúrgica en columna es de 75,00% y se obtiene utilizando la mezcla de depresores QT y WD a un pH de 9,5 mientras que la máxima ley del concentrado es de 74,00% y se obtiene a este mismo pH y bajo la acción de este mismo depresor.

Las mezclas de depresores QT-CMC, QT-PS, QT-PS no presentaron mejores resultados que utilizando QT sin mezclar.

Finalmente, queda demostrado que el pH óptimo para la flotación de fluorita esta en torno a 9,5. Valores por encima de este hacen que también se colecte cuarzo y valores por debajo coleccionan carbonatos.

##### **4.2. Resultados de los ensayos con distintos colectores**

Los mejores resultados a temperatura ambiente (25°C) en cuanto a recuperación metalúrgica se obtuvieron en columna con 100 g/ton del colector DP-II con un valor del 87,20%. Sin embargo, el mejor resultado en cuanto a ley de  $\text{CaF}_2$  fue de 79,70% y se obtuvo también en columna, al utilizar 100 g/ton de DP-I como colector. De esta forma el colector DP-II está destinado a usarse en las etapas de desbaste mientras que el colector DP-I es más conveniente usarlo en las etapas de relave.

En todos los colectores utilizados se observó un aumento tanto en la ley como en la recuperación metalúrgica al elevar la temperatura del proceso desde los 25°C hasta los 55°C. Sin embargo, esta relación era más marcada para los colectores OA, PO y SO como consecuencia de una peor disolución en agua a baja temperatura. Para los colectores DP-I y DP-II el aumento no fue muy significativo, en recuperación metalúrgica se alcanzó el valor de 89,60% cuando se utilizó 100 g/ton de DP-II a una temperatura de 55°C y la ley de fluorita alcanzó el valor de 81,80% utilizando 100 g/ton de DP-I también a 55°C.

Los colectores OA, SO y PO aumentan su eficacia cuando se eleva la concentración desde los 100 g/ton hasta 300 g/ton. Sin embargo, el efecto contrario se observa para los colectores DP-I y DP-II. Este hecho se debe a la elevada selectividad de estos dos últimos colectores con respecto a la CaF<sub>2</sub>. Si aumentamos la concentración se coleccionarán también el resto de minerales presentes en la muestra.

## 5. ARTÍCULOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta los artículos derivados de este trabajo de investigación:

Corpas-Martínez, J. R., Pérez, A., Navarro-Domínguez, R., Amor-Castillo, C., Martín-Lara, M. A., & Calero, M. (2020). Comparison Between Performance of Fluorite Flotation Under Different Depressants Reagents in Two Pieces of Laboratory Equipment. *Applied Sciences*, 10(16), 5667.

<https://doi.org/10.3390/app10165667>

Indicios de Calidad (2019):

- Factor de Impacto: 2.474
- Posición:
  - CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY 88/177 Q2
  - ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY 32/91 Q2

Corpas-Martínez, J. R., Pérez, A., Navarro-Domínguez, R., Amor-Castillo, C., Martín-Lara, M. A., & Calero, M. (2020). Testing of New Collectors for Concentration of Fluorite by Flotation in Pneumatic (Modified Hallimond Tube) and Mechanical Cells. *Minerals*, 10(5), 482.

<https://doi.org/10.3390/min10050482>

Indicios de Calidad (2019):

- Factor de Impacto: 2.238
- Posición:
  - MINERALOGY 11/30 Q2
  - MINING & MINERAL PROCESSING 6/21 Q2





Article

## Comparison Between Performance of Fluorite Flotation Under Different Depressants Reagents in Two Pieces of Laboratory Equipment

J. R. Corpas-Martínez <sup>1,\*</sup>, A. Pérez <sup>1</sup>, R. Navarro-Domínguez <sup>2</sup>, C. Amor-Castillo <sup>2</sup>,  
M. A. Martín-Lara <sup>1</sup> and M. Calero <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain; aperezm@ugr.es (A.P.); marianml@ugr.es (M.A.M.-L.)

<sup>2</sup> Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain; rafa.navarro@mineradeorgiva.com (R.N.-D.); celso@mineradeorgiva.com (C.A.-C.)

\* Correspondence: jrcorpas@correo.ugr.es (J.R.C.-M.); mcalero@ugr.es (M.C.); Tel.: +34-958-243315 (M.C.)

Received: 20 July 2020; Accepted: 13 August 2020; Published: 15 August 2020



**Abstract:** Fluorite is an important industrial mineral composed of calcium and fluorine (CaF<sub>2</sub>). This mineral is widely distributed through different deposits. However, in most cases, fluorite is tightly associated with gangue, such as calcite and quartz. In this paper, different depressants are tested in the flotation of fluorite in two different laboratory configurations—cell and column. Quebracho tree (QT) was tested as the main depressant in combination with white dextrin (WD), potato starch (PT), carboxymethyl cellulose (CMC), and sodium hexametaphosphate (SHMP). The optimum pulp pH of the flotation of fluorite was determined as approximately 9.5–10. The best results are obtained using a combination of quebracho and white dextrin as depressants, reaching 74% of fluorite grade for modified column flotation and 70.5% for cell flotation. Additionally, the metallurgical recovery obtained higher values when the flotation was carried out in the modified column and using the same combination of depressant agents—75% for modified column flotation and 60% for flotation cell.

**Keywords:** flotation; fluorite; depressants; mechanical cell; pneumatic cell

### 1. Introduction

Fluorite (CaF<sub>2</sub>) has been classified as a critical non-metal mineral by the European Union for its economic importance and high supply risk [1]. Fluorite rarely occurs without gangue mineral in deposits. Minerals that usually occur with fluorite are barite (BaSO<sub>4</sub>), calcite (CaCO<sub>3</sub>), and quartz (SiO<sub>2</sub>) [2,3]. CaF<sub>2</sub> presents a wide range of applications in chemical manufacturing, metallurgy, and the glass and ceramic industries. Nevertheless, high degrees of fluorite purity are required for different mineral applications. Thus, these less appealing fluorite resources require advanced beneficiation methods.

Froth flotation is a selective process that is used to carry out specific separations of complex minerals, based on the different surface properties of each of them. It stands out in fluorite flotation as one of the physicochemical techniques with the highest performance [3]. To carry out the froth flotation process, it requires the addition of chemical reagents to the system. These flotation reagents are the collectors, depressants, activators, and modifiers, whose main actions are to induce and inhibit hydrophobicity of the particles and to give stability to the foam formed. Separation of fluorite from calcium minerals by flotation is difficult because they exhibit the similar surface properties [4,5]. This is due to the presence of Ca<sup>2+</sup> cations on both surfaces [5,6]. Fatty acids are known to adsorb onto the surface Ca<sup>2+</sup> ions [7,8]. Thus, they display a lack of selectivity, inducing global flotation of the



## Comparison Between Performance of Fluorite Flotation Under Different Depressants Reagents in Two Pieces of Laboratory Equipment

J.R. Corpas-Martínez <sup>1,\*</sup>, A. Pérez <sup>1</sup>, R. Navarro-Domínguez <sup>2</sup>, C. Amor-Castillo <sup>2</sup>, M.A. Martín-Lara <sup>1,\*</sup> and M. Calero <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, University of Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain; aperezm@ugr.es (A.P.); mcaleroh@ugr.es (M.C.)

<sup>2</sup> Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles 18400 Órgiva, Granada, Spain; rafa.navarro@mineradeorgiva.com (R.N.-D.); celso@mineradeorgiva.com (C.A.-C.)

**Abstract:** Fluorite is an important industrial mineral composed of calcium and fluorine (CaF<sub>2</sub>). This mineral is widely distributed through different deposits. However, in most cases, fluorite is tightly associated with gangue, such as calcite and quartz. In this paper, different depressants are tested in the flotation of fluorite in two different laboratory configurations—cell and column. Quebracho tree (QT) was tested as the main depressant in combination with white dextrin (WD), potato starch (PT), carboxymethyl cellulose (CMC), and sodium hexametaphosphate (SHMP). The optimum pulp pH of the flotation of fluorite was determined as approximately 9.5–10. The best results are obtained using a combination of quebracho and white dextrin as depressants, reaching 74.00% of fluorite grade for modified column flotation and 70.50% for cell flotation. Additionally, the metallurgical recovery obtained higher values when the flotation was carried out in the modified column and using the same combination of depressant agents—75.00% for modified column flotation and 60.00% for flotation cell.

**Keywords:** flotation; fluorite; depressants; mechanical cell; pneumatic cell

---

### 1. Introduction

Fluorite (CaF<sub>2</sub>) has been classified as a critical non-metal mineral by the European Union for its economic importance and high supply risk [1]. Fluorite rarely occurs without gangue mineral in deposits. Minerals that usually occur with fluorite are barite (BaSO<sub>4</sub>), calcite (CaCO<sub>3</sub>), and quartz (SiO<sub>2</sub>) [2,3]. CaF<sub>2</sub> presents a wide range of applications in chemical manufacturing, metallurgy, and the glass and ceramic industries. Nevertheless, high degrees of fluorite purity are required for different mineral applications. Thus, these less appealing fluorite resources require advanced beneficiation methods.

Froth flotation is a selective process that is used to carry out specific separations of complex minerals, based on the different surface properties of each of them. It stands out in fluorite flotation as one of the physicochemical techniques with the highest performance [3]. To carry out the froth flotation process, it requires the addition of chemical reagents to the system. These flotation reagents are the collectors, depressants, activators, and modifiers, whose main actions are to induce and inhibit hydrophobicity of the particles and to give stability to the foam formed. Separation of fluorite from

calcium minerals by flotation is difficult because they exhibit the similar surface properties [4,5]. This is due to the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  cations on both surfaces [5,6]. Fatty acids are known to adsorb onto the surface  $\text{Ca}^{2+}$  ions [7,8]. Thus, they display a lack of selectivity, inducing global flotation of the  $\text{CaCO}_3$ . However, the efficient flotation of fluorite from other calcium-bearing minerals has been reached using specific depressants [9–12]. Depressants are vital to achieve desirable separation results in fluorite ore beneficiation. Depressants can be divided into three categories, namely, metal ions ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), inorganic inhibitors (sodium silicate, sodium sulfide, and sodium hexametaphosphate), and macromolecular inhibitors (starch, tannin extract, and polyacrylamide) [13]. The main depressants used in the selective separation of fluorite from gangue minerals are tannin extracts [14]. Quebracho extract contains tannins that have good depressant ability of certain minerals as carbonates. Some authors have used mixtures of depressants to increase the efficiency of the fluorite flotation process [15–17].

QT is one of the most recommended depressants for this separation. Rutledge and Anderson [17] conducted a review of different published works on the action of QT in the separation of fluorite and calcite. QT is widely recommended as a depressant in fluorite flotation because it depresses both carbonates and silicates [18]. When the QT is adsorbed on the mineral surface, it becomes hydrophilic. In addition, this work indicates that tannins have a negative surface charge due to the presence of phenolic groups and these react with the surface of the minerals by chemisorption, interacting with the collector that is being used, as is the case of oleic acid [19]. The electrokinetic potential of the mineral is slightly negative with the addition of small amounts of tannin. This negative surface charge repels anionic collectors causing depression, but attracts cationic collectors. Dextrin is also used as a depressant in the mineral processing industry for some calcite minerals. Dextrins are derivative of starch produced by partial thermal degradation under acidic conditions [20]. Zhang et al. [21] studied a fluorite flotation system and found that combination of tannin and dextrin improved the recovery of fluorite by 19.23%, the removal rate of  $\text{CaCO}_3$  by 13.43%, and  $\text{SiO}_2$  by 8.93%. This combination of dextrin and tannin appeared to exhibit considerable promise for depressing the impurities during fluorite flotation. On the other hand, QT can react with dextrins in the presence of surfactants. On the basis of such reaction, Bayer has produced a depressant under the trade name “Agent G4”. This was used for many years as a depressant for carbonaceous gangue at the Mount Isa Hilton Concentrator (Australia). This depressant is composed of 55% dextrin, 40% QT, and 5% surfactant [22]. However, the fundamentals of how mixtures of QT + dextrin operate require additional study.

QT depressant is widely used in fluorite flotation circuits due to its high ability to depress calcite, barite, silicates, and metal sulfides and its reduced ability to depress fluorite under certain operating conditions. There is a particular challenge in the separation of fluorite from calcite because both minerals have  $\text{Ca}^{2+}$  cations in lattice. As it was indicated before, when QT is adsorbed, the surface becomes hydrophilic. Many attempts to describe and characterize the selective nature of QT have been undertaken. It is clear through many studies that the condensed tannins, like that of QT, are far more selective than the hydrolysable tannins like that of tannic acid. The

hydrolysable tannins have a greater depression affect to a disadvantage compared to the condensed tannins; the depression on the hydrolysable tannins is too strong and thus, provides a less selective depression [23, 24].

Currently, there are two pieces of industrial equipment that allow the carrying out of froth flotation—mechanical cells and pneumatic columns. The main difference between the equipment is that cells use mechanical agitation while columns use pneumatic agitation. This fact makes column flotation suitable for fine particles (slimes) rather than cell [25, 26]. Comparing both configurations under different operational parameters will allow the choosing of the most suitable equipment for fluorite flotation.

Although it is well-known that mechanical flotation machines provide stronger particle–bubble collision than flotation columns, the system used for the injection of air can influence bubbles generation and their distribution size, and therefore, separation of particles by flotation. For example, Matiolo et al. [27] reported high recoveries for apatite flotation using a cavitation tube as the bubble generation system in a column configuration. The fine bubbles obtained in the cavitation tube improved the collision efficiency between bubbles and fines particles, which resulted in high recoveries for ultrafine particles flotation.

The importance of pH during the process in terms of mineral quality, process performance, and chemical efficiency is well known. For example, the zeta potential is affected by the pH level of the pulp and it affects the stability of the suspension [28]; if it is too low, flocculation occurs, which causes poor flotation selectivity, while if it is too high, the suspension remains stable. Some authors have analyzed, in detail, the effect of pulp pH on the flotation of fluorite and calcite [29].

In this paper, the flotation of fluorite, calcite, and quartz and their separation were, for the first time, studied in the presence of a mixture of different depressants. Quebracho tree (QT) was used as the main depressant to achieve the separation of fluorite and calcite. The interaction of (WD), (PT), (SHMP), and (CMC) with QT was studied analyzing the grade and the recovery by mass balance of the different minerals present in the feed. The objective of this study was to compare the floatability of fluorite using different depressants mixtures. In addition, two pieces of laboratory equipment were used—a mechanical cell and a pneumatic cell based on the operation of a column and which has been designed from a modified Hallimond tube.

## **2. Materials and Methods**

### *2.1. Mineral and Reagents*

The fluorite mineral used in the experiments was obtained from the company Minera de Orgiva S.L. (Spain). This mineral contains fluorite, calcite, and quartz as major mineral components. After a series of physical upgrading processes, such as crushing and screening, the granulometric curve of the mineral was determined using a motorized sieve shaker from 36 to 180  $\mu\text{m}$  (Table 1). The 80 percent passing sieve size (P80) was 86  $\mu\text{m}$ .

**Table 1.** Particle size distribution.

Particle Size ( $\mu\text{m}$ )	Mass Weight (%)	Cumulative Weight (%)
>180	1.16	1.16
150–180	3.45	4.61
120–150	6.18	10.79
90–120	7.67	18.46
75–90	12.71	31.17
52–75	19.04	50.21
36–52	23.81	74.02
0–36	25.98	100

Chemical composition was measured using X-Ray Fluorescence (XRF) with the equipment “ARL Optim’X WDRXF” from Thermo Fisher Scientific, with 50 kV, Rhodium anode and LiF200, InSb and AX06 crystals, together with the Oxsas 2.2 software from Thermo Fisher Sc (Table 2).

**Table 2.** Chemical analysis of the mineral (mass fraction, %).

CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb	Others
44.12	37.22	2.80	14.04	0.68	0.28	0.85

Oleic acid (OA) with 98% purity was used as a collector agent. Analytical grade of hydrochloric acid (99%) and sodium hydroxide (99%) were applied as pH regulator. Quebracho tree (97%) (QT), white dextrin (97%) (WD), potato starch (97%) (PT), carboxymethyl cellulose (97%) (CMC), and sodium hexametaphosphate (98%) (SHMP) were used as depressant agents. All the chemical reagents were supplied by Sigma Aldrich Co., except quebracho tree and carboxymethyl cellulose, which were supplied by Silvateam Co.

## 2.2. Cell Flotation

Flotation experiments were carried out in a D12 multi-cell mechanical flotation cell of 2 L capacity, model XFD-II-3, motor power of 120 W, and operating voltage of 400 V. For each test, the pulp was prepared at 30% solid concentration at 25 °C and 900 rpm (an air flow rate of 0.15 m<sup>3</sup>/h, approximately). A complete description of the cell is carried out in a previous work [30]. Oleic acid was used in all tests as a fluorite collector at a constant dosage of 400 g/t, based on a previous work [31].

Five different depressant reagents were added at a fixed dosage to the froth flotation process. QT was used in all tests, alone and mixed with the other three depressants, at a dosage of 300 g/t. WD, PT, SHMP, and CMC, at a dosage of 1100 g/t, were mixed with QT. The pH was adjusted by the addition of sodium hydroxide (NaOH) for basic pH and hydrochloric acid (HCl) for acid pH.

NaOH was used as a pH regulator instead of other bases to avoid the formation of insoluble compounds with the collector, oleic acid. In this way, by regulating the pH at slightly basic values, it avoids the activation of quartz by the oleic acid collector. The

literature indicates that the interaction between oleic acid and quartz in the absence of activating ions is carried out in an unoriented manner. The presence of activating ions such as  $\text{Ca}^{2+}$  in the medium induces the formation of surface-oriented compounds, increasing their presence in the foam [22].

The reagents were added to the process in the following order: First, when the pH was adjusted to the desired value, QT depressant or its mixture with other depressants was added to the pulp and conditioned for 5 min [32]. OA was added and allowed to condition for 3 more minutes. Finally, all flotation tests were carried out in a time of 2 min. For individual mineral flotation, the concentrate and tailing products were collected, filtered, and dried. XRF was used to determine the grade of each stream, while recovery was calculated based on the solid weight and grade of the froth and tailing streams.

### *2.3. Modified Column Flotation*

The pneumatic cell used in this work is a column designed by the Chemical Engineering Department of the University of Granada (Spain). The design of the column is based on the Hallimond tube, widely used to study the behavior of the flotation process. The column had a diameter of 5 cm and was 16 cm tall with a pulp capacity of 300 ml. The column was built by Afora ICT-S.L. with glass materials. The pieces of tube were interconnected with threaded universal joints. A complete description of the column is carried out in a previous work [30].

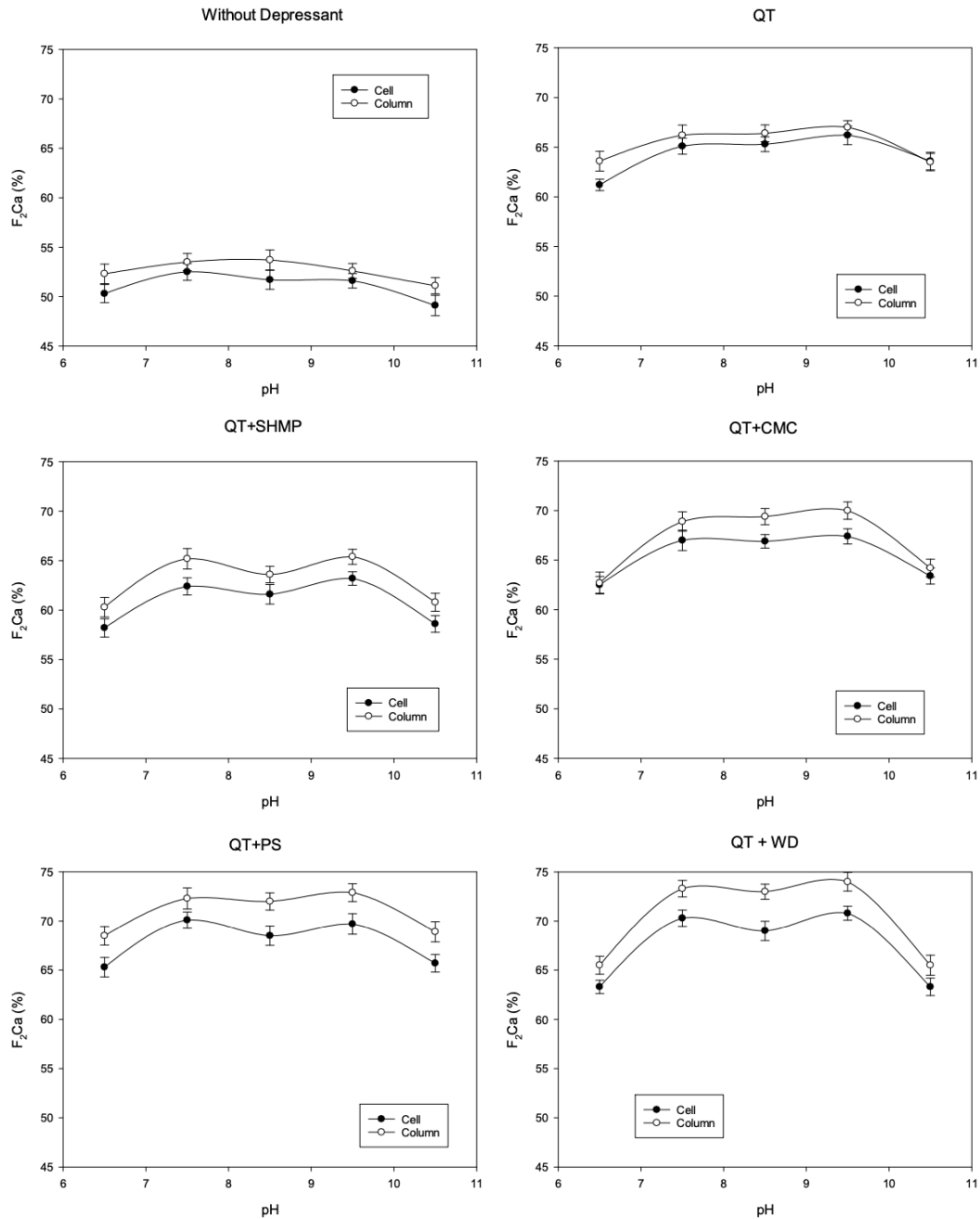
The conditioning step was carried out in a 500 ml standard flask at 25 °C, outside the flotation column. Magnetic stirring was used for the correct dissolution of the reagents. First, the pulp was prepared at 30% solid concentration. Then, pH was adjusted with NaOH or HCl according to the desired pH (range from 6.5 to 10.5). The depressant (QT or mixtures) was then added and conditioned for 5 min. Finally, the collector OA was added and conditioned for 3 min. In order to compare the conventional cell with column flotation, it is necessary that the doses of reagents, in grams per ton of mineral, be the same in cell and modified column flotation.

Finally, the last conditioning step was to shift the pulp from the flask to the flotation column. It operated with a constant air flow of 20 ml/min ( $0.0012 \text{ m}^3/\text{h}$ ) provided by a blower. The flotation process was carried out for 2 min in all tests. All flotation tests were carried out in duplicate. In this way, two different samples of each flotation tests were analyzed to determine the grade, obtaining average values.

## **3. Results**

### *3.1. Fluorite Grade*

The optimum pulp pH for the flotation of fluorite was determined as approximately 9.5–10. Figure 1 shows how the pH affects fluorite grade in the concentrate under the use of the various depressants named above. Each plot compares the beneficiation process of fluorite in the conventional and modified column cells.



**Figure 1.** CaF<sub>2</sub> (%) on concentrate for cell and column as pH function and type of depressant.

On the one hand, by studying the effect of each depressant mixture separately, it can be seen that the best results were obtained for the QT +WD mixture, reaching 74.00% of fluorite grade for modified column flotation and 70.50% for conventional cell flotation, both at pH of 9.5. Mixtures of QT + CMC, QT + PS or even QT alone achieved results very close to QT + WD. The separation of fluorite and calcite was especially difficult since both minerals contain the same cation, Ca<sup>2+</sup>.

On the other hand, in all trials, the values obtained for the modified column flotation were higher than those obtained in the flotation cell. Another common aspect of all depressant mixtures was that they reach the maximum value of fluorite grade at pH

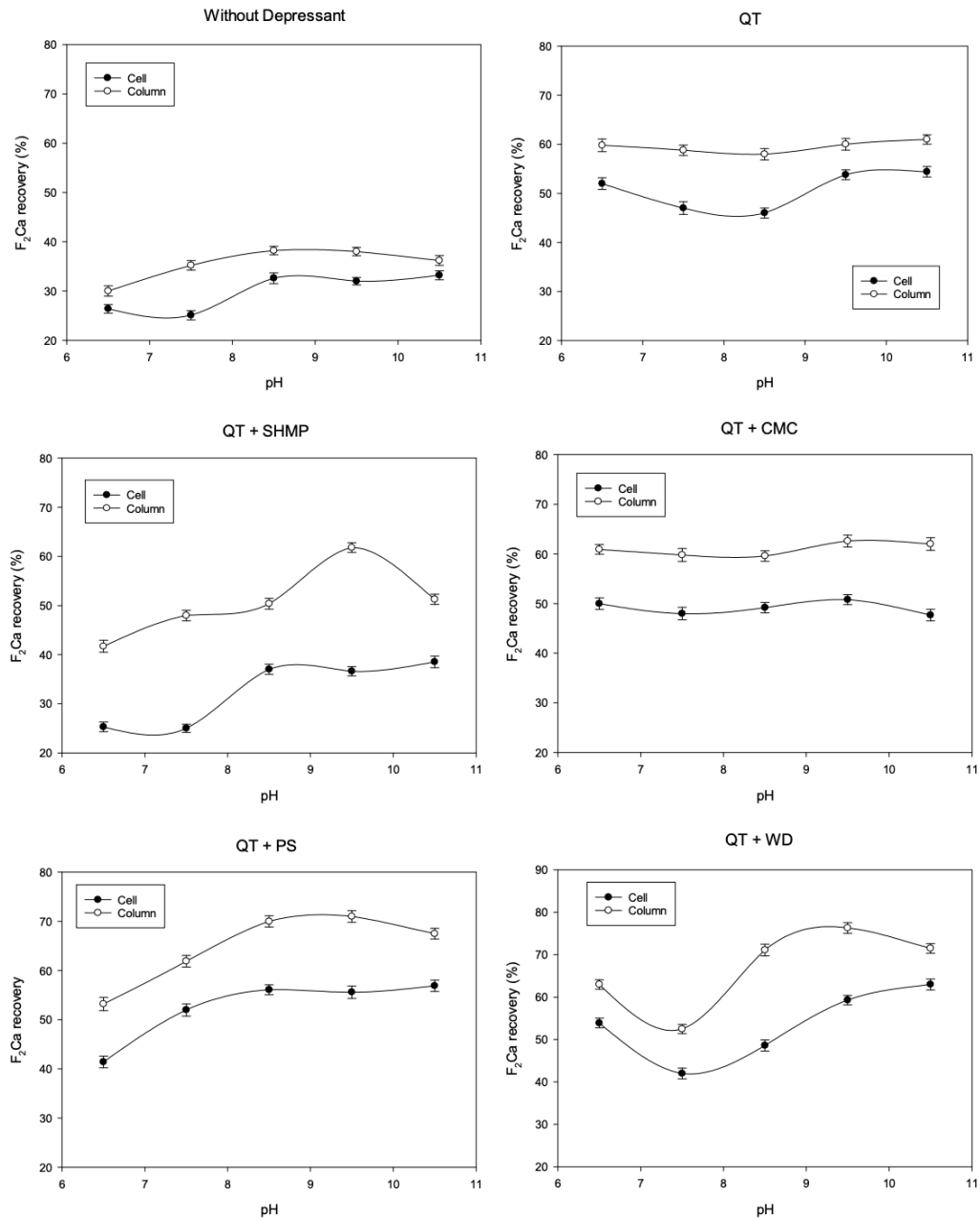


close to 9.5. As can be seen, there was a large difference between using a depressant and not using it. When no depressant was used, the fluorite grade obtained was 53.80% for the modified column and 51.60% for the cell, both at 8.5 pH. However, when QT or a mixture of depressant was added, fluorite grade rose to values close to 70.00% at a pH range of 8.5-9.5.

Finally, it should be note that the QT + SHMP mixture was not a good option as a carbonate depressant in the fluorite flotation process. Using only QT gave better results.

### *3.2. Metallurgical Recovery*

Another important factor to study in the minerals flotation is the metallurgical recovery. This is defined as the amount of mineral of interest (mass) obtained in the concentrate with respect to what was in the feed. Figure 2 shows the metallurgical recovery of fluorite for each of the depressants used. Each plot compares the results obtained in the cell and the flotation column.



**Figure 2.** Metallurgical recovery for cell and column as pH function and type of depressant.

The results show that higher metallurgical values were obtained in the modified column cell. As can be seen, there was a clear benefit of using a depressant. By carefully analyzing Figure 2, it can be seen again that the best results were obtained when the mixture QT + WD was used.

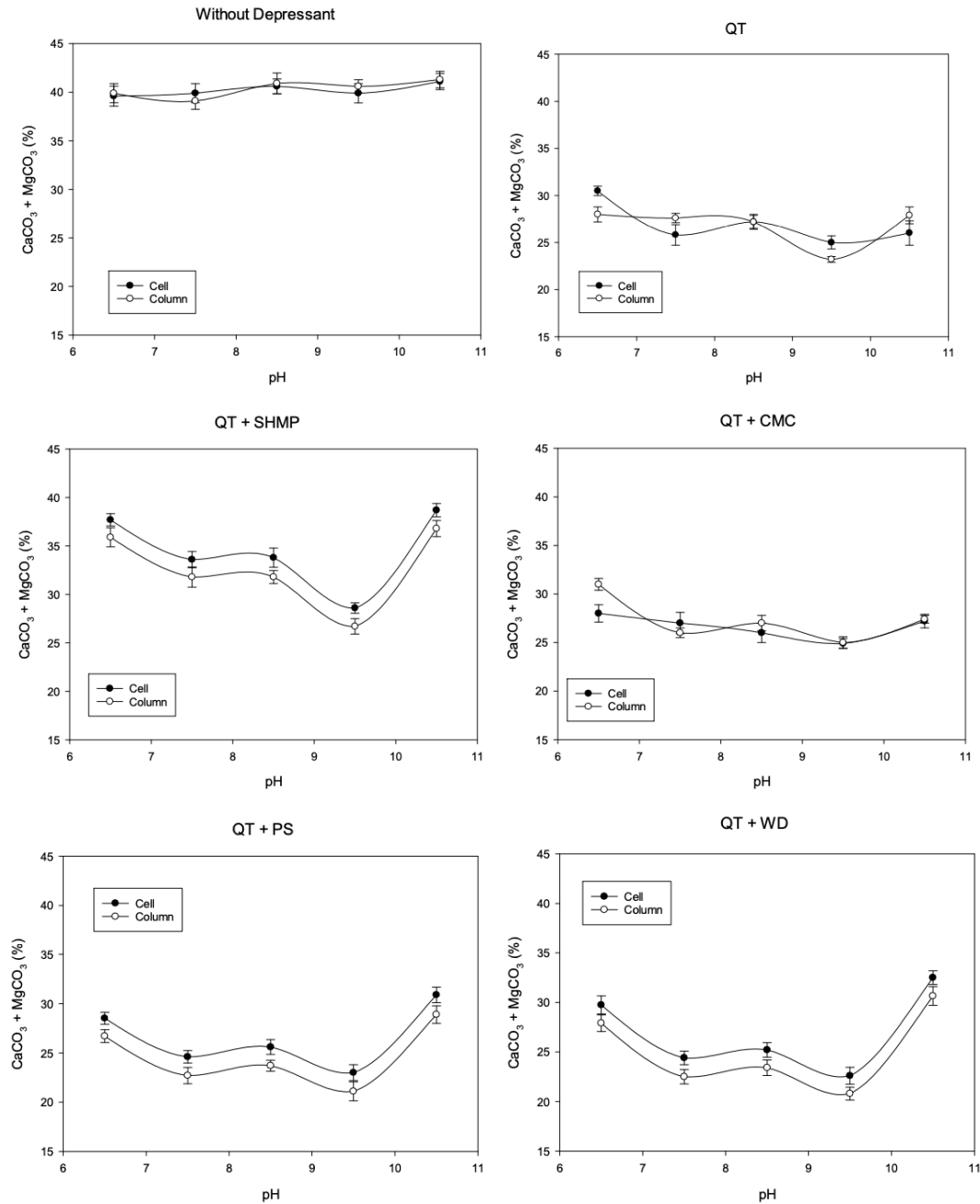
With regards to comparison of performance of cell and modified column configurations, values of 75.00% were reached for modified column flotation and 60.00% for flotation cell at pH above 9. All the depressants followed the same trend—higher metallurgical recovery values were reached for pH values of 9 and higher.

Depressants QT, QT + CMC, and QT + PS also gave good results with metallurgical recoveries of 65.00% and 55.00% for the modified column and conventional cells, respectively. It is noted that QT + SHMP gave the lowest recoveries of these depressant combinations.

### 3.3. Carbonates Grade

The degree of carbonates in the concentrate reached its minimum value at pH 9.5 for all the depressors used. However, the minimum was reached at a neutral pH when no depressant was used (Figure 3). The minimum concentration of carbonates in the concentrate was 19.00% using QT + WD as a depressant in the flotation column. It has been shown that carrying out flotation of fluorite at pH higher than 9.5 leads to a greater flotation of carbonates, even when using different types of depressants.

The effect of pH on the flotation of fluorite with QT has been studied quite thoroughly. In practical applications, the pH ranges from 8 to 9.5. This accounts for multiple factors of adsorption of the QT and the oleate, the acid consumption, and practical recovery and grade balances. Iskra et al. [24] indicated that QT remains a depressant up until a pH of around 10. The optimal adsorption pH for QT on fluorite surface is around 7, while the dissolution of calcite requires the pH be at or above 8.



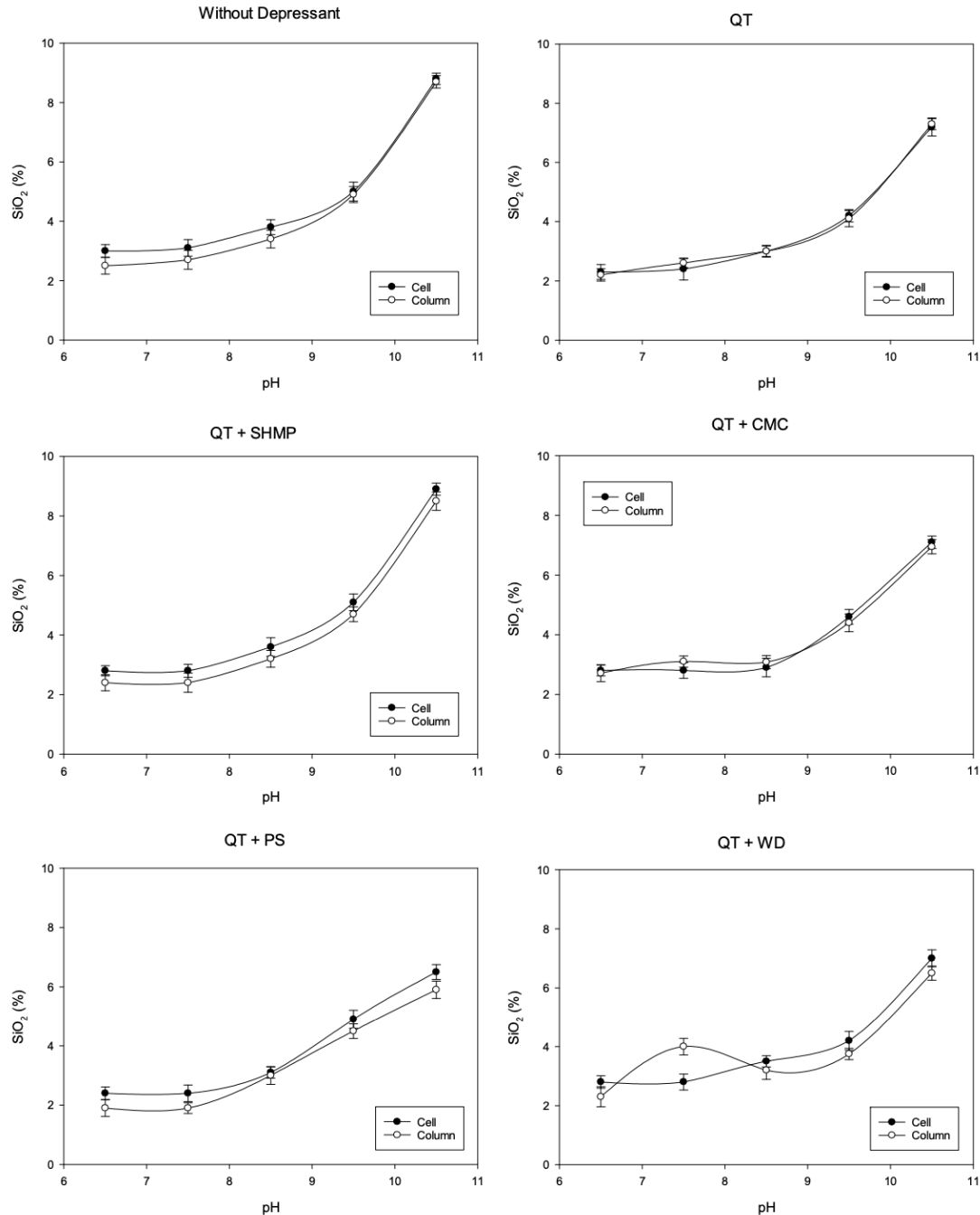
**Figure 3.**  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  (%) on concentrate for cell and column as pH function and type of depressant.

When depressants were not used, the grade of carbonates in the concentrate was practically the same as that of the feed, around 41%. The worst combination of depressants was again QT + SHMP since the grade of carbonates in the concentrate was still quite high, around 28% at pH of 9.5. It can be seen that using QT alone as a depressant presented very similar results to QT + PS and QT + CMC. The only combination that improved the effect of QT as a depressant has proven to be QT + WD.

### 3.4. Quartz Grade

The  $\text{SiO}_2$  grade in the concentrate stream followed an exponential function as the pH increased. The minimum  $\text{SiO}_2$  values were reached, for each of the tested depressants,

in the pH range 6.5-7.5.  $\text{SiO}_2$  concentration drastically increased when using pH values above 7.5. Results were similar for all tests performed (without and with different combination of depressants). As can be observed in Figure 4, quartz grade in the concentrate did not change significantly for all the depressants used, even though some authors have shown that sodium silicate was a good depressant for quartz [33].



**Figure 4.**  $\text{SiO}_2$  (%) on concentrate for cell and column as pH function and type of depressant.

Additionally, there was no significant difference in the flotation in column with respect to the cell. The conventional and modified column cell gave fairly the same silica grade in the concentrate. It has been reported that flotation separation of fluorite from calcite and quartz can be accomplished by using water glass as the depressant [34].

However, the process was carried out in two stages with calcite depression at pH around 10 followed by quartz depression at a lower pH. This finding is supported by our results, (Figure 4), which show that quartz recovery increases with pH and are consistent with the findings of Chen et al. [35].

### *3.5. Interaction Mechanisms of Collector and Depressants on Fluorite Flotation*

In this paper, the flotation of fluorite, calcite, and quartz and their separation using different depressants and oleic acid as the collector have been studied. The best results were obtained using a mixture of quebracho tree and dextrin white as depressants. To explain the results, a review of the investigations carried out by other authors on fluorite flotation has been conducted.

The mechanism of interaction of the collector as the fatty acid in salt-type minerals and the conditions used in their flotation have been widely studied for a long time [5, 36–38]. Most of these authors agree that the mechanism of interaction of the reagents with the mineral in the flotation process is very complex. The adsorption of the collectors and depressants in the mineral is generally considered to be affected by the pH of the flotation system, which determines the charge on the surface of the particle and, therefore, the type of interaction. In general, coulombic attraction, physical adsorption, chemisorption, and surface precipitation have been suggested as possible mechanisms. However, there is no clear understanding of the interaction of reagents with the mineral, and the results shown by different investigations differ significantly depending on the origin of the minerals [39].

More recently, Quast [40] performed a review on the interaction of oleate with non-sulfide minerals using zeta potential. This author concluded that although there are differences of opinion on the actual interaction mechanism, it is accepted that the presence of oleate species causes a reduction in zeta potential and that the suggested mechanisms include chemisorption of various oleate species in solution (oleate anions, ionic dimers or acid–soap complex) in conjunction with physical adsorption, presence of undissociated oleic acid, precipitation of oleate salts, or formation of oleate colloids on the mineral surface. In addition, oleate adsorption could occur through the formation of one or more layers on the mineral surface. Rao and Forssberg [37] already indicated in their work as a mechanism for adsorption of oleate on fluorite and calcite, the monolayer coverage in the case of calcite and the formation of bilayer in the case of fluorite, followed by a precipitation of calcium soap. Lin et al. [41] study the separation mechanism of fluorite and calcite with oleic acid and conclude that the results of the zeta potential confirm that the chemical adsorption of the collector on the mineral surface provides a good recovery of fluorite when the pH is close to 10 and that calcium and oleate ions in the mineral surface react form calcium oleate. Other researchers studied the zeta potential of fluorite as a function of pH in the absence and presence of a collector [4, 6, 42–44]. At low pH values, a constant positive zeta potential of approximately 20–30 mV was observed. At pH 7, the zeta potential began to decrease, reaching zero at pH values between 7.5 and 8.5. Above pH 8.5, the zeta potential increased in negative value as the pH was increased. The addition of sodium oleate caused the zeta potential of the fluorite to become more negative at the same pH compared to that observed without addition of sodium oleate. The isoelectric point also shifted to lower pH values with an increase in oleate concentration, showing a greater affinity of oleate for the fluorite

surface.

On the other hand, Zhang et al. [44] studied the selective adsorption of tannic acid in calcite and its implication as a depressant in the separation of fluorite using sodium oleate as the collector. These authors found that the results of the adsorption and zeta potential tests indicate that tannic acid is an effective depressant for separating fluorite from calcite, demonstrating that the interaction of tannic acid on the fluorite surface has little effect on the chemisorption of the collector, while it strongly weakens the calcite surface which favors its separation. However, dextrin or similar compounds have been poorly invested in fluorite flotation. Chen et al. [42] studied the flotation of scheelite, calcite, and fluorite using dextran sulfate sodium as a depressant and sodium oleate as a collector. The authors observed significant drops in the zeta potential for all minerals in the absence of a depressant, indicating that the collector can interact with them and change their surface charge. In the presence of the depressant, the drop in zeta potential is different for each mineral and depends on the collector concentration, indicating that the depressant interferes with the interaction between the collector and minerals. Finally, Zhang et al. [21] proposed, for the first time, the enrichment of fluorite in laboratory and industrial flotation tests using oleic acid as a collector and tannin and dextrin as depressants. The authors conclude that two-stage flotation using dextrin to remove  $\text{SiO}_2$  and tannin to remove  $\text{CaCO}_3$  improves the fluorite flotation process.

The results obtained in this work are consistent with those found by other researchers and are a good starting point for scaling the process.

#### 4. Conclusions

In this work, a set of quartz and carbonate depressants were studied in fluorite flotation. Of all the depressants studied, the combination of QT with WD shows the best depressant efficiency, with values of 20.00%  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  and 3.70%  $\text{SiO}_2$  in concentrate at pH 9.5 and column equipment. This fact led to having the best results in terms of fluorite grade, reaching maximums of 74.00% in a single stage for column flotation. The use of QT + CMC and QT + PS depressant mixtures present similar depressant efficiency than the use of QT alone, so its use is ruled out due to the economic costs of using two depressants reagents. Additionally, it should be noted that the use of QT + SHMP is not a good option, since it presents the worst depressant efficiency, even worse than the use of QT alone, obtaining values of 28.00%  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  and 4.60%  $\text{SiO}_2$  in concentrate stream at pH 9.5 and column equipment.

Flotation of fluorite in the column (pneumatic cell) has shown better results than in the mechanical cell for all depressants studied. When the feed has a content of 25.98% in particles smaller than 36  $\mu\text{m}$ , considered slime particles, column flotation shows better results than in cell. This fact confirms what other authors say about the presence of slime in feed. It would be interesting to remove this smaller fraction of 36  $\mu\text{m}$  from the feed and see how the column flotation behaves versus cell flotation.

Finally, it is demonstrated that the optimum pH for the flotation of fluorite is around 9.5. Values above this pH make the oleic acid also collect quartz. Meanwhile, pH values below 8 promote carbonate flotation.

It should be noted that the scale in which the tests are completed do not provide conclusive evidence for larger scale performance, whereas it is a good starting point for scaling the process.

**Author Contributions:** J.R.C.-M. carried out the experiments and wrote the original draft of manuscript; A.P. was especially involved experimental design and in application of software for data analysis; C.A.-C. and R.N.-D. were involved in the supervision of experiments, preparation of equipment and material and reagents support; M.A.M.-L. and M.C. provided ideas, contributed to the data analysis, supervised and edited the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

**Funding:** This research was funded by company MINERA DE ÓRGIVA, S.L., Spain.

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

## References

1. Critical Raw Materials for the EU; EU Commission: Brussels, Belgium, 2010; pp. 1–284.
2. Chen, Z.J.; Ren, Z.J.; Gao, H.M.; Qian, Y.P.; Zheng, R.J. Effect of modified starch on separation of fluorite from barite using sodium oleate. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018, 54, 228–237.
3. Asadi, M.; Mohammadi, M.R.T.; Moosakazemi, F.; Esmaeili, M.J.; Zakeri, M. Development of an environmentally friendly flowsheet to produce acid grade fluorite concentrate. *J. Clean. Prod.* 2018, 186, 782–798.
4. Pugh, R.; Stenius, P. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. *Int. J. Miner. Process.* 1985, 15, 193–218.
5. Marinakis, K.I.; Shergold, H.L. The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite. *Int. J. Miner. Process.* 1985, 14, 161–176.
6. Filippova, I.V.; Filippov, L.O.; Duverger, A.; Severov, V.V. Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH. *Miner. Eng.* 2014, 66–68, 135–144.
7. Atademir, M.R.; Kitchener, J.A.; Shergold, H.L. The surface chemistry and flotation of scheelite, II. Flotation “collectors”. *Int. J. Miner. Process.* 1981, 8, 9–16.
8. Foucaud, Y.; Lebègue, S.; Filippov, L.O.; Filippova, I.V.; Badawi, M. Molecular insight into fatty acid adsorption on bare and hydrated (111) fluorite surface. *J. Phys. Chem. B* 2018, 122, 12403–12410.
9. Ozcan, O.; Bulutcu, A.N. Electrokinetic, infrared and flotation studies of scheelite and calcite with oxine, alkyl oxine, oleoyl sarcosine and quebracho. *Int. J. Miner. Process.* 1993, 39, 275–290.
10. Gao, Z.; Gao, Y.; Zhu, Y.; Hu, Y.; Sun, W. Selective flotation of calcite from fluorite: A novel reagent schedule. *Minerals* 2016, 6, 114.
11. Wang, J.; Zhou, Z.; Gao, Y.; Sun, W.; Hu, Y.; Gao, Z. Reverse flotation separation of fluorite from calcite: A novel reagent scheme. *Minerals* 2018, 8, 313.
12. Zhu, H.; Qin, W.; Chen, C.; Chai, L.; Jiao, F.; Jia, W. Flotation separation of fluorite from calcite using polyaspartate as depressant. *Miner. Eng.* 2018, 120, 80–86.



13. Chen, Z.; Ren, Z.; Gao, H.; Zheng, R.; Jin, Y.; Niu, C. Flotation studies of fluorite and barite with sodium petroleum sulfonate and sodium hexametaphosphate. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8, 1267–1273.
14. Rutledge, J. *Fundamental Surface Chemistry and Froth Flotation Behavior Using Quebracho Tannins*. Master's Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA, 2016.
15. Tian, J.; Xu, L.; Sun, W.; Zeng, X.; Fang, S.; Han, H.; Hong, K.; Hu, Y. Use of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and acidified water glass as mixture depressants in flotation separation of fluorite from calcite and celestite. *Miner. Eng.* 2019, 137, 160–170.
16. Gao, J.; Hu, Y.; Sun, W.; Liu, R.; Gao, Z.; Han, H.; Lyu, F.; Jiang, W. Enhanced separation of fluorite from calcite in acidic condition. *Miner. Eng.* 2019, 133, 103–105.
17. Pugh, R.J. Macromolecular organic depressants in sulphide flotation—A review, 1. Principles, types and applications. *Int. J. Miner. Process.* 1989, 25, 101–130.
18. Sarquís, P.E.; Menéndez-Aguado, J.M.; Mahamud, M.M.; Dzioba, R. Tannins: The organic depressants alternative in selective flotation of sulfides. *J. Clean. Prod.* 2014, 84, 723–726.
19. Rutledge, J.; Anderson, C.G. Tannins in mineral processing and extractive metallurgy. *Metals* 2015, 5, 1520–1542.
20. Li, Y. Effect of dextrin on the adsorption behavior and surface characteristics of sub-bituminous coal and silica. *ACS Omega* 2019, 4, 7231–7236.
21. Zhang, C.; Sun, W.; Hu, Y.; Tang, H.; Yin, Z.; Guan, Q.; Gao, J. Investigation of two-stage depressing by using hydrophilic polymer to improve the process of fluorite flotation. *J. Clean. Prod.* 2018, 193, 228–235.
22. Bulatovic, S.M. *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Sulfide Ores*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
23. Khayar, M.; Bessière, J. Study of the adsorption of collectors and depressants onto calcite by high frequency dielectric measurements. *Int. J. Miner. Process.* 2017, 166, 1–6.
24. Iskra, J.; Fleming, M.G.; Kitchener, J.A. *Quebracho in Mineral Processing*; Imperial College London: London, UK, 1980.
25. Şahbaz, O.; Uçar, A.; Öteyaka, B.; Tas, O.; Özdemir, O. Separation of colemanite from tailings using the pilot scale flotation column. *Powder Technol.* 2017, 309, 31–36.
26. Harbort, G.; Clarke, D. Fluctuations in the popularity and usage of flotation columns—An overview. *Miner. Eng.* 2017, 100, 17–30.
27. Matiolo, E.; Couto, H.J.B.; de Lira Teixeira, M.F.; de Almeida, R.N.; de Freitas, A.S.A. Comparative study of different columns sizes for ultrafine apatite flotation. *Minerals* 2019, 9, 391.
28. Bueno-Tokunaga, A.; Pérez-Garibay, R.; Martínez-Carrillo, D. Zeta potential of air bubbles conditioned with typical froth flotation reagents. *Int. J. Miner. Process.* 2015, 140, 50–57.
29. Zhao, W.; Liu, D.; Li, H.; Feng, Q.; Xu, G.; Yuan, J.; Jia, X. Influence of pulp pH on flotation of fluorite and calcite. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (EESD 2012)*, Jilin, China, 12–14 October 2012; pp. 614–618.
30. Corpas-Martínez, J.R.; Pérez, A.; Navarro-Domínguez, R.; Amor-Castillo, C.; Martín-Lara, M.A.; Calero, M. Testing of new collectors for concentration of fluorite by flotation in pneumatic (modified hallimond tube) and mechanical cells. *Minerals* 2020, 10, 482.

31. Corpas-Martínez, J.R.; Pérez, A.; Amor-Castillo, C.; Navarro-Domínguez, R.; Martín-Lara, M.A.; Calero, M. Optimal depressants and collector dosage in fluorite flotation process based on DoE methodology. *Appl. Sci.* 2019, *9*, 366.
32. Aliaga, W.; Sampaio, C.H.; Brum, I.A.S.D.; Ferreira, K.R.S.; Batistella, M.A. Flotation of high-grade fluorite in a short column under negative bias regime. *Miner. Eng.* 2006, *19*, 1393–1396.
33. Han, H.; Peng, M.; Hu, Y.; Nguyen, A.V.; Sun, W. An SFG spectroscopy study of the interfacial water structure and the adsorption of sodium silicate at the fluorite and silica surfaces. *Miner. Eng.* 2019, *138*, 178–187.
34. Zhang, G.; Gao, Y.; Chen, W.; Liu, D. The role of water glass in the flotation separation of fine fluorite from fine quartz. *Minerals* 2017, *7*, 157.
35. Chen, W.; Chen, Y.; Bu, X.; Long, T.; Zhang, G.; Chen, F.; Liu, R.; Jia, K.; Song, Y. Rheological investigations on the hetero-coagulation between the fine fluorite and quartz under fluorite flotation-related conditions. *Powder Technol.* 2019, *354*, 423–431.
36. Hanna, H.S.; Somasundaran, P. *Flotation of Salt-Type Minerals*; Fuerstenau, M.C., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1976; pp. 197–272.
37. Rao, K.H.; Forssberg, K.S.E. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation. *Miner. Eng.* 1991, *4*, 879–890.
38. Fuerstenau, D.W.; Bunge, R.C. The complex behavior of fatty acids in fluorite flotation. In Proceedings of the 23rd International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 3–8 September 2006; pp. 501–515.
39. Uçar, A.; Özdag, H. Mechanism of collector adsorption in fluorite flotation. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C* 2002, *111*, 100–105.
40. Quast, K. Literature review on the interaction of oleate with non-sulphide minerals using zeta potential. *Miner. Eng.* 2016, *94*, 10–20.
41. Lin, D.; Nie, G.; Luo, G.; Tang, Z. Collect mechanisms of oleic acid on fluorite and calcite minerals. In Proceedings of the 3rd International Conference on Mechatronics and Information Technology (ICMIT), Shenzhen, China, 9–10 April 2016; pp. 665–671.
42. Chen, W.; Feng, Q.; Zhang, G.; Yang, Q.; Zhang, C.; XU, F. The flotation separation of scheelite from calcite and fluorite using dextran sulfate sodium as depressant. *Int. J. Miner. Process.* 2017, *169*, 53–59.
43. Rao, K.H.; Forssberg, K.S.E. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals. Part III. Adsorption, zeta potential and diffuse reflectance FT-IR studies of scheelite in the presence of sodium oleate. *Colloids Surf.* 1991, *54*, 161–187.
44. Zhang, C.; Sun, W.; Hu, Y.; Tang, H.; Gao, J.; Yin, Z.; Guan, Q. Selective adsorption of tannic acid on calcite and implications for separation of fluorite minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, *512*, 55–63.

© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).







Article

## Testing of New Collectors for Concentration of Fluorite by Flotation in Pneumatic (Modified Hallimond Tube) and Mechanical Cells

J.R. Corpas-Martínez <sup>1,\*</sup>, A. Pérez <sup>1</sup>, R. Navarro-Domínguez <sup>2</sup>, C. Amor-Castillo <sup>2</sup>,  
M.A. Martín-Lara <sup>1,\*</sup> and M. Calero <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, University of Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain; aperezm@ugr.es (A.P.); mcaleroh@ugr.es (M.C.)

<sup>2</sup> Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles 18400 Órgiva, Granada, Spain; rafa.navarro@mineradeorgiva.com (R.N.-D.); celso@mineradeorgiva.com (C.A.-C.)

\* Correspondence: jrcorpas@correo.ugr.es (J.R.C.-M.); marianml@ugr.es (M.A.M.-L.); Tel.: +34958240445 (M.A.M.-L.)

Received: 29 April 2020; Accepted: 21 May 2020; Published: 25 May 2020

**Abstract:** In this study, two new collectors for fluorite flotation DP-OMC-1033 (DP-I) and DP-OMC-1234 (DP-II) were tested and compared with oleic acid (OA), sodium oleate (SO) and potassium oleate (PO). According to fluorite grade and fluorite metallurgical recovery, the effect of each collector was determined, both in mechanical and pneumatic cell flotation. The effect of temperature on the collectors from 25 to 55 °C was studied. Flotation tests showed that the best results in terms of fluorite metallurgical recovery were 82.8% and 87.9% for new collectors DP-I and DP-II respectively, for a dosage of 100 g/t and using pneumatic cell. Additionally, in terms of fluorite grade, DP-I showed the best results, achieving 79.7% of CaF<sub>2</sub> in roughing step for a dosage of 100 g/t. Fluorite metallurgical recovery and grade in concentrate increased for OA, SO and PO with increasing temperature. However temperature did not have a significant effect on both metallurgy recovery and CaF<sub>2</sub> grade using DP-I and DP-II, so the process can be effective at 25 °C reducing operating costs.

**Keywords:** flotation; fluorite; cell; collectors; modified column

### 1. Introduction

The mineral from which fluorine-based chemicals are obtained is fluorite (CaF<sub>2</sub>). There are many compounds used in metallurgy, chemical, ceramic, optical and other companies that came from fluorite [1,2]. Due to its economic importance and high demand, CaF<sub>2</sub> has been classified as a strategic mineral source by the European Union [3]. Other countries such as China, Mexico and the United States also rise CaF<sub>2</sub> to the category of strategic resource for their economies [4,5]. The growing demand of CaF<sub>2</sub> makes it necessary to optimize the treatment process and thus reduce the grade of fluorite in the waste dumps [3].

In the mineral deposit, fluorite is usually associated with gangue minerals as calcite, quartz, barite, dolomite and a low grade of metallic oxides [6]. The beneficiation process must remove the gangue mineral so that the concentrate meets the product specifications. Fluorite is commercialized according to its grade as acid grade fluorite (CaF<sub>2</sub> > 97%) and metallurgical grade (CaF<sub>2</sub> < 97%). To obtain acid grade fluorite it is necessary to use physico-chemical beneficiation methods such as froth flotation [7,8]. Froth flotation is based on surface reactions between minerals and chemical reagents such as collectors and depressant. These reagents are hydrophilic or hydrophobic allowing the separation of minerals in the pulp or froth phase. Minerals with common elements in their composition, such as fluorite (CaF<sub>2</sub>) and calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), when dissolving and reacting



## Testing of New Collectors for Concentration of Fluorite by Flotation in Pneumatic (Modified Hallimond Tube) and Mechanical Cells

J.R. Corpas-Martínez <sup>1,\*</sup>, A. Pérez <sup>1</sup>, R. Navarro-Domínguez <sup>2</sup>, C. Amor-Castillo <sup>2</sup>, M.A. Martín-Lara <sup>1,\*</sup> and M. Calero <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, University of Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain; aperezm@ugr.es (A.P.); mcaleroh@ugr.es (M.C.)

<sup>2</sup> Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles 18400 Órgiva, Granada, Spain; rafa.navarro@mineradeorgiva.com (R.N.-D.); celso@mineradeorgiva.com (C.A.-C.)

**Abstract:** In this study, two new collectors for fluorite flotation DP-OMC-1033 (DP-I) and DP-OMC-1234 (DP-II) were tested and compared with oleic acid (OA), sodium oleate (SO) and potassium oleate (PO). According to fluorite grade and fluorite metallurgical recovery, the effect of each collector was determined, both in mechanical and pneumatic cell flotation. The effect of temperature on the collectors from 25 to 55 °C was studied. Flotation tests showed that the best results in terms of fluorite metallurgical recovery were 82.80% and 87.90% for new collectors DP-I and DP-II respectively, for a dosage of 100 g/t and using pneumatic cell. Additionally, in terms of fluorite grade, DP-I showed the best results, achieving 79.70% of CaF<sub>2</sub> in roughing step for a dosage of 100 g/t. Fluorite metallurgical recovery and grade in concentrate increased for OA, SO and PO with increasing temperature. However temperature did not have a significant effect on both metallurgy recovery and CaF<sub>2</sub> grade using DP-I and DP-II, so the process can be effective at 25 °C reducing operating costs.

**Keywords:** flotation; fluorite; cell; collectors; modified column

---

### 1. Introduction

The mineral from which fluorine-based chemicals are obtained is fluorite (CaF<sub>2</sub>). There are many compounds used in metallurgy, chemical, ceramic, optical and other companies that came from fluorite [1,2]. Due to its economic importance and high demand, CaF<sub>2</sub> has been classified as a strategic mineral source by the European Union [3]. Other countries such as China, Mexico and the United States also rise CaF<sub>2</sub> to the category of strategic resource for their economies [4,5]. The growing demand of CaF<sub>2</sub> makes it necessary to optimize the treatment process and thus reduce the grade of fluorite in the waste dumps [3].

In the mineral deposit, fluorite is usually associated with gangue minerals as calcite, quartz, barite, dolomite and a low grade of metallic oxides [6]. The beneficiation process must remove the gangue mineral so that the concentrate meets the product specifications. Fluorite is commercialized according to its grade as acid grade fluorite (CaF<sub>2</sub> > 97.00%) and metallurgical grade (CaF<sub>2</sub> < 97.00%). To obtain acid grade fluorite it is necessary to use physic-chemical beneficiation methods such as froth flotation [7,8]. Froth flotation is based on surface reactions between minerals and chemical reagents such as collectors and depressant. These reagents are hydrophilic or

hydrophobic allowing the separation of minerals in the pulp or froth phase. Minerals with common elements in their composition, such as fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) and calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), when dissolving and reacting with flotation reagents have similar physical and chemical properties that make their separation a challenge [9,10]. Fatty acids have been used as fluorite collectors for a long time; however, these collectors show moderate selectivity in the separation of  $\text{CaF}_2$  and calcium minerals due to the presence of  $\text{Ca}^+$  ions in both minerals [11,12]. To solve this problem, tannins and other depressant are used, reducing the selectivity of the fatty acids over calcium minerals [13]. Generally fatty acids do not dissolve well in water at low temperatures and their collecting ability declines. To increase the solubility and collector efficiency the temperature of the pulp is increased up to the range 35–85 °C [2]. Inevitably, increasing the temperature will result in higher energy cost. This makes it necessary to search for new ways to reduce energy consumption and optimize the fluorite froth flotation. In this aspect, the development of new fluorite collectors with high selectivity at low temperature is required. The use of novel collectors and mixtures of collectors commonly used is an emerging trend that achieves remarkable results in certain cases [14]. Two newly developed collectors, DP-I and DP-II, will be compared with those commonly used in the market for fluorite flotation. New collectors are synthesized by mixing different proportions of oleic acid (main component), linoleic acid and rosin. The objective of these collectors is to increase the selectivity on fluorite against calcite at basic pH and low temperature.

Another important factor in mineral beneficiation processes is the equipment design. In froth flotation both cells and columns are used. The column flotation stands out for its high efficiency in fine particles (slimes), its low cost of construction and assembly [15, 16]. Due to this fact, it is crucial to compare how fluorite flotation behaves in cell and column configuration under the same operating conditions (time, reagents, pH and solid concentration).

In this paper, the flotation behavior of fluorite and gangue minerals was studied in the presence of five different collectors, DP-OMC-1033 (DP-I), DP-OMC-1234 (DP-II), oleic acid (OA), sodium oleate (SO) and potassium oleate (PO) at different temperatures and doses. Quebracho tannin (QT) was used as a depressant to achieve the separation of fluorite and calcium minerals. The selectivity of each collector on the fluorite surface and gangue minerals was studied analyzing the grade and the recovery by mass balance of the different minerals present in the feed. The objective of this study was also to compare the floatability of fluorite in a laboratory mechanical cell and pneumatic cell (modified Hallimond tube) under the effect of different collectors at different temperatures.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Mineral

Companies that produce metallurgical fluorite grade do so through medium dense and spiral plants. These mineral beneficiation plants cannot operate with particle sizes below 150  $\mu\text{m}$ . As a consequence, a waste is generated that is generally collected as sterile although its fluorite content is in some cases high. This residue, even with a high fluorite grade, has the drawback of having an excess percentage of slime (particle size below 10  $\mu\text{m}$ ), which makes difficult the beneficiation process. For its beneficiation it is necessary to carry out complex mineral treatment such as froth flotation.

In this article the fluorite slime sludge generated by Minera de Orgiva S.L. (Spain) was studied. Specifically, all the experiments in this study were carried out with a byproduct of the medium dense and spiral beneficiation plants used by this company to obtain metallurgical grade fluorite.

Element composition of the slime sludge from fluorite mineral treatment was measured using X-ray fluorescence (XRF; Table 1). On the other hand, the standard UNE-7-307-86 was followed to determine the content in fluorite, calcium carbonates, magnesium carbonates, silica and metal oxides. This standard is based in the chemical reaction of the mineral sample with certain acids and, by gravimetric methods, determines the percentage of each chemical compounds (Table 2).

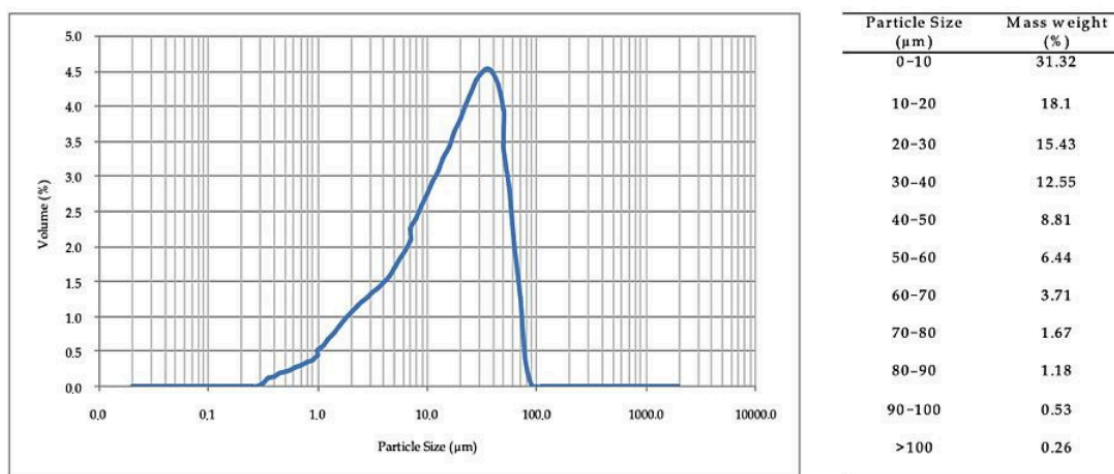
**Table 1.** X-ray fluorescence analysis of fluorite slime sludge (data as mass fraction, %).

F	Ca	Mg	Si	Al	Pb	Fe	Zn	Others
20.83	52.99	6.96	16.26	0.66	0.31	0.30	0.02	1.67

**Table 2.** Analysis of fluorite slime sludge based on standard UNE-7-307-86 (data as mass fraction, %).

CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Metallic Oxides
42.55	36.20	7.40	13.28	0.57

The particle size distribution is an important aspect of the mineral that needs to be analyzed in order to determine froth flotation optimum parameters. Mastersizer Hydro 2000G laser diffraction particle size analyzer (A) was used to determine the granulometric curve of the slime sludge. As can be seen in Figure 1, the slime sludge studied in this article is entirely below 100  $\mu\text{m}$ . This fact makes it unnecessary to grind it [17]. On the other hand, 31.32% of the mineral is below 10  $\mu\text{m}$ , a quantity that makes difficult the flotation process. It is demonstrated that a particle size below 10  $\mu\text{m}$  is susceptible to form slime coatings and cause entrainment [18]. In some cases this issue can be reduced with a higher dosage of reagents in the conditioning stage.

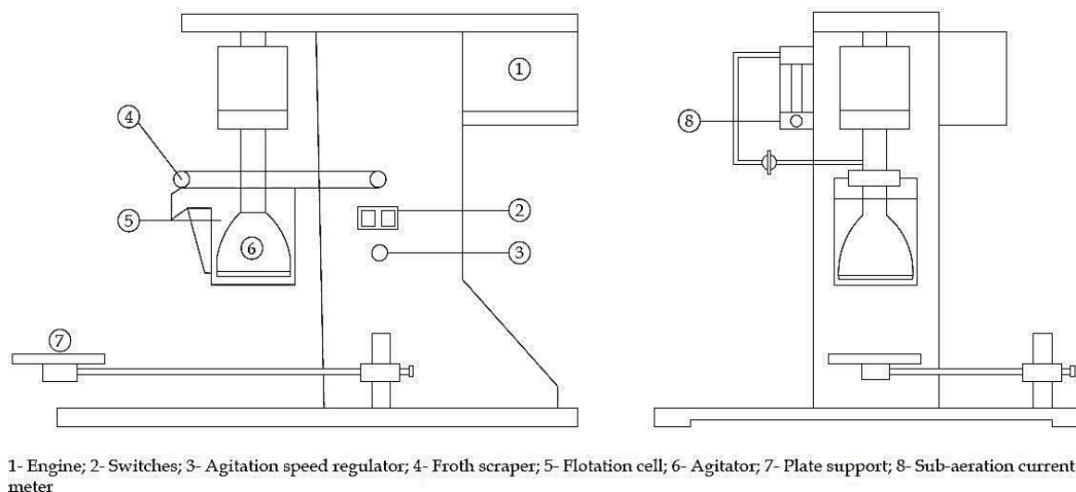


**Figure 1.** Mineral particle size.



## 2.2. Mechanical Cell Flotation

The equipment used to carry out the mechanical cell flotation experiments at the laboratory scale was D12 multi-cell, model XFD-II-3, 120 W of motor power and 400 V of operating voltage. The cell selected has 2 L capacity (Figure 2). For each test, the pulp was prepared at 30% solid concentration and 25 °C of temperature. The mass of the feed was 500 g. The impeller speed was fixed at 900 rpm (an air flow rate of 0.15 m<sup>3</sup>/h approximately).



**Figure 2.** D12 multi-cell flotation cell equipment.

Five different collector reagents, DP-I, DP-II, OA, SO and PO, were tested under different dosages, 100 g/t, 200 g/t and 300 g/t, to the froth flotation process. QT was used in all tests as a calcite depressant, at a constant dosage of 100 g/t. The pH was adjusted by the addition of sodium hydroxide (NaOH) for basic pH.

The presence of calcium ions promotes the formation of insoluble compounds with oleic acid as calcium oleate. On the other hand, calcium ions are strong activators of silicates against collectors such as fatty acids. For this reason, NaOH is used as a pH regulator. The literature indicates that the interaction between oleic acid and quartz in the absence of activating ions is carried out in an unoriented manner. The presence in the medium of activating ions such as Ca<sup>2+</sup> induces the formation of surface-oriented compounds, increasing their presence in the foam [19].

The order of adding the reagents was as follows: First, once the pH has been reached the value of 9.5, the QT depressant is added to the pulp and conditioned for 5 min [8]. Then the collector is added.

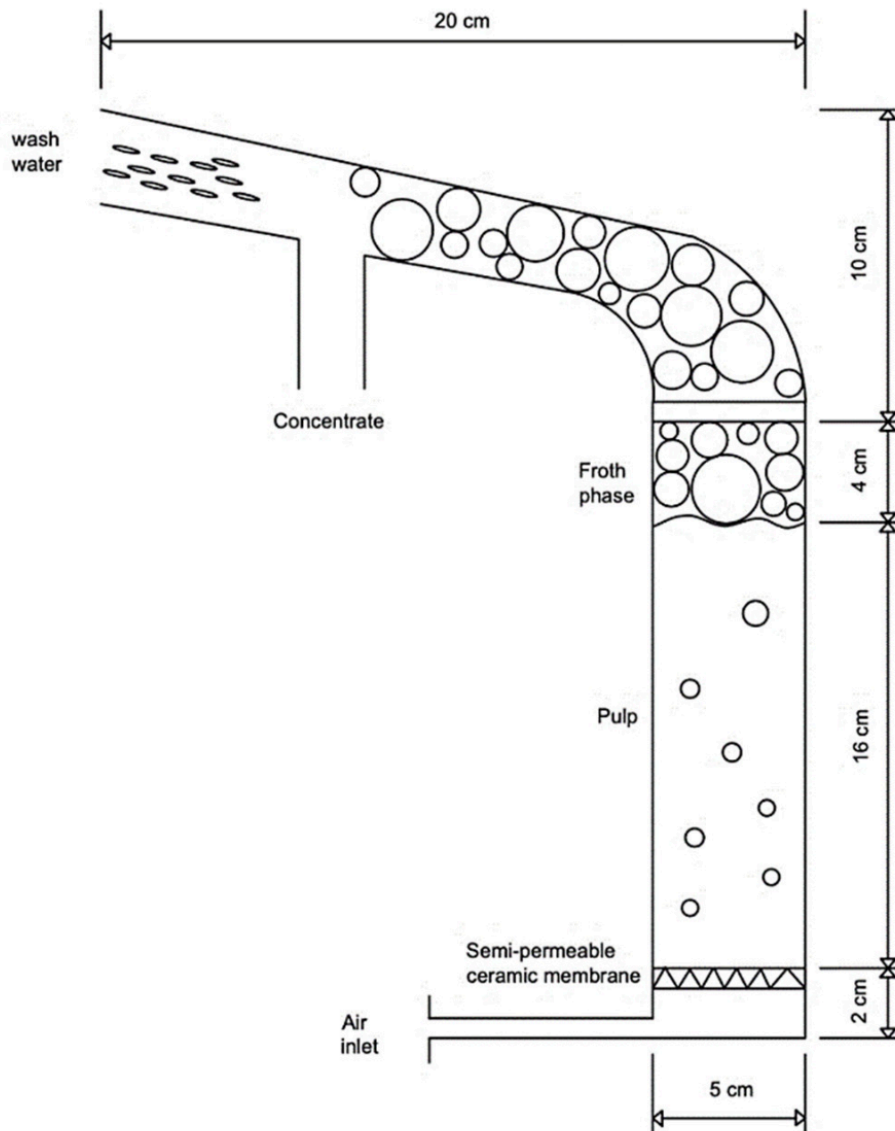
## 2.3. Pneumatic Cell Flotation

The modified Hallimond tube was used to carry out the pneumatic flotation. This had to be adapted, by the Chemical Engineering Department of the University of Granada (Spain), as shown in Figure 3 to carry out flotation as a pneumatic cell. This tube with 16 cm in height (collection zone) and 5 cm in diameter has a pulp capacity of 300 ml approximately. The column was built by Afora ICT-S.L. with glass materials (Figure 3).

The pieces of tube were interconnected with threaded universal joints.

Three tests were carried out with each collector in the modified Hallimond tube. The dosages studied were 100, 200 and 300 g collector/t.

For each test, the pulp was prepared at 30% solid concentration at a 25 °C temperature into a 500 ml standard flask with magnetic agitation. The mass of the feed was 90 g. The reagents were added in the following order: First, NaOH was added until reaching a pH of 9.50. Then depressant reagent QT was added, at a fixed dosage of 100 g/t, and conditioning for 5 min. Finally, the collector was added and conditioned for 2 more min. Reagents concentration was all the same as that for cell flotation in order to compare both configurations. The next step was to transfer the pulp from the flask to the modified Hallimond tube, which operates with a constant air flow of 20 ml/min provided by a blower. The concentrates were collected for 3 min in all tests. Wash water was introduced on the Hallimond tube to avoid entrainment through a manual sprayer.



**Figure 3.** Hallimond tube adapted as pneumatic cell flotation equipment.

Finally, in order to carry out the analysis of the concentrates and tailings it was necessary to filter and dry all the streams. Mineral was dried at 200 °C in a laboratory oven. XRF was used to determine the grade of each stream while recovery was calculated based on the solid weight distribution between concentrate and tailings.

The both flotation tests, pneumatic and mechanical cells, were performed by duplicate. In addition, two different samples of each flotation tests were analyzed to determine the grade and others variables. In the results and discussion section, the given experimental data are average values and error bars represent the standard deviations.

#### 2.4. Chemical Reagents

All the chemical reagents used were of analytical grade.

- pH regulator: sodium hydroxide (>99% pure) purchased from PA-Panreac.
- Depressant: quebracho tannin (>99% pure) purchased from PA-Panreac.
- Collectors: oleic acid (>99% pure) purchased from PA-Panreac; sodium oleate (>99% pure) purchased from PA-Panreac and potassium oleate (>99% pure) purchased from PA-Panreac.

BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) developed amphoteric (anionic + cationic) collectors that can provide selectivity for specific minerals or complex systems.

- DP-I was developed in 2016 as a fluorspar collector.
- DP-II was developed in 2018 as a fluorspar collector. This collector has a built-in frother.

### 3. Results and Discussion

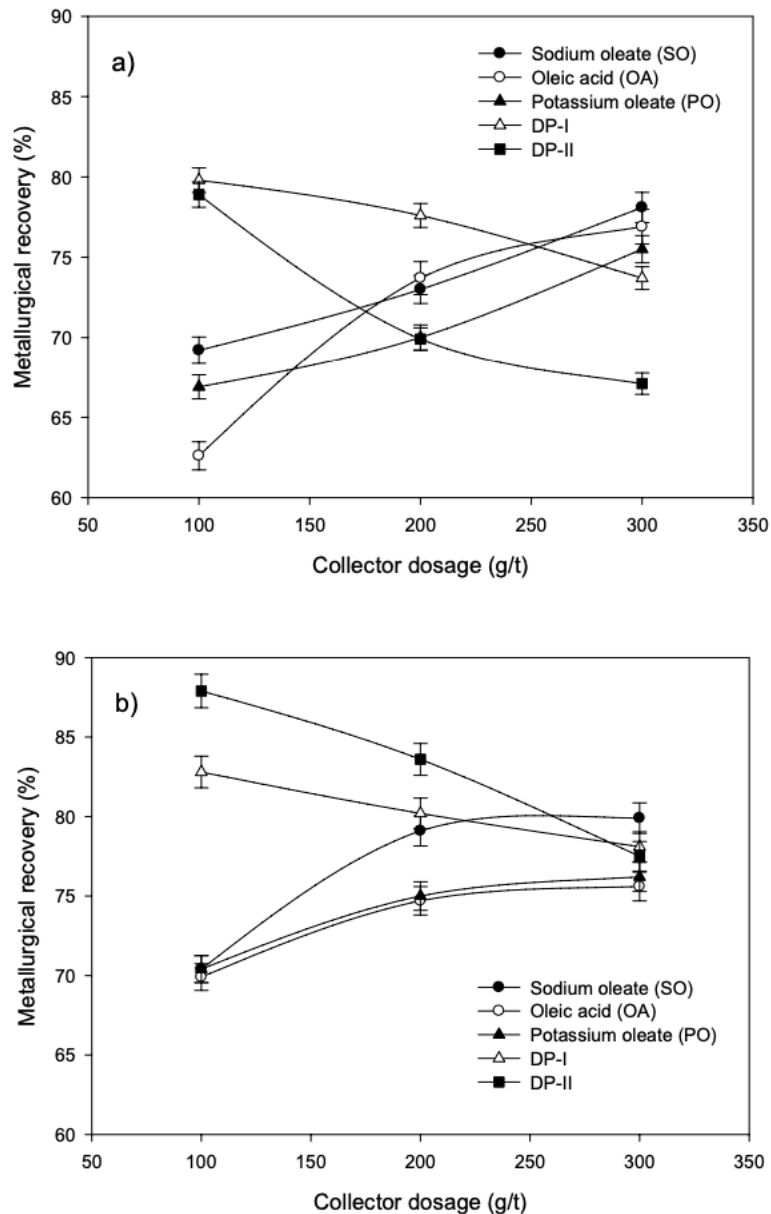
#### 3.1. Effect of Collector Dosage on Flotation with Various Collectors

Figure 4 presents effects of collector dosage on fluorite metallurgical recovery (total mass of CaF<sub>2</sub> contained in the feed stream that is recovered in the concentrate) in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) flotation with various collectors at 25 °C. As shown in Figure 5a, the fluorite metallurgical recovery of concentrates gradually decreased from 79.80% to 73.90%, with the increase of DP-I dosage from 100 to 300 g/t. Likewise, the fluorite metallurgical recovery of concentrates decreased from 78.90% to 67.10% with the gradual increase of DP-II dosage from 100 to 300 g/t, whereas the fluorite metallurgical recovery of concentrates increased for OA, SO and PO as increased the dosage. The largest increase for fluorite metallurgical recovery occurs for OA from 62.60% to 76.30% with the gradual increase dosage from 100 to 300 g/t. These results may suggest that a high dose of DP-I and DP-II inhibits the high selectivity for fluorite calcium ions instead of the carbonates ones.

Figure 4b shows a similar trend to Figure 4a. DP-I and DP-II show decreased fluorite metallurgical recovery as the collector dosage increased. The opposite effect occurred for OA, SO and PO increasing fluorite metallurgical recovery as the collector dosage increased. The best results also occurred for DP-II and DP-I with fluorite metallurgical recovery 87.90% and 82.80% for a dosage of 100 g/t respectively. Although oleic acid is one of the main components of new tested collectors (DP-I and DP-I), the presence of the others constituents (linoleic acid and rosin) improved the properties of DP-I and DP-

II towards better performance since higher recovery were found with compared to single oleic acid collector.

Increasing the selectivity of the collectors over the calcium ions of fluorite instead of the calcium ions of carbonates is being widely studied these days. Authors as [11,14] also try to deal with this problem using newly developed collector achieving better results than for well-known ones.



**Figure 4.** Effect of collector dosage on fluorite metallurgical recovery in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) froth flotation.

The results indicate poor selectivity between minerals when SO, OA and PO were used at low dosages compared with DP-I and DP-II. OA and derivatives had very low dissolution in water, which makes it necessary to increase their concentration or the temperature of the flotation process as explained [21]. However, DP-I and DP-II show both very good results in term of fluorite metallurgical recovery with low dosage. As

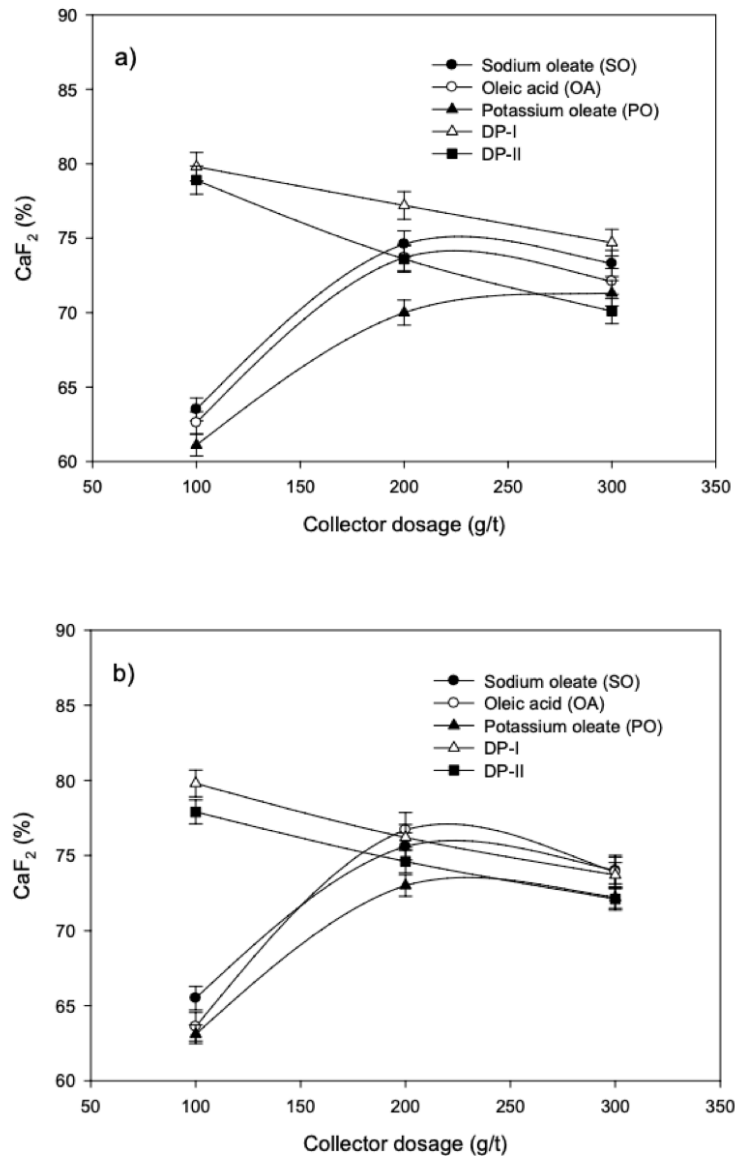
indicated by BASF these amphoteric (anionic + cationic) collectors can provide good selectivity for specific minerals as  $\text{CaF}_2$  at low temperatures [22]. If the dosage of these new collectors was increased above 100 g/t, the selectivity decreases and therefore also the fluorite metallurgical recovery.

Particularly fluorite metallurgical recovery values are better for the pneumatic cell rather than the mechanical cell for each collector. This is because as the particle size becomes smaller the separation efficiency of the mechanical cell is reduced [23]. Some authors as [24] have studied the effect of the particle size on the probability of the collision with air bubbles in conventional pneumatic cell flotation and concluded that it decreases with the particle size. The separation efficiency can be enhanced using a smaller bubble size.

Figure 5 presents the effects of the collector dosage on the  $\text{CaF}_2$  grade in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) flotation with various collectors at 25 °C. As shown in Figure 5a, the  $\text{CaF}_2$  grade of the concentrates gradually decreased from 80.00% to 74.20%, with the increase of DP-I dosage from 100 to 300 g/t. The  $\text{CaF}_2$  grade of the concentrates decreased from 77.80% to 72.40% with the gradual increase of DP-II dosage from 100 to 300 g/t. However the fluorite metallurgical recovery of concentrates increased for OA, SO and PO as the dosage increased from 100 to 200 g/t. If the dosage continued to be increased from 200 to 300 g/t a slight decrease was observed for  $\text{CaF}_2$  grade under these three collectors.

Figure 5b shows a similar trend to Figure 5a. DP-I and DP-II show a decreased  $\text{CaF}_2$  grade as the collector dosage increased. The opposite effect occurred for OA, SO and PO increasing the  $\text{CaF}_2$  grade as the collector dosage increased from 100 to 200 g/t and it remained practically constant from 200 to 300 g/t. The best results occurred for DP-I with  $\text{CaF}_2$  grade 79.70% for a dosage of 100 g/t.

Particularly the  $\text{CaF}_2$  grade was slightly higher for the mechanical cell rather than the pneumatic cell for each collector. It could be said that equipment configuration does not affect selectivity under certain conditions.



**Figure 5.** Effect of the collector dosage on the  $\text{CaF}_2$  grade in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) froth flotation.

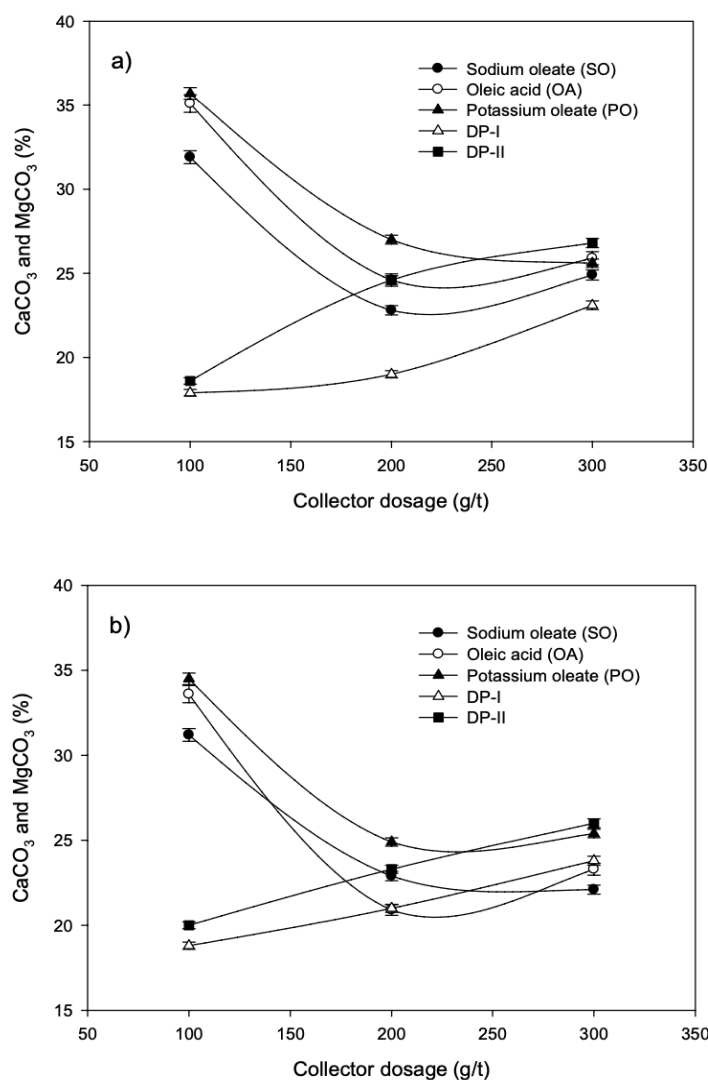
Results observed for the  $\text{CaF}_2$  grade reaffirm the discussion exposes for fluorite metallurgical recovery. DP-I and DP-II show both very good results in term of the  $\text{CaF}_2$  grade with a low dosage but start to decrease as increased the dosage. If it is increased, the collector dosage keeps the depressant dosage constant and gangue minerals are collected too [25]. Therefore it is necessary to find a balance between the collector and depressant dose. For OA, PO and SO this point seems to have been found around 240 g/t and a constant QT dosage of 100 g/t.

Due to the high  $\text{CaF}_2$  grade obtained in the concentrate for DP-I and DP-II collectors at a low dose and in a single stage, it could be said that the problem of the slime coating has been significantly improved compared with the other collectors. The fact that the  $\text{CaF}_2$  grade decreased when DP-I and DP-II doses were increased could be explained due to worse selectivity of these collectors towards the calcium ions of fluorite instead of calcium carbonate minerals.

Figure 6 presents the effects of the collector dosage on calcium and magnesium carbonates in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) flotation with various collectors at 25 °C. As shown in Figure 6a, the carbonates grade of concentrates made a concave curve for SO, OA and PO. The carbonates grade of concentrates increased from 18.40% and 19.80% to 24.00% and 26.10% with the gradual increase of DP-I and DP-II dosage from 100 to 300 g/t respectively.

Figure 6b shows a similar trend to Figure 6a. DP-I and DP-II show an increased carbonates grade as the collector dosage increased. The minimum was set at 17.80% for DP-I and 18.50% for DP-II both with a dosage of 100 g/t. The opposite effect occurred for OA, SO and PO decreasing carbonates grade as the collector dosage increased from 100 to 200 g/t and it remained practically constant from 200 to 300 g/t.

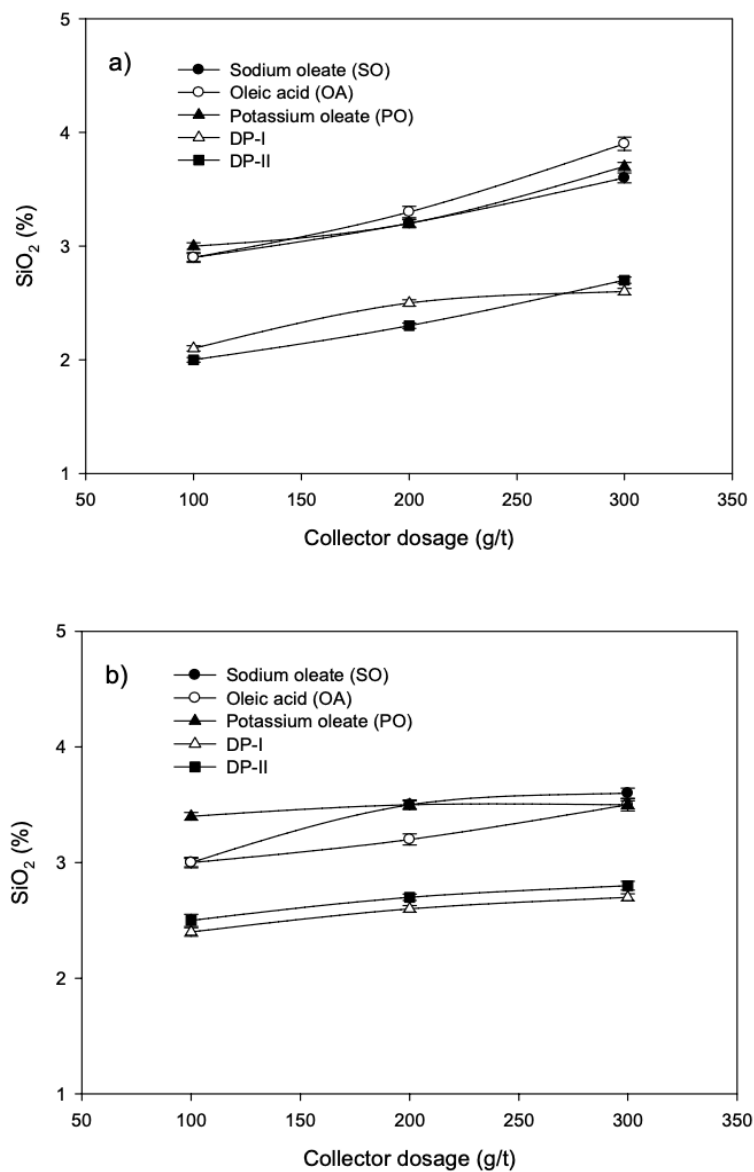
In Figure 6 a,b it can be seen how the grade of carbonates in the concentrate was much higher for OA, SO and PO collectors at low doses. This fact shows a higher selectivity of new collectors DP-I and DP-II for the  $\text{Ca}^+$  of fluorite than for those of carbonates.



**Figure 6.** Effect of the collector dosage on the carbonates grade in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) froth flotation.

Figure 7 presents the effects of the collector dosage on the silica grade in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) flotation with various collectors at 25 °C. As shown in Figure 7a, the silica grade of concentrates grew almost linearly for all collectors increasing the dosage from 100 to 300 g/t. The minimum was reached at 1.90% when using 100 g/t of DP-II. A very close value was reached at 2.20% when using 100 g/t of DP-I. However, higher values of silica grade in concentrate were reached when using OA, PO and SO with values from 2.80%–3.00% at 100 g/t to 3.40%–3.80% at 300 g/t.

Figure 7b shows a similar trend to Figure 7a. DP-I and DP-II show better results in terms of silica depression reaching a minimum at 2.40% when using DP-I at 100 g/t. On the other hand, worst values for the silica depression were obtained when using SO and OA with values from 3 using 100 g/t to 3.40%–3.50% with 300 g/t. Increasing the dosage of PO from 100 to 300 g/t had no effect on silica grade in the concentrate.



**Figure 7.** Effect of the collector dosage on the silica grade in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) froth flotation.



For a better understanding of the behavior of the separation process, Table 3 shows the recovery of the individual mineral species obtained for the two collectors that have given the best results (DP-I and DP-II) and with a dose of 100 g/t.

**Table 3.** Metallurgical recoveries for DP-I and DP-II at the 100 g/t dose.

Metallurgical Recovery (%)	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> -MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
DP-I (mechanical cell)	79.8	17.5	6.7
DP-II (mechanical cell)	78.9	18.2	6.4
DP-I (pneumatic cell)	82.8	19.0	7.9
DP-II (pneumatic cell)	87.9	22.0	9.1

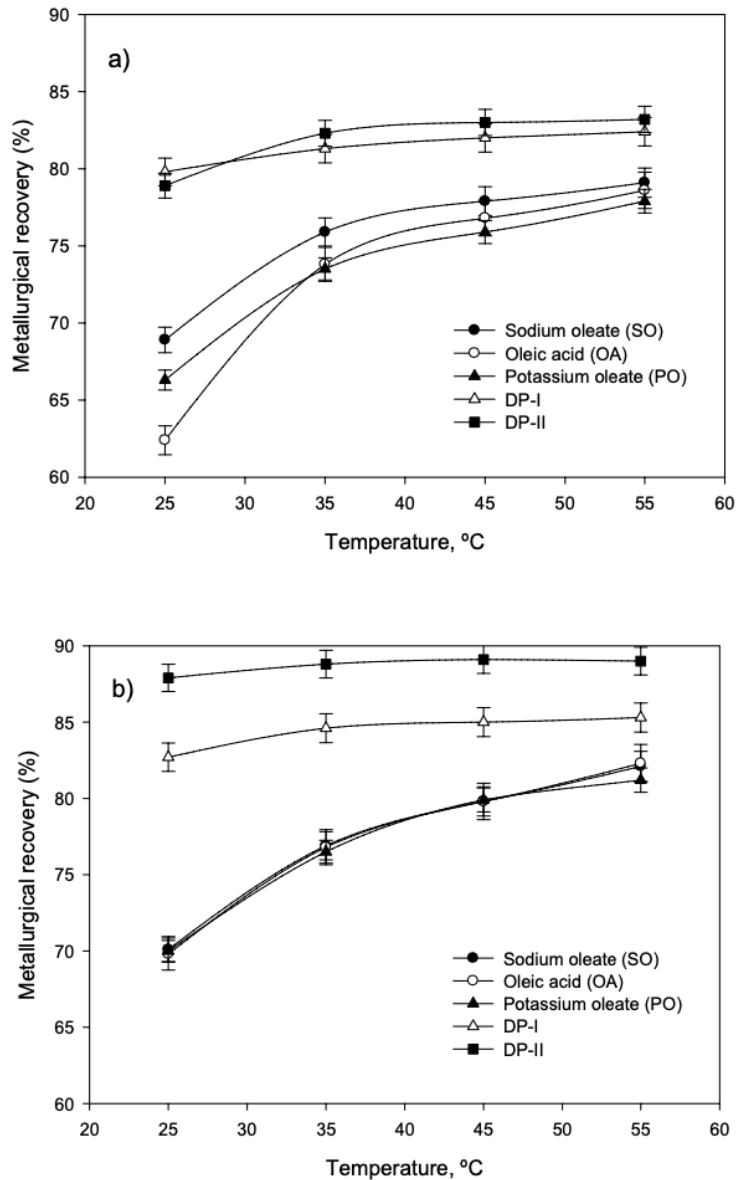
As indicated above, these results show the high selectivity of these new collectors, achieving an important fluorite recovery of 87.90% with the DP-II collector in the pneumatic cell. However, the carbonates and silicate recoveries were very low, 22.00% and 9.10% respectively for the same collector. As they are collectors that have been recently developed and specifically as fluor spar collectors, publications on the use of these collectors by other researchers have not been found.

### 3.2. Effect of Temperature on Flotation with Various Collectors

Figure 8 shows the effect of temperature on fluorite metallurgical recovery with the 100 g/t dosage of various collectors and 9.5 pH. As it was demonstrated in Figure 8a, as the temperature is increased from 25 to 55 °C the fluorite metallurgical recovery gradually increased for each collector. The curve began to flatten out for the collectors DP-I and DP-II around 81.80% and 82.40% of fluorite metallurgical recovery respectively. The slope was much steeper for OA, SO and PO collectors whereas high values were reached at 77.10, 77.60 and 75.60 respectively at 55 °C.

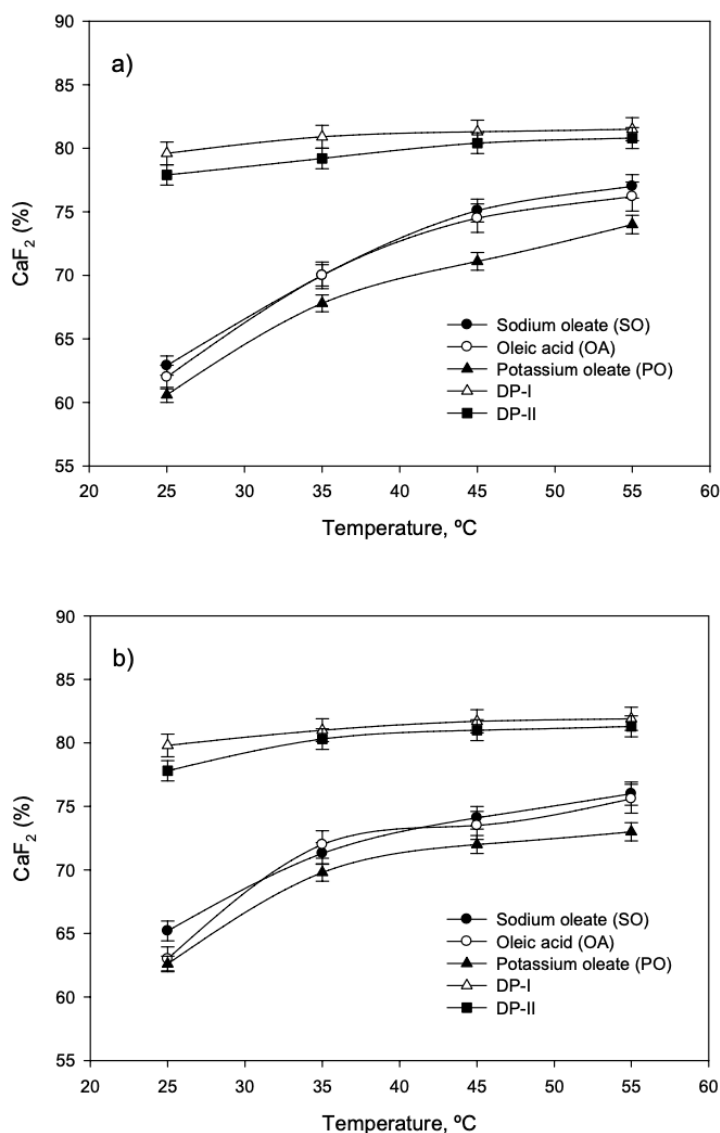
The effect of temperature on fluorite metallurgical recovery of various collectors under pneumatic cell flotation is shown in Figure 8b. The results show trends similar to those obtained for mechanical cell flotation. The change in fluorite metallurgical recovery for DP-I and DP-II was very low for temperatures from 25 to 55 °C. The maximum, in term of fluorite metallurgical recovery was reached at 88.60% using 100 g/t DP-II at 55 °C and 84.80% using 100 g/t DP-I at 55 °C. On the other hand, the fluorite metallurgical recovery increased considerably as the temperature rose for OA, PO and SO collector. These three collectors had almost the same values of fluorite metallurgical recovery for each temperature with values from 70.00% at 25 °C to 80.00% at 55 °C.

A large increase in fluorite metallurgical recovery was not observed using DP-I and DP-II because they already have a high selectivity for CaF<sub>2</sub> at low temperature and are soluble at this temperature [22]. Operating costs are reduced by using one of these collectors. DP-II presents slightly better results than DP-I due to the presence of the frother, which allows a better attraction between bubble and particle [26].



**Figure 8.** Effect of temperature on fluorite metallurgical recovery in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) froth flotation.

Figure 9 shows the effect of temperature on the  $\text{CaF}_2$  grade with the 100 g/t dosage of various collectors and 9.5 pH. As demonstrated in Figure 9 a,b, as the temperature increased from 25 to 55 °C the  $\text{CaF}_2$  (%) in the concentrate gradually increased for SO, OA and PO. The curve began to flatten out around 75.00% for OA and SO and 72.00% for PO. On the other hand, the change in  $\text{CaF}_2$  (%) for DP-I and DP-II was almost zero for temperatures from 25 to 55 °C. The maximums were reached at 81.00% using 100 g/t DP-I at 55 °C and 80.10% using 100 g/t DP-II at 55 °C for cell flotation (a). In pneumatic cell flotation maximums were reached at 82.10% and 80.30% for DP-I and DP-II, respectively.



**Figure 9.** Effect of temperature on the  $\text{CaF}_2$  grade in the mechanical cell (a) and pneumatic cell (b) froth flotation.

Temperature can affect the viscosity of pulp and thermal motion of water molecules, which have the important influence on flotation efficiency [27]. Properly high temperature can improve the dispersion of collectors in pulp and collision between air bubbles and nonmetal particles due to the nucleation of the air bubbles before particle attachment, reducing their size and making them more suitable for ultrafine particles [28]. These are the main reason for the increase of flotation efficiency with the increase of temperature for OA, PO and SO collectors.

One of the pulp properties most influenced by the temperature is viscosity, which affect the interaction between collectors and nonmetal particles. However, relatively high temperature can reduce the stability of mineralized air bubbles to disturb the separation of  $\text{CaF}_2$  and gangue minerals due to excess nucleation of bubbles during the flotation process. The particles attached to the bubbles fall into the pulp as the bubbles break [28]. This is the reason why a linear tendency was not observed in Figure 9a,b, the curve will reach a maximum close to 55 °C and the fluorite metallurgical recovery

and  $\text{CaF}_2$  grade will begin to drop as it increases the temperature above that point.

Considering the grade of concentrates and fluorite metallurgical recovery, the suitable temperature should be respectively controlled at around 25 °C for DP-I and DP-II and 55–60 °C for OA, PO and SO.

#### 4. Conclusions

The efficient recovery of  $\text{CaF}_2$  from a slime sludge byproduct was conducted using the mechanical cell and pneumatic cell froth flotation technology in this work. The XRF and chemical composition analysis of the raw minerals showed that the slime sludge contained a large amount of  $\text{CaF}_2$  content together with carbonates gangue minerals, silica and traces of metallic oxides.

The effect of the collector dosage on flotation efficiency indicated that the efficient recovery of  $\text{CaF}_2$  can be performed with both DP-I and DP-II at a dosage of 100 g/t and 25 °C of temperature. However, DP-II shows better results in term of fluorite metallurgical recovery in the pneumatic cell while DP-I obtains a higher grade for  $\text{CaF}_2$  in concentrates in both pneumatic and mechanical cells. The roughing and scavenging stages require a high metallurgical recovery, for this reason the use of collector DP-II is more appropriate for these stages. However, the cleaning stage requires a high degree, which can be obtained with the use of collector DP-I.

The OA, SO and PO collectors increase their efficiency with increasing collector concentration from 100 to 300 g/t and temperature from 25 to 55 °C. However, the results are not as remarkable as those obtained with DP-I and DP-II. It is not advisable to use temperatures above 55 °C due to the deterioration of the froth stability and the high energy costs.

The results demonstrated higher selectivity for the flotation of calcite from fluorite using DP-I and DP-II rather than PO, OA and SO. This fact was emphasized for low doses, where the carbonates grade difference in the concentrate was up to 15 points lower when these new collectors were used.

The results indicated that froth flotation could be used to achieve the environmental and efficient treatment of  $\text{CaF}_2$  slime byproduct generated in the physical processes of mineral treatment. It has been possible to revalue a residue generated in the dense medium and spiral plant of the Minera de Órgiva S.L. company, which operates in the fluorite deposit of Sierra Lújar (Granada, Spain). The volume of dumps generated by mining companies that use metallurgical fluorite treatment plants could be reduced by pneumatic cells flotation, whose suitability for this slime byproduct was studied in this article.

**Author Contributions:** J.R.C.-M. carried out the experiments and wrote the original draft of manuscript; A.P. was especially involved experimental design and in application of software for data analysis; C.A.-C. and R.N.-D. were involved in the supervision of experiments, preparation of equipment and material and reagents support; M.A.M.-L. and M.C. provided ideas, contributed to the data analysis, supervised and edited the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

**Funding:** This research was funded by company MINERA DE ÓRGIVA, S.L., Spain.

**Acknowledgments:** Authors acknowledge to MINERA DE ÓRGIVA, S.L. company for their economic and technical support and collaboration in the experimental tests.

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

## References

1. Gao, Z.; Gao, Y.; Zhu, Y.; Hu, Y.; Sun, W. Selective flotation of calcite from fluorite: A novel reagent schedule. *Minerals* 2016, 6, 114.
2. Zhang, Y.; Song, S. Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme. *Miner. Eng.* 2003, 16, 597–600.
3. EU Commission. Critical Raw Materials for the EU; Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials; Ad-hoc Working Group: Brussels, Belgium, July 2010; p. 84.
4. Liu, C.; Song, S.; Li, H. Selective flotation of fluorite from barite using trisodium phosphate as a depressant. *Miner. Eng.* 2019, 134, 390–393.
5. Li, C.; Gao, Z. Tune surface physicochemical property of fluorite particles by regulating the exposure degree of crystal surfaces. *Miner. Eng.* 2018, 128, 123–132.
6. Wang, R.; Wei, Z.; Han, H.; Sun, W.; Hu, Y.; Wang, J.; Wang, L.; Liu, H.; Yang, Y.; Zhang, C.; et al. Fluorite particles as a novel calcite recovery depressant in scheelite flotation using Pb-BHA complexes as collectors. *Miner. Eng.* 2019, 132, 84–91.
7. Kienko, L.A.; Samatova, L.A.; Voronova, O.V.; Kondrat'ev, S.A. Lower temperature flotation of carbonate-fluorite ores. *J. Min. Sci.* 2010, 46, 317–323.
8. Corpas-Martínez, J.R.; Pérez, A.; Amor-Castillo, C.; Navarro-Domínguez, R.; Martín-Lara, M.A.; Calero, M. Optimal Depressants and Collector Dosage in Fluorite Flotation Process Based on DoE Methodology. *Appl. Sci.* 2019, 9, 366.
9. Pradip; Rai, B.; Rao, T.K.; Krishnamurthy, S.; Vetrivel, R.; Mielczarski, J.; Cases, J.M. Molecular modeling of interactions of diphosphonic acid based surfactants with calcium minerals. *Langmuir* 2002, 18, 932–940.
10. Wang, Z.; Wu, H.; Xu, Y.; Shu, K.; Fang, S.; Xu, L. The effect of dissolved calcite species on the flotation of bastnaesite using sodium oleate. *Miner. Eng.* 2020, 145, 106095.
11. Zhou, W.; Moreno, J.; Torres, R.; Valle, H.; Song, S. Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant. *Miner. Eng.* 2013, 45, 142–145.
12. Gao, Z.Y.; Wei, S.U.N.; Hu, Y.H.; Liu, X.W. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2012, 22, 1203–1208.
13. Wang, J.; Bai, J.; Yin, W.; Liang, X. Flotation separation of scheelite from calcite using carboxyl methyl cellulose as depressant. *Miner. Eng.* 2018, 127, 329–333.
14. Zhu, X.N.; Lyu, X.J.; Wang, Q.; Qiu, J.; Wang, S.S.; Liu, X.Y.; Li, L. Clean utilization of waste oil: Soap collectors prepared by alkaline hydrolysis for fluorite flotation. *J. Clean. Prod.* 2019, 240, 118179.
15. Şahbaz, O.; Uçar, A.; Öteyaka, B.; Taş, O.Ö.; Özdemir, O. Separation of colemanite from tailings using the pilot scale flotation column. *Powder Technol.* 2017, 309, 31–36.
16. Harbort, G.; Clarke, D. Fluctuations in the popularity and usage of flotation columns—An overview. *Miner. Eng.* 2017, 100, 17–30.
17. Leistner, T.; Peuker, U.A.; Rudolph, M. How gangue particle size can affect the

- recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation. *Miner. Eng.* 2017, *109*, 1–9, doi:10.1016/j.mineng.2017.02.005.
18. Nikolaev, A. Flotation kinetic model with respect to particle heterogeneity and roughness. *Int. J. Miner. Process.* 2016, *155*, 74–82, doi:10.1016/j.minpro.2016.08.005.
  19. Pearse, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Miner. Eng.* 2005, *18*, 139–149.
  20. Yianatos, J.; Bergh, L.; Tello, K.; Díaz, F.; Villanueva, A. Froth mean residence time measurement in industrial flotation cells. *Miner. Eng.* 2008, *21*, 982–988.
  21. Abaka-Wood, G.B.; Addai-Mensah, J.; Skinner, W. Selective flotation of rare earth oxides from hematite and quartz mixtures using oleic acid as a collector. *Int. J. Miner. Process.* 2017, *169*, 60–69.
  22. Fluorspar market outlook. Available online: <https://imformed.com/fluorspar-market-outlook-madrid-meet-hits-the-spot/> (accessed on 3 February 2020).
  23. Shahbazi, B.; Rezai, B.; Koleini, S.M.J. Bubble-particle collision and attachment probability on fine particle flotation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2010, *49*, 622–627.
  24. Liu, T.Y.; Schwarz, M.P. CFD-based modelling of bubble-particle collision efficiency with mobile bubble surface in a turbulent environment. *Int. J. Miner. Process.* 2009, *90*, 45–55.
  25. Arellano-Piña, R.; Delgadillo, J.A.; Pérez-Garibay, R. Effect of gas superficial velocity ( $J_g$ ) and frother/collector (MIBC/X-343) reagent dosage on froth horizontal displacement and galena drainage. *Miner. Eng.* 2017, *114*, 8–16.
  26. Li, C.; Runge, K.; Shi, F.; Farrokhpay, S. Effect of froth rheology on froth and flotation performance. *Miner. Eng.* 2018, *115*, 4–12.
  27. Li, C.; Cao, Y.; Peng, W.; Shi, F. On the correlation between froth stability and viscosity in flotation. *Miner. Eng.* 2020, *149*, 106269.
  28. Zhou, W.; Wu, C.; Lv, H.; Zhao, B.; Liu, K.; Ou, L. Nanobubbles heterogeneous nucleation induced by temperature rise and its influence on minerals flotation. *Appl. Surf. Sci.* 2020, *508*, 145282.

© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).





# **CAPÍTULO 3: DISEÑO Y OPERACIÓN EN PLANTA PILOTO DE FLOTACIÓN DE FLUORITA**



## **CAPÍTULO 3. DISEÑO Y OPERACIÓN EN PLANTA PILOTO DE FLOTACIÓN DE FLUORITA**

### **1. INTRODUCCIÓN**

La flotación de minerales es un método utilizado para separar y concentrar minerales en función de diferencias en las propiedades superficiales de las distintas especies minerales. La hidrofobicidad y la hidrofilia de los diferentes minerales generalmente se inducen al introducir una serie de reactivos químicos en el proceso. Esta técnica, altamente compleja, se basa en una combinación de las leyes de la química superficial, la química coloidal, la cristalografía y la física.

#### **1.1. Flotación en celda vs columna**

Los principios en los que se basa el proceso de flotación de minerales son los mismos para cualquier equipo de flotación, sin embargo, existen diferencias en el diseño estos equipos que dependen de las restricciones operativas y los requisitos para un determinado mineral. Actualmente se utilizan dos tipos principales de equipos de flotación, celdas de flotación mecánica y columnas de flotación. Las celdas de flotación mecánica han estado en uso desde principios de 1900, sin embargo, las columnas de flotación comenzaron a usarse a fines de la década de 1980.

##### **- Celdas de flotación**

El principio operativo de las celdas de flotación no ha cambiado significativamente desde 1912, aunque se han mejorado ciertos aspectos. Una de las tendencias más destacadas en la flotación de celdas mecánicas en los últimos años fue el aumento del tamaño de la celda. En la década de 1960, las celdas eran típicamente de 5,7 m<sup>3</sup> y en la década de 1980 aumentaron a 20 m<sup>3</sup>. El volumen de las celdas de flotación se ha multiplicado por diez en los últimos 20 años. Actualmente, celdas de hasta 250 m<sup>3</sup> están operativas en ciertas plantas. Una de las razones de este cambio ha sido que se ha elegido usar menos celdas con alta capacidad en lugar de muchas celdas con baja capacidad.

Las limitaciones de las celdas de flotación se han hecho evidentes a través de su uso. Diversos estudios han demostrado que las celdas mecánicas no son efectivas cuando se trata de partículas muy finas o de ganga silíceas. Esto se debe a que las partículas finas tienen una baja probabilidad de colisión con burbujas de aire y son más propensas al arrastre.

##### **- Columnas de flotación**

Las columnas de flotación, por otro lado, proporcionan un entorno de colisión de burbujas-partículas bastante eficiente además de una capa de espuma mucho más grande. Su diseño se basa en una alta relación longitud-diámetro.

La flotación de minerales en columna fue un avance importante en la concentración de minerales. Las columnas de flotación también son llamadas celdas

neumáticas, que se diferencian de las células mecánicas principalmente en la introducción de aire a través de un difusor o aspersor en lugar de usar un impulsor

Por otro lado, se identifican una serie de aspectos que limitan el uso de columnas de flotación, como la mezcla axial del aire y la pulpa en la columna y la obstrucción de los burbujeadores (pulverizadores de burbujas finas). Además, las columnas de flotación requieren un sistema de control más complejo que las celdas mecánicas.

## 1.2. Circuitos de flotación

La separación completa de los minerales de interés de la ganga en una sola etapa rara vez es posible. Por lo tanto, el equipo de flotación se conecta en serie como un banco de celdas o columnas para mejorar la eficiencia del proceso, es decir, la recuperación final y el grado. Cada banco, que generalmente es una celda o columna, se distingue por su propósito general:

- Desbaste: es el primer banco de celdas o columnas. Su objetivo principal es lograr la máxima recuperación del mineral de interés, dejando a un lado el grado.
- Agotamiento: este banco de celdas o columnas trata el estéril generado en la etapa de desbaste. Su objetivo es recuperar el mineral de interés que no se ha recuperado en el banco de desbaste.
- Relave: es el banco de celdas o columnas que limpia los concentrados del banco de desbaste para reducir la concentración de ganga en el producto final. El objetivo del banco de relave es lograr el mayor grado posible, sin preocuparse tanto por la recuperación metalúrgica. El estéril generado en esta etapa se devuelve al banco de desbaste.

Un circuito de flotación consiste en la interconexión de bancos de desbaste, relave y agotamiento. El diseño y la disposición de las celdas o columnas de flotación individuales dentro de los bancos y la disposición de los enlaces interbancarios determinan el rendimiento general del proceso de flotación. Los circuitos de flotación industrial se diseñan principalmente en base a relaciones empíricas, mientras que la configuración y la optimización de la planta se basan en la experiencia.

## 1.3. Partículas ultra-finas (lamas)

Las empresas de fabricación de fluorita de grado metalúrgico (*Metspar*) producen una gran cantidad de material de desecho con un tamaño de partícula muy pequeño, del orden de unas pocas micras. Este estéril es producto de la etapa de trituración y se recoge a través de hidrociclones. Los procesos de concentración de minerales por métodos físicos no son efectivos para tamaños de partículas del orden de cientos de micras en plantas espirales y de tres a treinta milímetros en plantas de medio denso.

En el tratamiento de minerales, el revestimiento de lamas es un fenómeno que consiste en la adherencia de una capa de partículas extremadamente finas sobre otra, por ejemplo, cuarzo en fluorita, lo que dificulta la reacción superficial en la

flotación de espuma. El estéril generado en las plantas de tratamiento en espiral y medio denso tiene una gran cantidad de partículas que pueden formar un revestimiento de lamas, lo que dificulta el proceso de flotación de espuma.

La columna de flotación fue un gran avance en la industria de tratamiento de minerales debido a la separación eficiente en un solo paso de partículas susceptibles de sufrir revestimiento de lamas.

## 2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tratar mediante columnas de flotación el subproducto generado en el proceso de trituración de una planta de medio denso.
- Diseñar columnas de flotación a escala piloto.
- Contrastar la diferencia entre etapas de desbaste, agotamiento y relave de forma experimental.
- Interconectar columnas de flotación de forma que se obtengan circuitos de flotación con objetivos determinados: obtener el máximo grado y la máxima recuperación.
- Estudiar el efecto de la concentración de colector en el grado y recuperación metalúrgica de distintos circuitos de flotación.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1. Mineral

El mineral utilizado para desarrollar el presente capítulo de esta Tesis Doctoral proviene de la mineralización de Sierra de Lújar (Granada, España) explotada por la empresa Minera de Órgiva S.L. Una descripción amplia del mineral así como de su obtención aparece detallado en el apartado 3.1 del Capítulo 1 de la presente Tesis Doctoral.

Puesto que el yacimiento tiene una mineralogía compleja, la alimentación a la planta piloto se llevó a cabo a través de un acopio de 2 toneladas.

La curva granulométrica de este acopio se determinó mediante difracción laser con el equipo Mastersizer Hydro 2000G laser diffraction particle size analyzer (A). Este subproducto tiene un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$  como se puede observar en la *Tabla 11*.

Tabla 11: Distribución de tamaño de partícula

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Porcentaje en masa (%)
0-10	31,38
10-20	18,16
20-30	15,33
30-40	12,15
40-50	8,83
50-60	6,45
60-70	3,81
70-80	1,77
80-90	1,27
90-100	0,66
>100	0,19

La ley de fluorita se encuentra entre 35-45%. Este subproducto tiene un color marrón debido a su contenido en silicatos con hierro en su estructura. La ganga de este subproducto está compuesta en su mayoría por calizas y dolomías.

La composición elemental (Tabla 12 y Tabla 13) del subproducto fue obtenida usando la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) con el equipo "ARL Optim'X WDRXF" de Thermo Fisher Scientific, con 50kV, ánodo de rodio y cristales de LiF200, InSb y AX06, todo esto junto con el programa Oxsas 2.2 de Thermo Fisher Sc.

La composición química se obtuvo siguiendo la norma UNE-7-307-86. Esta permite obtener el contenido del mineral en carbonatos de calcio y magnesio, sílice y óxidos metálicos usando métodos gravimétricos (Tabla 13).

Tabla 12: Análisis elemental XRF del subproducto

Grado (%)	F	Ca	Mg	Si	Al	Pb	Fe	Zn	Otros
	21,93	52,89	6,46	16,06	0,56	0,31	0,25	0,02	1,62

Tabla 13: Análisis químico del subproducto (expresado como compuestos)

Grado (%)	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Óxidos metálicos
	41,60	33,90	7,30	15,70	1,30

### 3.2. Diseño de equipos

Las pruebas metalúrgicas con columnas de flotación generalmente se realizan a través de la operación continua en planta piloto. Para la reestructuración de una

planta de flotación de celdas mecánicas a otra que opera con columnas, se realizan pruebas en planta piloto a través de una corriente de sangrado del circuito actual. Las columnas de la planta piloto suelen tener 10 cm de diámetro por 2 m de altura, aunque se han realizado pruebas en plantas piloto con columnas desde 5 cm de diámetro hasta 30 cm.

Un factor clave en el diseño de la columna es la recuperación de espuma, que controla directamente el grado de recirculación dentro de la columna. Como observación general, la recuperación de espuma de las columnas de plantas piloto es considerablemente más alta que en las grandes columnas industriales, debido a la mayor estabilidad de la espuma.

- Altura y diámetro de la columna

La altura de la zona de recolección (H) y la relación altura/diámetro de columna (H/D) tienen un impacto significativo en el rendimiento de la columna (*Figura 29*).

La recuperación metalúrgica aumenta de forma directamente proporcional con la relación H/D para un volumen de columna y un caudal de alimentación constante, mientras que el grado del concentrado disminuye en menor medida. Las columnas de escala piloto que tienen una altura de 1 a 5 m con H/D de aproximadamente 5 son muy adecuadas para caudales de alimentación de 10 a 60 l/min.

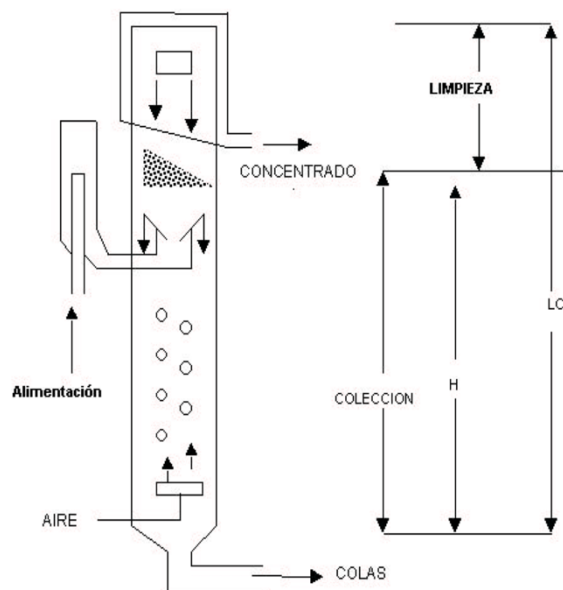


Figura 29: Esquema de una columna de flotación

Se diseñaron tres columnas en este trabajo:

- o La primera columna tiene una longitud de 150 cm y un diámetro de 18 cm. La altura de la zona de recolección se estableció en 117 cm, lo que resultó en una relación H/D de 6.5. Esta columna fue diseñada para ofrecer una alta recuperación y trabajar como etapa de desbaste.

- La segunda columna tiene una longitud de 120 cm y un diámetro de 15 cm. La altura de la zona de recolección se ajustó a 90 cm, lo que resultó en una relación H/D de 6. Esta columna se diseñó para ofrecer una alta recuperación y trabajar tanto en la etapa de desbaste como de agotamiento.
- La tercera columna tiene una longitud de 110 cm y un diámetro de 12 cm. La altura de la zona de recolección se estableció en 60 cm, lo que resultó en una relación H/D de 5. Esta columna fue diseñada para ofrecer un alto grado en el concentrado y funcionar como relave.

- Caudal de aire

Estudios fundamentales han demostrado que existe un tamaño de burbuja óptimo para maximizar la tasa de recolección del mineral de interés, 0,4-0,8 mm. La razón es que para un determinado tamaño de burbuja hay una velocidad máxima de gas a la que la columna puede funcionar correctamente. La tasa de gas máxima se vuelve aún más pequeña a tasas de líquido descendente más altas. Se han encontrado resultados similares con respecto a la capacidad de carga máxima de las burbujas. La concentración de espumante tiene un efecto significativo sobre el tamaño de la burbuja. Sin embargo, no se requiere un consumo adicional en las operaciones en planta industrial comparadas con laboratorio o planta piloto.

En este trabajo, el flujo de aire fue producido por una sopladora y se introdujo en cada columna a través de un regulador de flujo que se conectaba con difusores de PVC perforados con un diámetro de 0.5 mm. Los difusores se depositaron en la parte inferior de cada columna tal y como se muestra en la *Figura 30*.



Figura 30: Difusores de PVC en el fondo de la columna

- Agua de lavado

El agua de lavado aumenta la estabilidad de la espuma y permite que se desarrolle una capa de espuma profunda. A través de la capa de espuma se mantiene un flujo de agua en contracorriente que evita el arrastre hidráulico de la ganga.

Se ha observado experimentalmente que un elevado aumento del caudal de agua de lavado superficial puede cambiar drásticamente el régimen de flujo de la columna. Este efecto está directamente relacionado con el diseño y la ubicación del rociador de agua de lavado. Lo correcto es mantener una aspersion de agua para todo diámetro de la columna y evitar un chorro excesivo.

En el proceso descrito en este trabajo, se introdujo agua de lavado a través de rociadores colocados sobre cada una de la columna.

- Concentración de sólidos en la alimentación

Se puede operar en plantas de flotación por columnas con una concentración de sólidos elevada, del orden de 30-50% en la alimentación, sin afectar al grado del concentrado. Sin embargo, si se utiliza una concentración de sólidos muy elevada pueden surgir limitaciones en la capacidad de ascenso de las burbujas, especialmente en sistemas que operan con tamaños de partícula muy pequeños (por debajo de 10  $\mu\text{m}$ ) que requieren una alta recuperación de sólidos en el concentrado, por ejemplo, en etapas de desbaste.

La concentración de sólidos se fijó en un 30% para todo el circuito eliminando así posibles problemas de precipitación de partículas y dispersión de sólidos en las columnas como causa de la elevada fracción del mineral por debajo de 20  $\mu\text{m}$ .

### 3.3. Reactivos químicos

Todos los reactivos químicos usados fueron de grado analítico.

- Regulador de pH
  - Hidróxido sódico (NaOH) de 99% de pureza suministrado por PA-Panreac
- Depresor
  - Tanino de quebracho (QT) 99% de pureza suministrado por Silvateam
- Colector
  - DP-OMC-1234 (DP-II) suministrado por BASF SE

### 3.4. Circuitos de flotación

#### 3.4.1. Circuito de desbaste y relaves

En el primer circuito, la columna uno se utilizó como desbaste, la columna dos como primer relave y la columna tres como segundo relave, tal y como se puede ver en la *Figura 31*.



Figura 31: Esquema I de la planta piloto de flotación por columnas

El sistema de acondicionamiento previo al desbaste se realizó en cuatro tanques. El flujo de trabajo se fijó en 15 l/min. La concentración de sólidos se reguló en el tanque de acondicionamiento 1 a través de la densidad de la pulpa mediante la adición de agua. El tanque de acondicionamiento 2 regula, mediante la adición de NaOH el pH del proceso, establecido en 9, siendo el rango óptimo 9-9,50, según los resultados de los capítulos anteriores. A continuación se añadió quebracho al tanque de acondicionamiento 3, con una dosis de 150 g/ton y un tiempo de residencia de 5 minutos. Por último, en el tanque de acondicionamiento 4 se probaron 2 concentraciones de colector DP-II, la concentración más baja fue de 100 g/ton y la más alta 150 g/ton. El tiempo de residencia del colector en el tanque de acondicionamiento fue de 2 minutos.

El concentrado del desbaste se recogió en el tanque de acondicionamiento 5 que, al agregar agua, fijó la concentración de sólidos de nuevo al 30%. A continuación, se añadió QT en el acondicionador 6 con una dosis de 50 g/ton y un tiempo de residencia de 3 minutos. Finalmente, el concentrado se llevó a la columna del primer relave.

El concentrado del primer relave se llevó de nuevo al 30% de sólidos en el acondicionador 7 mediante la adición de agua y se introdujo en el segundo relave sin la adición de ningún reactivo. Por otro lado, el estéril del primer relave se mezcló con la alimentación del desbaste y el estéril del segundo relave se mezcló con la alimentación del primer relave.



La relación aire-pulpa (relación de caudal de aire con respecto al caudal de alimentación) se estableció, para las tres columnas, en 1,2 manteniendo constante el flujo de alimentación de pulpa y modificando el caudal de aire para cada columna. El caudal de aire introducido en cada se controló mediante un caudalímetro.

Los caudales de los reactivos de flotación fueron regulados a través de bombas peristálticas (Figura 32).



Figura 32: Bombas peristálticas para regular el flujo de reactivos

### 3.4.2. Circuito de desbaste-agotamiento-relave

En el segundo circuito, la columna uno se usó como etapa de desbaste, la columna dos como etapa de agotamiento y la columna tres como etapa de relave, tal y como se puede ver en la Figura 33.

El sistema de acondicionamiento previo al desbaste se realizó en cuatro tanques. El caudal de trabajo se ajustó a 15 l/min. La concentración de sólidos en la alimentación se ajustó en el tanque de acondicionamiento 1 mediante la adición de agua y controlando la densidad de la mezcla. El tanque de acondicionamiento 2 se utilizó para regular el pH del proceso, establecido en 9 agregando mediante la adición de NaOH. A continuación, se agregó el depresor QT, con un tiempo de residencia de 5 minutos y una dosis de 150 g/ton al tanque de acondicionamiento 3. Por último, en el tanque de acondicionamiento 4 se añadió el colector DP-II con un tiempo de residencia de 2 minutos. Se probaron dos dosis de este colector, una de 100 g/ton y otra de 150 g/ton.

El concentrado del desbaste se recogió en el tanque de acondicionamiento 7 que, mediante la adición de agua, fijó el contenido de sólidos de la pulpa en el 30%. A continuación, la pulpa se llevó a la etapa de relave. El estéril de la etapa de relave se recirculo mezclándose con la alimentación del desbaste.

Por otro lado, el estéril del desbaste se llevó al 30% de sólidos en el tanque acondicionador 5 y en el tanque de acondicionamiento 6 se añadieron 80 g/ton de quebracho con un tiempo de residencia de 5 minutos. Seguido se introduce esta corriente en la etapa de agotamiento. El estéril de la etapa de agotamiento se eliminó del sistema, mientras que el concentrado de la etapa de agotamiento se recircula a la etapa de desbaste.

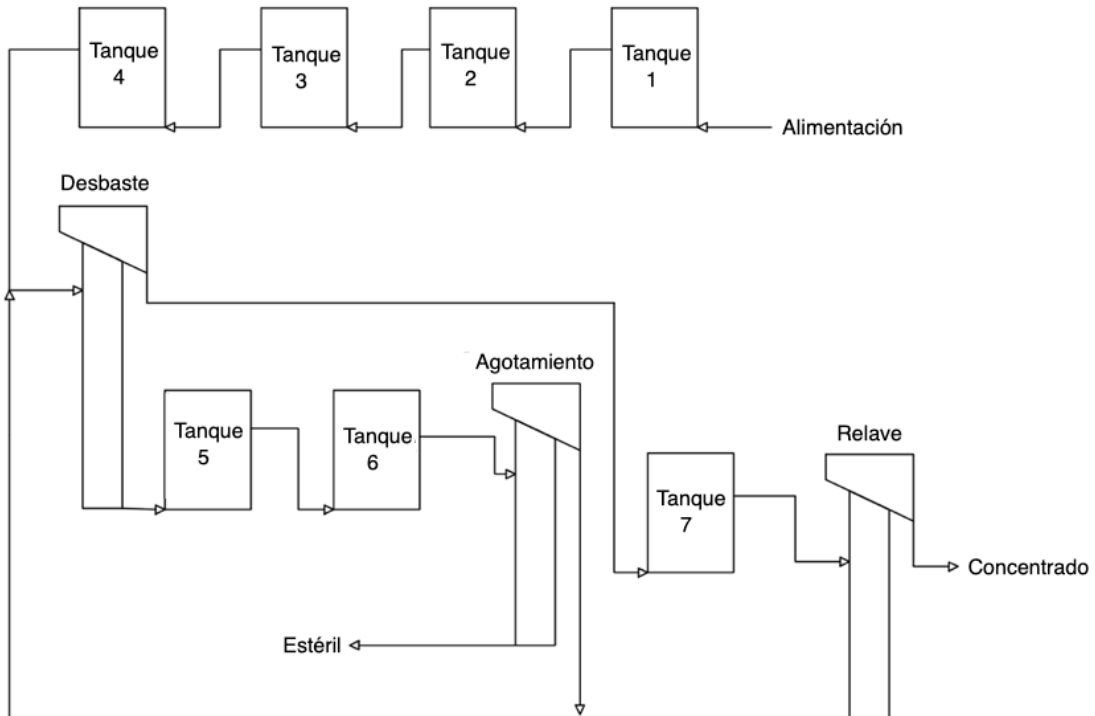


Figura 33: Esquema II de la planta piloto de flotación por columnas

## 4. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

### 4.1. Circuito de desbaste y relaves

La recuperación metalúrgica global del circuito 1 fue de 79,50% usando la concentración de colector de 100 g/ton y 80,30% cuando se la concentración de colector se ajustó a 150 g/ton. Los resultados sostienen que elevar la concentración de DP-II por encima de 100 g/ton no tiene un efecto significativo en la recuperación metalúrgica.

La recuperación metalúrgica por equipo para alta y baja dosis de concentrado se recoge en la *Tabla 14*.

Tabla 14: Recuperación metalúrgica para las dosis de 100 y 150 g/ton del colector DP-II. Circuito 1.

Recuperación metalúrgica (%)	Desbaste	Relave 1	Relave 2
100 g/ton	83,30	80,90	70,30
150 g/ton	86,80	79,90	70,50

El único equipo donde se observa una variación significativa en la recuperación metalúrgica es en el desbaste.

En cuanto al grado de fluorita obtenido en el concentrado de cada columna queda recogido en la Tabla 15.

Tabla 15: Grado de fluorita en el concentrado para la dosis de 100 y 150 g/ton del colector DP-II. Circuito 1.

Grado de fluorita (%)	Desbaste	Relave 1	Relave 2
100 g/ton	70,10	82,80	90,20
150 g/ton	72,60	83,60	91,10

Como se puede observar, el aumento de la dosis de colector no produce un gran efecto en el grado de fluorita al final del proceso.

#### 4.2. Circuito de desbaste-agotamiento-relave

La recuperación metalúrgica global del segundo circuito fue de 90,40% cuando se usó la baja concentración de colector y de 92,10% cuando se usó la alta concentración. En este caso, se observa una diferencia de casi 2 puntos porcentuales para la recuperación metalúrgica del proceso cuando se usaron 150 g/ton de colector.

Al observar la recuperación metalúrgica por etapa de flotación (Tabla 16) se comprueba que la mayor diferencia se produce en el agotamiento, dónde aumentar la concentración de colector produce un aumento del 6,80% en la recuperación metalúrgica.

Tabla 16: Recuperación metalúrgica para las dosis de 100 y 150 g/ton del colector DP-II. Circuito 2.

Recuperación metalúrgica (%)	Desbaste	Agotamiento	Relave
100 g/ton	82,10	77,10	68,90
150 g/ton	85,70	83,90	68,20

El grado de fluorita obtenido en el concentrado de cada columna se recoge en la Tabla 17.

Tabla 17: Grado de fluorita en el concentrado para la dosis de 100 y 150 g/ton del colector DP-II. Circuito 2.

Grado de fluorita (%)	Desbaste	Agotamiento	Relave
100 g/ton	71,20	43,80	80,60
150 g/ton	73,30	42,20	82,10

Al aumentar la dosis de colector en un 50% se logra aumentar el grado de fluorita en un 1,50%.

## 5. ARTÍCULOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

Corpas-Martínez, J. R., Pérez, A., Navarro-Domínguez, R., Amor-Castillo, C., Martín-Lara, M. A., & Calero, M. (2020). A novel pilot plant scheme for fluorite froth flotation. *International Journal of Mining Science and Technology*.

Bajo revisión

Indicios de Calidad (2019):

- Factor de Impacto: 3.903
- Posición:
  - MINING & MINERAL PROCESSING 2/21 Q1 en 2019:



### **A novel pilot plant scheme for fluorite froth flotation**

J. R. Corpas-Martínez <sup>a</sup>, A. Pérez-Muñoz <sup>a</sup>, R. Navarro-Domínguez <sup>b</sup>, C. Amor-Castillo <sup>b</sup>, M.A. Martín-Lara <sup>a</sup>, M. Calero <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Department of Chemical engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain*

<sup>b</sup> *Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain*

Tel: +34610463245; email: jrcorpas@correo.ugr.es

#### **ABSTRACT**

*The aim of the paper is to compare two different pilot-plant configurations together with the effect of the collector dose on CaF<sub>2</sub> froth flotation. The first configuration is made up of three flotation columns, the first one works as roughing while the second and third one as cleaners. In the second configuration the first cleaner is replaced by a scavenging. Two sampling surveys, of each stream, were conducted in different periods of the collector dose adjustments. In the high and low dose limits, the feed, tail and bulk concentrates together with each column concentrate were sampled to facilitate quantitative mineralogical analysis. The metallurgy of the existing, high and low dose cases was calculated using mass balance. Increasing the dose of the collector did not much affect the liberated fluorite and gangue particles except for scavenging column which has 6.8% more metal recovery for a high collector dose than for a low dose. Highest grade of fluorite is obtained for the first configuration at a high collector dose, reaching a value of 91.1. however, the greatest overall recovery is obtained under the second configuration using a high collector dose, reaching a value of 92.1%. Estimates based on the enrichment ratio suggest that two more washing steps are necessary in the first configuration using a high dose of collector to reach the value of 97% and obtain acid fluorite.*

*Keywords: Flotation, Fluorite, Pilot-plant, Column, slime coating.*

#### **1. Introduction**

Froth flotation is a method used to separate and concentrate minerals based on their difference in surface properties. The hydrophobicity and hydrophilicity of the different minerals are generally induced by introducing a series of chemical reagents into the process. This highly complex technique is based on a combination of the laws of surface chemistry, colloidal chemistry, crystallography, and physics [2].

##### **1.1. Column vs cell flotation**

The principles on which the mineral flotation process is based are the same for all flotation equipment, however, there are differences in the design of the equipment depending on operational restrictions and requirements for a certain mineral. Two main types of flotation equipment are currently used, mechanical flotation cells and flotation columns. Mechanical flotation cells have been in use since the early 1900s, however, flotation columns began to be used in the late 1980s.



## A novel pilot plant scheme for fluorite froth flotation

J.R. Corpas-Martínez, G. Blázquez, R. Navarro-Domínguez, C. Amor-Castillo, M.A. Martín-Lara\*, M. Calero

J.R. Corpas Martínez. Chemical Engineering Department. Faculty of Sciences. University of Granada; Avda. Fuentenueva, s/n 18071 Granada, Spain. [jrcopas@correo.ugr.es](mailto:jrcopas@correo.ugr.es)

G. Blazquez. Chemical Engineering Department. Faculty of Sciences. University of Granada; Avda. Fuentenueva, s/n 18071 Granada, Spain. [gblazque@ugr.es](mailto:gblazque@ugr.es)

R. Navarro Domínguez. Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain. [rafa.navarro@mineradeorgiva.com](mailto:rafa.navarro@mineradeorgiva.com)

C. Amor Castillo. Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400 Granada, Spain. [celso@mineradeorgiva.com](mailto:celso@mineradeorgiva.com)

M.A. Martín Lara. Chemical Engineering Department. Faculty of Sciences. University of Granada; Avda. Fuentenueva, s/n 18071 Granada, Spain. [marianml@ugr.es](mailto:marianml@ugr.es)

M. Calero. Chemical Engineering Department. Faculty of Sciences. University of Granada; Avda. Fuentenueva, s/n 18071 Granada, Spain. [mcaleroh@ugr.es](mailto:mcaleroh@ugr.es)

---

**Abstract:** The aim of the paper is to compare two different pilot-plant configurations together with the effect of the collector dose on CaF<sub>2</sub> froth flotation. The first configuration is made up of three flotation columns, the first one works as roughing while the second and third one as cleaners. In the second configuration the first cleaner is replaced by a scavenging. Two sampling surveys, of each stream, were conducted in different periods of the collector dose adjustments. In the high and low dose limits, the feed, tail and bulk concentrates together with each column concentrate were sampled to facilitate quantitative mineralogical analysis. The metallurgy of the existing, high and low dose cases was calculated using mass balance. Increasing the dose of the collector did not much affect the liberated fluorite and gangue particles except for scavenging column which has 6.80% more metal recovery for a high collector dose than for a low dose. Highest grade of fluorite is obtained for the first configuration at a high collector dose, reaching a value of 91.1. However, the greatest overall recovery is obtained under the second configuration using a high collector dose, reaching a value of 92.10%. Estimates based on the enrichment ratio suggest that two more washing steps are necessary in the first configuration using a high dose of collector to reach the value of 97.00% and obtain acid fluorite.

**Keywords:** Flotation; Fluorite; Pilot-plant; Column; Slime coating.



## 1. Introduction

Froth flotation is a method used to separate and concentrate minerals based on their difference in surface properties. The hydrophobicity and hydrophobicity of the different minerals are generally induced by introducing a series of chemical reagents into the process. This highly complex technique is based on a combination of the laws of surface chemistry, colloidal chemistry, crystallography, and physics [1].

The principles on which the mineral flotation process is based are the same for all flotation equipment; however, there are differences in the design of the equipment depending on operational restrictions and requirements for a certain mineral. Two main types of flotation equipment are currently used, mechanical flotation cells and flotation columns. Mechanical flotation cells have been in use since the early 1900s, however, flotation columns began to be used in the late 1980s.

The operational principle of flotation cells has not changed significantly since 1912 [1], although certain aspects have been improved. One of the most prominent trends in mechanical cell flotation in recent years was the increase in cell size. In the 1960s cells were typically 5.7 m<sup>3</sup> and in the 1980s they increased to 20 m<sup>3</sup> [2]. The volume of the flotation cells has increased tenfold in the last 20 years and one hundredfold since the 1940s [3]. Currently, cells of up to 250 m<sup>3</sup> are operational in certain plants [4]. One of the reasons for this change has been that we have chosen to use fewer cells with high capacity instead of many cells with low capacity.

The limitations of flotation cells have become apparent. Various studies have shown that mechanical cells were ineffective when it came to fine particles or siliceous gangue [5]. Fine particles have a low probability of collision with air bubbles and are more prone to entrainment.

On the other hand, flotation columns provide a fairly efficient particle-bubble collision environment in addition to a much larger foam layer. Its design is based on a high length-diameter ratio. Column mineral flotation was a major advance in mineral concentration [6]. Fuerstenau et al. [1] called the flotation columns pneumatic cells, differing from the mechanical cells mainly in the introduction of air through a diffuser or sprinkler instead of using an impeller. Finch [7] identifies a series of aspects that limit the use of flotation columns, such as the axial mixing of the air and the pulp in the column and the obstruction of sprayers. In addition, flotation columns require a more complex control system than mechanical cells. Finally, as a negative aspect, Jena et al. [8] mention that the columns require a greater amount of water than the mechanical cells.

Fluorspar is the commercial name that refers to crude or beneficiated material that is mined from the mineral fluorite (calcium fluoride, CaF<sub>2</sub>). Most of the fluorspar consumed and traded is either acid grade (also called acidspar), which is more than 97.00% CaF<sub>2</sub>, or sub-acid grade (including ceramic and metallurgical grade), which is less than or equal to 97.00% CaF<sub>2</sub> and is commonly called metspar.

Globally, there are three leading fluorspar-consuming industries and one minor industry [9]:

The manufacture of hydrofluoric acid (HF), the leading source of fluorine in industrial applications and a precursor to the production of most other fluorine-containing chemicals, accounts for approximately 40% of annual global fluorspar consumption. These applications typically require acid-grade fluorspar. HF is used in the manufacture of a host of fluorine chemicals used in dielectrics, metallurgy, wood preservatives, herbicides, mouthwashes, decay-preventing dentifrices, plastics and water fluoridation. HF is also used in the manufacture of uranium tetra fluoride to make nuclear fuel and fission explosives. It is also used in stainless pickling, petroleum alkylation, glass etching and cleaner in electronic industry.

The manufacture of aluminum fluoride ( $\text{AlF}_3$ ) and cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) those are essential for primary aluminum smelting, accounts for approximately 18% of annual global fluorspar consumption. These applications typically require acid-grade fluorspar.

Fluorspar used as a steelmaking flux accounts for approximately 30% of global consumption. Metallurgical grade fluorite is used primarily as fluxing agent by steel industry. It is added to slag to make it more reactive through increased fluidity. Fluorite of different grades is used in the manufacture of aluminum, cement and glass fibers. It is also used in the melt shop by foundry industry.

Other applications of fluorspar include use in the manufacture of cement, ceramics, enamel, glass, and welding rod coatings.

Obtaining metallurgical grade fluorite is achieved through physical mineral treatment processes such as dense medium and spiral based on the difference in density between gangue and ore. However, froth flotation is required to achieve acid grade fluorite. The complete separation of the minerals of interest from the gangue in a single stage is rarely possible [10]. Therefore, flotation equipment is connected in series as a bank of cells or columns to improve the efficiency of the flotation process, i.e. the final recovery and grade. Each bank, which is usually a single float cell or column, is distinguished by its general purpose, called:

- Roughing: It is the first bank of cells or columns. Its main objective is to achieve maximum recovery of the mineral of interest, leaving the grade aside.
- Scavenging: This bank of cells or columns treats the waste generated in the roughing stage. Its objective is to recover the mineral of interest that has left the bark of the roughing bench. Likewise, this cell bank focuses on the recovery of the mineral of interest without attending to the grade.
- Cleaner: It is the bank of cells or columns that cleans the concentrates of the roughing bank to reduce the concentration of gangue in the final product. The goal of the cleaner is to achieve the highest possible degree, without worrying about recovery. The sterile generated at this stage are returned to the roughing bench.

A flotation circuit consists of the interconnection of roughing, cleaner and scavenging banks. The design and arrangement of individual flotation cells or columns within banks and the arrangement of interbank links determines the overall performance of the flotation process. Industrial flotation circuit designs have mostly been designed based on empirical relationships, while plant configuration and optimization is based on experience [11].

On the other hand, metspar manufacturing companies produce a large quantity of waste material with a very small particle size, on the order of a few microns. This sterile is the product of the crushing stages and is collected through hydrocyclones. The processes of mineral concentration by physical methods are limited for particle sizes of the order of hundreds of microns in spirals plants and from three to thirty millimeters in dense media plants.

In mineral processing, slime coating is a phenomenon that consists in the adherence of an impalpably fine layer of particles of another, for example quartz in fluorite, therefore hindering or preventing true surface reaction in froth flotation [12]. The sterile generated in the spiral and dense medium treatment plants has a large number of particles that can form slime coating, making the froth flotation process difficult.

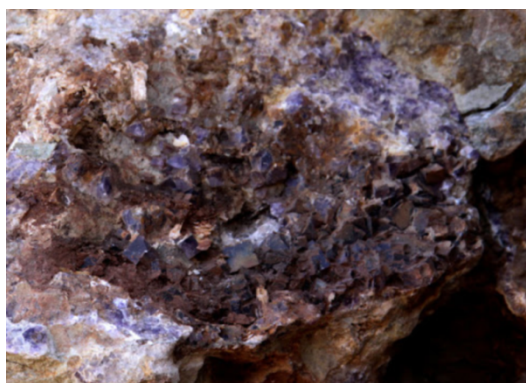
The flotation column is a significant development in the mineral-processing industry on account of an efficient single-step cleaning action to upgrade fine-sized concentrate. Authors such as Cole et al., [13] have shown that the use of a column is more indicated for fluorite flotation than the flotation cell.

The objective of this study is to carry out a scale-up of the column froth flotation process of the mineral generated as sterile in spiral and dense medium metspar plants. For this, two different pilot-plant configurations together with the effect of the collector dose on  $\text{CaF}_2$  froth flotation have been studied.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Ore

The mineral used to develop this study comes from the mineralization of Sierra de Lújar (Granada, Spain) exploited by the company Minera de Órgiva S.L. Lead (galena, cerussite and anglesite) and fluorite mineralization is linked to massive limestone and interspersed with dolomites with a "Franciscan" structure from the Triassic Ladinian era (Figure 1). The thickness varies between 2 and 12 meters, with degrees of 1.85% lead and 34.00% fluorite.



**Figure 1.** Fluorite from the Sierra de Lújar mine (Granada, Spain).

Specifically, the mineral used in this study comes from the residues of a dense medium and spirals plants. Due to the low hardness of fluorite (4 according to the Mosh scale), the content of this mineral is very high in the sterile of these plants.

Element composition of the fine particles was measured using X-Ray Fluorescence (XRF) technique with the equipment "ARL Optim'X WDRXF" from Thermo Fisher Scientific, with 50kV, Rhodium anode and LiF200, InSb and AX06 crystals, together with the Oxsas 2.2 software from Thermo Fisher Sc (Table 1). Otherwise, chemical compounds were determined by chemical analysis (Table 2). This chemical analysis was carried out using the strict UNE-7-307-86 norm. This standard allowed the determination of calcium and magnesium carbonates, silica, metal oxides and fluorite using gravimetric methods.

**Table 1.** XRF analysis of the mineral (data expressed as mass fraction, %)

F	Ca	Mg	Si	Al	Pb	Fe	Zn	Other
21.85	52.97	6.46	16.06	0.46	0.31	0.21	0.02	1.66

**Table 2.** Chemical analysis of the mineral (data expressed as mass fraction, %)

CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Metallic
41.60	33.90	7.30	15.70	1.30

## 2.2. Reagents

The reagents chosen to carry out the flotation were all analytical grade. Among the different types of flotation reagents were used:

- pH regulator: Sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) of 99% purity supplied by PA-Panreac.
- Depressant: Quebracho tannin of 99% purity supplied by Silvateam.
- Collector: DP-OMC-1234 (DP-II) supplied by BASF SE used in the rougher stage. This collector has a frother incorporated.

## 2.3. Experimental set-up and procedure

- Process flow scheme 1

In the first circuit, column one was used as roughing, column two as cleaner one and column three as cleaner two as can be seen in Figure 2.



Figure 2. Pilot plant configuration 1

The pre-rough conditioning system was carried out in four tanks. The working flow was set at 15 l/min. The concentration of solids was regulated in conditioning tank 1 based on density measurements by adding water. Conditioning tank 2 regulates the pH of the process, set at 9 by adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Then, quebracho depressant, with a residence time of 5 minutes, is added at a dose of 150 g/ton to conditioning tank 3. Finally, two collector concentrations were tested, 100 g/ton (low dose) and 150 g/ton (high dose) of DP-II collector. Collector was added to conditioning tank number 4 with a residence time of 2 minutes in both cases.

The rougher concentrate was collected at conditioning tank 5 which, by adding water, fixed the solids content at 30%. Quebracho was then added in conditioner 6 at a dose of 50 g/ton with a residence time of 3 minutes. Finally, the concentrate was taken to the second column to submit it to the first cleaner.

Concentrate from the first cleaner was brought to 30% solids in conditioner 7 and was introduced into the second cleaner column without the addition of any reagent. On the other hand, tailings from the first cleaner were added to rougher column. Tailings from the second cleaner were re-circulated to conditioner number 7 (Figure 3).

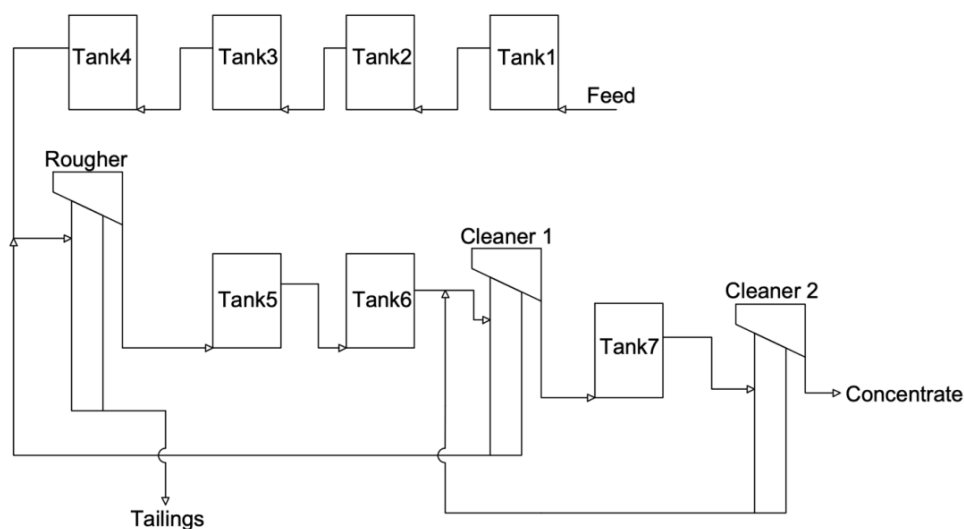


Figure 3. Froth flotation scheme block diagram 1

The air-to-pulp ratio (ratio of the air flow rate to the feed flow rate) was set, for three columns, at 1.2 by keeping the pulp feed flow rate constant, while changing the vacuumed air flow rate [14]. The speed of vacuumed air to the down comer is measured at the start of each experiment using an air flow meter.

The reagent flows were regulated through peristaltic pumps (Figure 4).



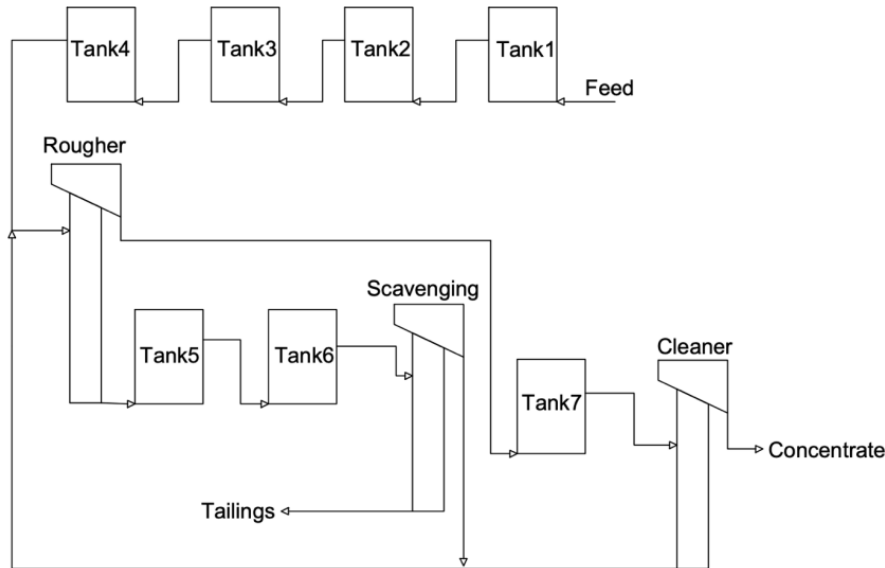
**Figure 4.** Peristaltic pumps set-up

- Process flow scheme 2

In the second circuit, column one was used as roughing, column two as scavenging and column three as cleaner as can be seen in Figure 5.

The pre-rough conditioning system was carried out in four tanks. The working flow was set at 15 l/min. The concentration of solids was regulated in conditioning tank 1 based on density measurements by adding water. Conditioning tank 2 regulates the pH of the process, set at 9 by adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Then, quebracho depressant, with a residence time of 5 minutes, is added at a dose of 150 g/ton to conditioning tank 3. Finally, two same collector concentrations were tested than for scheme one, low dose of 100 g/ton and a high dose of 150 g/ton of collector DP-II. Collector was added to conditioning tank number 4 with a residence time of 2 minutes in both cases.

The rougher concentrate was collected at conditioning tank 7 which, by adding water, fixed the solids content at 30%. Then, the pulp was taken to the third column working as a cleaner stage. Cleaner's tailings were re-circulated to the rougher column. Tailings from the rougher were brought to 30% solids in conditioner tank 5 and then quebracho was added in conditioner tank 6 at a dose of 80 g/ton with a residence time of 5 minutes. Finally, the pulp was introduced into the scavenging column. Scavenging's tailings were removed from the process while scavenging's concentrate was re-circulate to rougher column.



**Figure 5.** Froth flotation scheme block diagram 2

The performance of mineral concentration processes can be reflected by measuring the product concentrate flow [5], such as:

- Metallurgical recovery: Total mass of the mineral of interest contained in the feed stream that is recovered in the concentrate.
- Grade: Percentage, by mass, of the mineral of interest contained in the concentrate
- Concentration ratio: Ratio between the mass of the feed and that of the concentrate.
- Enrichment ratio: Ratio between the grade of the concentrate and the grade of the feed.

In froth flotation, performance is often quantified using recovery and grade, which are the quantity and quality of the concentrate.

Recovery is obtained using equation (1), and the degree is obtained using equation (2).

$$\text{Metallurgical recovery (\%)} = \frac{M_{\text{concentrate, fluorite}}}{M_{\text{feed, fluorite}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Grade (\%)} = \frac{M_{\text{concentrate, fluorite}}}{M_{\text{total concentrate}}} \cdot 100 \quad (2)$$

### 3. Columns design

Metallurgical testing of column flotation has generally been through continuous pilot plant operation. For retrofitting at existing plants, the approach has been to conduct pilot

testing on site, feeding a bleed stream from the plant circuit to the pilot plant circuit [15]. Typical pilot columns are 10 cm diameter and 2 m tall, although pilot testing has been conducted with columns as small as 5 cm and as large as 30 cm. There have been some attempts to conduct pilot testing and scale-up though operation of a batch laboratory column [16].

Scale-up of flotation columns has been well documented [17]. A key factor in column design is the froth recovery, which directly controls the extent of re-circulation within the column. As a general observation, the froth recovery of pilot columns is considerably higher than in large industrial columns, due to the stability imparted to the froth by the walls in a pilot column.

In this work, a bibliographic review and the results of previous tests have been taken into account to carry out the design of the columns. The following aspects have been considered:

- Column height and diameter

The collection zone height,  $H$ , and the column height to diameter ( $H/D$ ) ratio have a significant impact on column performance [18,19]. Mineral recovery increases with increasing  $H/D$  ratio for a constant column volume and feed flow rate, while the concentrate grade decreases to a minor extent. Pilot scale columns have 1-5 m in height with  $H/D$  about 5 are well suited for feed rates 10-60 l/min [20, 21].

Three columns were designed in this work:

- The first column has a length of 150 cm and a diameter of 18 cm. Collection zone height was set at 117 cm resulting in  $H/D$  of 6.5. This column was designed to offer high recovery and work as a roughing stage.
- The second column has a length of 120 cm and a diameter of 15 cm. Collection zone height was set at 90 cm resulting in  $H/D$  of 6. This column was designed to offer a high recovery and work both as scavenging stage and cleaning stage.
- The third column has a length of 110 cm and a diameter of 12 cm. Collection zone height was set at 60 cm resulting in  $H/D$  of 5. This column was designed to offer a high grade and work as a cleaner.

- Air supply

Fundamental studies have shown there is an optimum bubble size to maximize collection rate, 0.4-0.8 mm [22]. The reason is that for a certain bubble size there is a maximum gas rate at which the column can operate normally. The maximum gas rate becomes even smaller at higher downward liquid rates. Similar results have been found regarding the maximum carrying capacity of the bubbles [23]. Physical and capacity constraints confirm that bubble sizes in the order of 1-2 mm are optimal in plant operation. Frother concentration has a significant effect on bubble size. However, no extra consumption seems to be required in plant operations, and in general there have been claims of savings in reagent consumption.

In this work, the air flow was produced by a blower and introduced to each column through a flow regulator that connected with perforated PVC diffusers with a diameter



of 0.5 mm. the diffusers were deposited at the bottom of each column as shown in Figure 6.



**Figure 6.** PVC diffusers at the bottom of a column.

- Wash water

Wash water increases froth stability, and allow a deep froth bed to develop [24]. Through the froth bed, a net downward flow of water is maintained which prevents hydraulic entrainment of non-floatable minerals.

It has been experimentally observed that a strong increase in superficial wash water rate can drastically change the near plug flow regime of the bubble bed to a more heterogeneous behavior including severe channeling and recirculation [24]. This effect is directly related to the wash water sprayer design and location. The correct practice is to maintain sprinkling water for the whole range of water rates and to avoid jetting.

In the process described in this work wash water was introduced through sprinklers.

- Feed solids percent

High solids percent (30-50 %) can be used in the feed without affecting the concentrate grade, because of the combination of the efficient cleaning action and the positive bias [25]. However, limitations of bubble carrying capacity will arise especially in systems operating with fine particles (below 20 $\mu$ m) requiring a high solids recovery into the concentrate, for example, in cleaning operations [26].

The solids concentration was fixed at 30% throughout the circuit in order to eliminate possible problems of precipitation and dispersion of solids in the columns as a cause of the high percentage of mineral < 20  $\mu$ m.

## 4. Results and discussions

### 4.1. Mineral characterization

The mineral deposit has complex mineralogy, and the feed is prepared as a single 2-ton pile for hours of operation. Although feed mineralogy remains the same, grade values may change slightly every hour at the plant. For this reason, an exhaustive quartering of the feed was carried out and the results were representative.

Element composition of this by-product was measured using X-Ray Fluorescence (XRF) with the equipment "ARL Optim'X WDRXF" from Thermo Fisher Scientific, with 50kV, Rhodium anode and LiF200, InSb and AX06 crystals, together with the Oxsas 2.2 software from Thermo Fisher Sc (Table 3). Otherwise, chemical compounds were determined by chemical analysis (Table 4).

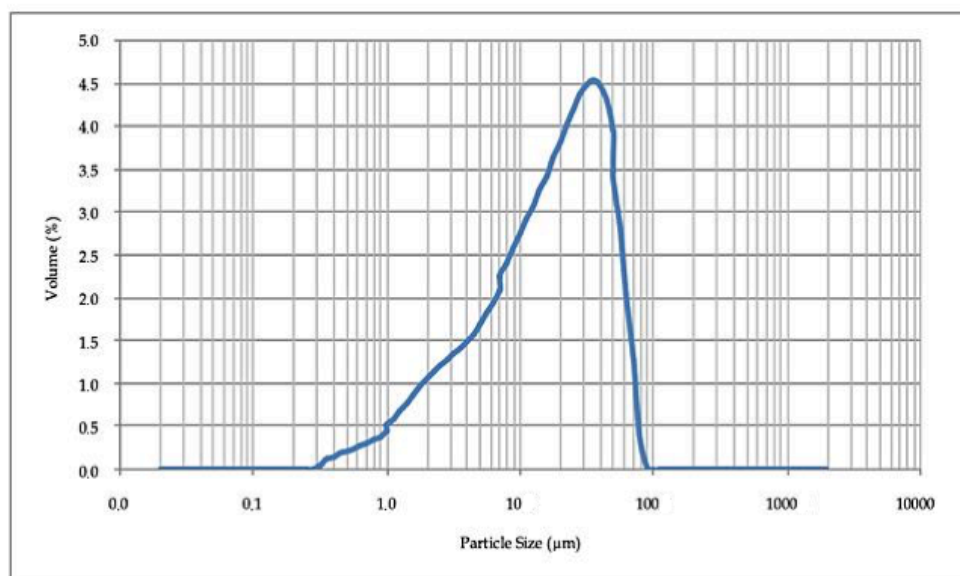
**Table 3.** XRF analysis of the feed mineral (mass fraction, %)

F	Ca	Mg	Si	Al	Pb	Fe	Zn	Others
20.83	52.96	6.86	16.30	0.60	0.36	0.32	0.08	1.69

**Table 4.** Chemical analysis of the feed mineral (mass fraction, %)

CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Metallic Oxides
41.60	34.30	7.10	15.60	1.40

The granulometric curve of the mineral was determined using Mastersizer Hydro 2000G laser diffraction particle size analyzer (A). The particle size of the mineral under study in this research was below 100  $\mu\text{m}$  (Figure 7), therefore it was not necessary to grind the sample since its size is already suitable for the flotation process [27].



**Figure 7.** Particle size distribution

#### 4.2. Results for process flow scheme 1

Once the steady state was reached in the process, the flow rates of all the streams were measured. These values are shown in Table 5. In the same way, samples were taken from all the streams to carry out the XRF and chemical analyzes and thus determine the concentration of minerals present in each stream.

**Table 5.** Process flow rates for scheme 1

	Rougher	Cleaner 1	Cleaner 2
Concentrate (l/min)	9.5	8.5	5.5
Tailings (l/min)	9.5	4	3

The yield of each stage and the overall performance of the process were obtained using the equation (1) while the grade of fluorite was calculated using equation (2) and were collected in Table 6 for low dose of collector and in Table 7 for high dose of collector. The variation in the metal distribution and the recoveries is normally expected due to the changes in the collector dose; therefore, mass balance calculations were performed to interpret this change with the metallurgical performance.

**Table 6.** Metallurgical balance for low collector dose

	Feed	Rougher		Cleaner 1		Cleaner 2	
		Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings
CaF <sub>2</sub> (%)	41.60	70.10	18.20	82.80	43.90	90.20	68.10
SiO <sub>2</sub> (%)	15.60	7.90	21.30	4.10	15.90	3.10	6.60
CaCO <sub>3</sub> (%)	34.30	16.80	49.30	9.50	31.90	4.70	18.70
MgCO <sub>3</sub> (%)	7.10	4.10	9.60	2.60	6.80	1.30	5.10
Others (%)	1.40	1.10	1.60	1.00	1.50	0.70	1.50
Metallurgical recovery (%)		83.30		80.90		70.30	

**Table 7.** Metallurgical balance for high collector dose

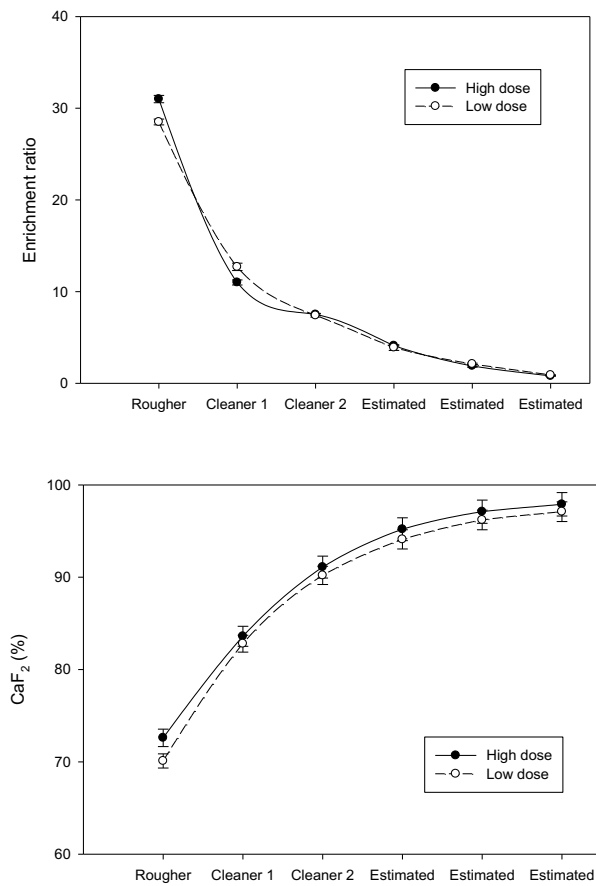
	Feed	Rougher		Cleaner 1		Cleaner 2	
		Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings
CaF <sub>2</sub> (%)	41.60	72.60	16.10	83.60	42.70	91.10	66.50
SiO <sub>2</sub> (%)	15.60	7.30	21.90	3.90	16.30	2.90	7.10
CaCO <sub>3</sub> (%)	34.30	15.20	50.50	9.10	32.50	4.20	18.50
MgCO <sub>3</sub> (%)	7.10	3.90	9.90	2.50	6.90	1.10	5.20
Others (%)	1.40	1.00	1.60	0.90	1.60	0.70	1.70
Metallurgical recovery (%)		86.80		79.90		70.50	

Results show that highest recovery occurred in both cases in the rougher column with a steep decline in the second cleaner. Although most of the material was recovered from the first column (83.30% for low collector dose and 86.80% at high collector dose), the sterile still has a high grade of CaF<sub>2</sub> in both cases (18.20 and 16.10% for low and high collector dose respectively). This content of CaF<sub>2</sub> increases with the passing of the following columns (cleaner 1 and cleaner 2).

With respect to the rest of the mineral species it is observed that the percentage of carbonates ( $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MgCO}_3$ ) and silica in the concentrate decreases significantly in the first column as well as in the two cleaning stages. These results show the selectivity of the collector over fluorite compared to the rest of the mineral species. Corpas-Martinez et al. [27], in a previous work in which different collectors are tested, with similar experimental conditions to those used in this work, indicate that DP-II shows the best results in both metallurgical recovery and fluorite grade using two laboratory cells. Also, BASF company that has supplied the collector indicates that this collector can provide good results for specific minerals such as  $\text{CaF}_2$  [28]. Other authors like [29] also use an oleic acid-based collector for fluorite flotation. Specifically, they use a collector called Evodiaefructus oil, comprised by mixing sodium fatty acid and fatty acid amide. Results showed that compared to sodium oleic acid or oleamide, their mixture has better chemical adsorption ability on fluorite surfaces.

The overall recovery of the process was 79.5 when the low concentration of collector was used and 80.3 when the high concentration was used. Results maintain that raising the concentration of DP-II above 100 g/ton does not have a significant effect on the degree of fluorite or on recovery for this process configuration.

The  $\text{CaF}_2$  grade reached is 91.1 and 90.2 in the second cleaner for high and low collector dose respectively. This value could be increased with successive cleaner columns until reaching acid grade fluorite (97.00%). However, because the collector hardly collects  $< 1 \mu\text{m}$   $\text{CaF}_2$  particles, even if they were completely liberated, the grade of the concentrate could not be increased as high as previous cleaner steps. Estimates based on the enrichment ratio (Figure 8) suggest that the value of acid fluorite ( $>97.00\%$ ) would be reached with two more washing stages for the high concentration of collector and with three more stages for the low concentration.



**Figure 8.** Enrichment ratio and CaF<sub>2</sub> grade for low and high collector dose for scheme 1

#### 4.3. Results for process flow scheme 2

Table 8 collects the data on flow rates once the steady state has been reached in the process. In the same way that for scheme 1, samples were taken from all the streams to carry out the XRF and chemical analyzes and thus determine the concentration of minerals present in each stream.

Equations (1) and (2) were used to obtain the yield and grade of fluorite for both, low collector dose (Table 9) and high dose (Table 10).

**Table 8.** Process flow rates for scheme 2

	Rougher	Scavenging	Cleaner
Concentrate (l/min)	11.50	3.50	7.00
Tailings (l/min)	11.50	8.00	4.50

**Table 9.** Metallurgical balance for low collector dose

	Feed	Rougher		Scavenging		Cleaner	
		Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings
CaF <sub>2</sub> (%)	41.60	71.20	17.30	43.80	5.90	80.60	49.30
SiO <sub>2</sub> (%)	15.60	7.70	22.20	14.60	26.30	4.40	14.80
CaCO <sub>3</sub> (%)	34.30	16.10	49.70	32.80	56.20	11.50	28.60
MgCO <sub>3</sub> (%)	7.10	4.20	9.10	7.60	9.70	2.90	6.20
Others (%)	1.40	0.80	1.70	1.20	1.90	0.60	1.10
Metallurgical recovery (%)		82.10		77.10		68.90	

**Table 10.** Metallurgical balance for high collector dose

	Feed	Rougher		Scavenging		Cleaner	
		Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings	Concentrate	Tailings
CaF <sub>2</sub> (%)	41.60	73.30	15.30	42.20	6.40	82.10	47.20
SiO <sub>2</sub> (%)	15.60	6.90	23.10	15.00	26.10	4.10	15.60
CaCO <sub>3</sub> (%)	34.30	15.00	50.60	33.70	56.00	10.40	29.60
MgCO <sub>3</sub> (%)	7.10	4.00	9.30	7.90	9.60	2.70	6.60
Others (%)	1.40	0.80	1.70	1.20	1.90	0.70	1.00
Metallurgical recovery (%)		85.70		83.90		68.20	

The overall recovery of the process was 90.40% when the low concentration of collector was used and 92.10% when the high concentration was used. Results maintain that raising the concentration of DP-II above 100 g/ton does not have a significant effect on the grade of fluorite in any column. However, a difference of almost 2 percentage points is observed for the metallurgical recovery of the process when 150 g/ton of collector were used.

Comparing the recovery by stage of both schemes, it can be seen that raising the collector concentration has the highest effect on the metallurgical recovery of the scavenging column. While for low dose 77.10% metallurgical recovery was obtained, it reaches 83.90% when high dose of collector was used.

The metallurgical recovery values are remarkable for roughing, 85.70% and scavenging, 83.90% at high dose of collector. However, there is a marked decrease in the cleaner stage falling to a value of 68.20% and 68.90% for high and low dose of collector respectively. This fact can be explained by the frother distribution [30]. The air introduced into the flotation columns must provide the system with sufficient agitation.

If agitation is not optimal, an excessive amount of frother and collector can leave the system together with the tailings. This fact makes the tailings have a deficit of frother and the scavenging a surplus indicating in the metallurgical recovery results.

The overall recovery for both high and low collector doses is much higher in process scheme two than for process scheme one. When introducing a scavenging unit, the amount of  $\text{CaF}_2$  that is discarded is reduced by giving a new pass to the sterile generated in the rougher.

## 5. Conclusions

The results indicated that in the high collector dose case, the recovery was approximately 0.80% and 1.70% better than the low case for both flowsheets. This recovery value is increased more noticeably in the scavenging column, going from a value of 77.10% for the low dose of collector to 83.60% when a high concentration is used.

The metallurgical recovery exhibit major differences between both flowsheets due to the introduction of the scavenging column, obtaining an 80.30% in the first flowsheet and a 92.10% in the second flowsheet both for high dose of collector. However, the fluorite grade in the second flowsheet, 82.10% was much lower than that obtained in the first, 91.10% due to having a single cleaner column.

Adjusting the enrichment ratio to a logarithmic function, it can be estimated that 97.00% grade acidic fluorite would be obtained with 4 cleaner columns on flowsheet 1 for high-dose collector and with 5 cleaner columns for low-dose. This number of cleaner columns is due to the difficulty of the collector in collecting fluorite particles with a particle size of less than 1  $\mu\text{m}$ .

**Acknowledgments:** Authors acknowledge to MINERA DE ÓRGIVA, S.L. company for their economic and technical support and collaboration in the experimental tests.

## References

1. Fuerstenau, M. C., Jameson, G. J., Yoon, R.-H. Froth flotation: a century of innovation. SME, Littleton, CO, USA, 2007.
2. Wills, B.A. Mineral processing technology. 7th edition. Elsevier: Amsterdam, 1997.
3. Miller, J.D., Parekh, B.K. Advances in flotation. Colorado: Mining Metallurgy and Exploration, 1996.
4. Yianatos, J.B., Henriquez, F.H., Oroz, A.G. 2006. Characterization of large size flotation cells. Minerals Engineering 2006; 19, 531-538. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.09.005
5. Honaker, R.Q. A comparative study of column flotation technologies for cleaning Illinois coal. Illinois: Illinois Dept. of Mining Engineering, (DOE/PC/92521--T143), 1994.
6. Finch, J.A., Dobby G.S. Column Flotation. Oxford: Pergamon Press, 1990.
7. Finch J.A. Column Flotation: a selected review Part IV: Novel Devices. Minerals Engineering 1995; 8, 587-602. DOI: 10.1016/0892-6875(95)00023-J
8. Jena, M.S., Biswal, S.K., Das, S.P., Reddy, P.S.R. Comparative study of the performance of conventional and column flotation when treating coking coal fines.

- Fuel Processing Technology 2008; 89, 1409–1415. DOI: [10.1016/j.fuproc.2008.06.012](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.012)
9. Rietveld, E., Boonman, H., van Harmelen, T., Hauck, M., & Bastein, T. A quantification of the metal demand for renewable energy capital stock build up, 2018. GLOBAL ENERGY TRANSITION AND METAL DEMAND. 10.13140/RG.2.2.25790.54086
  10. Mehrotra, S., Kapur, P. Optimal-suboptimal synthesis and design of flotation circuits. Separation Science 1974; 9, 167-184. <https://doi.org/10.1080/00372367408057055>
  11. Mehrotra, S. Design of optimal flotation circuits - a review. Miner. Metall. Proc. 1988; 5, 142–152.
  12. Qian, Y., Qin, X., & Peng, Y. Mitigating the coating of fine quartz in fluorite flotation using a triblock copolymer. Minerals Engineering 2019; 136, 81-88. DOI: [10.1016/j.mineng.2019.03.013](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.013)
  13. Cole, M. J., Dickinson, J. E., & Galvin, K. P. Recovery and cleaning of fine hydrophobic particles using the Reflux™ Flotation Cell. Separation and Purification Technology 2020; 240, 116641. DOI: [10.1016/j.seppur.2020.116641](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116641)
  14. Gursoy, Y. H., & Oteyaka, B. Effects of air-to-pulp ratio and bias factor on flotation of complex Cu-Zn sulphide ore in the Jameson cell. Physicochemical problems of mineral processing 2015; 51, 511-519. DOI: 10.5277/ppmp150212
  15. Kosick, G., Dobby, G. and Shimizu, P. 1991. The use of column flotation pilot plants for column flotation circuit design, Proc. Column '91, Canadian Inst. Min. & Metall 1991; 2, p.359.
  16. Flint, I. Batch flotation modeling, PhD thesis, UBC, Canada, 2002.
  17. Clingan, B.V., and McGregor, D.R. Column Flotation Experience at Magma Copper Company, with Related Experience of Other Mineral Processors, 116th Annual AIME-SME Meeting, Denver, U.S.A., February, 1987.
  18. McKay, J.D., Foot, D.J., and Shirts, M.B. Parameters Affecting Column Flotation of Fluorite, 116th Annual Meeting AIME-SME, Denver, U.S.A., February, 1987.
  19. Yianatos, J.B., Finch, J.A, Dobby and G.S, Laplante, AR. Effect of Column Height on Flotation Column Performance. Minerals and Metallurgical Proc 1988; 4, 11-14.
  20. Espinosa, R.G., Finch, J.A., Yianatos, J.B. and Dobby, G.S. Column Carrying Capacity: Particle Size and Density Effects, Minerals Engineering 1988; 1, 77-79. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(88\)90068-4](https://doi.org/10.1016/0892-6875(88)90068-4)
  21. Dobby, G.S. and Finch, J.A. Particle Collection in Columns: Gas Rate and Bubble Size Effects", Can. Met. Quarterly 1986; 25, 9-13. <https://doi.org/10.1179/cmq.1986.25.1.9>
  22. Xu, M., Finch, J.A. and Yianatos, IB. Carrying Capacity in Flotation Columns: Gas Rate and Bubble Size Effects. CIM Conf. of Metallurgists, Winnepeg, Canada, August, 1987.
  23. Yianatos, J.B., Finch, J.A, Laplante, AR. Holdup Profiles and Bubbles Size Distribution of Flotation Column Froths, Can. Met. Quarterly 1986; 25, 23-29. <https://doi.org/10.1179/cmq.1986.25.1.23>
  24. Mauro, F.L. and Grundy, M.R. The Application of Flotation Columns at Lomex Mining Corporation Ltd, 9th District Sixth Meeting, CIM, British Columbia, Canada, October, 1984.
  25. Espinosa, R.G., Finch, J.A. and Johnson, N.W. Column Flotation of Very Fine Particles. Minerals Engineering 1988; 1, 3-18. DOI: 10.1016/0892-6875(88)90062-3



26. Nikolaev, A. (2016). Flotation kinetic model with respect to particle heterogeneity and roughness, *International J. Miner. Proces.*, 155, 74-82.
27. Corpas-Martínez, J.R., Pérez, A., Navarro-Domínguez, R., Amor-Castillo, C., Martín-Lara, M.A. and Calero, M. Testing of New Collectors for Concentration of Fluorite by Flotation in Pneumatic (Modified Hallimond Tube) and Mechanical Cells. *Minerals* 2020; 10, 482. <https://doi.org/10.3390/min10050482>
28. Fluorspar market outlook. Available online: <https://imformed.com/fluorspar-market-outlook-madrid-meet-hits-the-spot/> (accessed on 1 May 2020).
29. Jong, K., Paek, I., Kim, Y., Li, I., & Jang, D. Flotation mechanism of a novel synthesized collector from *Evodiaefructus* onto fluorite surfaces. *Minerals Engineering* 2020; 146, 106017. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106017>
30. Zangoi, A., Gomez, C. O., & Finch, J. A. Mapping frother distribution in industrial flotation circuits. *Minerals Engineering* 2017; 113, 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.003>



# CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

La fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) es un mineral que adquiere especial interés para la industria química cuando se encuentra en concentraciones por encima del 97,00%. Para lograr esta ley de mineral se requieren técnicas de concentración avanzadas.

A lo largo de este trabajo se han probado distintos tipos de reactivos de flotación, comparando los reactivos de nuevo desarrollo con los usados durante décadas, obteniéndose buenos resultados en comparación con lo realizado por otros autores previamente. Además, se han estudiado distintos equipos de flotación, de los cuales destacan, con mejores resultados, aquellos que utilizan agitación neumática en lugar de agitación mecánica. Por otro lado, se llevó a cabo la optimización de la dosis de reactivos de flotación, tanto colectores como depresores, mediante la utilización de la herramienta diseño de experimentos (DoE). Además, se compararon distintos tipos de modelos de ajuste matemático, obteniendo los mejores resultados para el modelo neuro-borroso o neuro-fuzzy. También se analizó el efecto del escalado a planta piloto. Comparando distintas configuraciones de planta piloto se consiguió agotar más el mineral cuando se añadía una etapa de agotamiento, reduciendo el volumen de estéril resultante.

En lo referente al estudio de las variables químicas y físicas que intervienen en el proceso de flotación, mediante un diseño de experimentos y posterior optimización en base al modelo matemático propuesto por Montgomery, se determinó la dosis de reactivos óptimas para el proceso de flotación de fluorita. Estas concentraciones fueron: 1,68 g/kg de almidón de patata, 0,86 g/kg de extracto de quebracho, 1,25 g/kg de dextrina blanca, 3 g/kg de ácido oleico y 0,85 g/kg de silicato sódico para la obtención de fluorita con una ley de 68,99% y una recuperación metalúrgica de 60,45%. En este mismo estudio, atendiendo a los resultados que presentan el silicato sódico y el extracto de quebracho en la depresión de carbonatos, se llega a la conclusión de dividir el proceso en dos etapas, una primera, en la que se proceda a la decarbonatación del mineral, usando exclusivamente extracto de quebracho y una segunda etapa en la que se realice la eliminación de los silicatos mediante la adición de silicato sódico. Por otra parte, el pH óptimo del proceso se establece en 9,10, valor que corrobora los resultados reportados por otros autores previamente. En cuanto a las variables físicas, mediante su optimización, se obtuvo una ley del 76,20% de fluorita con una recuperación metalúrgica de 70,60%. Además, los valores altos de  $R^2$  de los modelos Montgomery, factorial y neuro-fuzzy sugirieron que estos modelos son adecuados para describir la ley y la recuperación metalúrgica.

Con respecto a la comparativa realizada del efecto de distintos depresores (extracto de quebracho y su mezcla con otros depresores) y colectores (ácido oleico, oleato sódico, oleato potásico, DP-I y DP-II), tanto en celda como en columna de flotación, se obtuvieron los mejores resultados cuando se utilizó extracto de quebracho y dextrina blanca en conjunto. Con dosis de 300 g/ton de quebracho y 1100 g/ton de dextrina blanca, se alcanzó una ley de fluorita del 74,00% y una recuperación metalúrgica de 75,00%. Sin embargo, los resultados alcanzados cuando solo se utiliza extracto de quebracho como depresor fueron cercanos al máximo obtenido cuando se mezcló con dextrina blanca. Por otra parte, los colectores de nuevo desarrollo DP-I y DP-II alcanzaron mejores resultados que los colectores tradicionales, ácido oleico, oleato sódico y oleato potásico. Se obtuvieron recuperaciones metalúrgicas de 87,90% y

82,80% utilizando 100 g/ton de DP-II y DP-I respectivamente. Las leyes de fluorita obtenidas, utilizando 100 g/ton de los colectores DP-I y DP-II, en una única etapa de desbaste, fueron de 80,00% y 77,80% respectivamente. Los colectores de nuevo desarrollo no muestran un efecto considerable cuando se eleva la temperatura de 25°C a 55°C ni cuando se aumenta su concentración de 100 g/ton a 300 g/ton, en contra de lo mostrado por los colectores de uso tradicional. Los resultados muestran que el colector DP-I esta más indicado para su utilización en etapas de relave mientras que el colector DP-II obtiene mejores resultados para etapas de desbaste, en las que se prioriza la recuperación metalúrgica. Finalmente, tanto para el estudio de los distintos colectores como depresores, los mejores resultados fueron obtenidos por el equipo que utiliza flotación neumática, en consonancia con indicado por otros autores para minerales con tamaño de partícula muy reducido.

Tras los resultados obtenidos en experimentos previos, se lleva a cabo el escalado a planta piloto. La planta estaba constituida por el correspondiente circuito de acondicionamiento y tres columnas, las cuales podían funcionar como columnas de desbaste, relave y agotamiento. La planta piloto operó con dos configuraciones distintas, una primera configuración compuesta por una etapa de desbaste y dos de relave y una segunda configuración compuesta por una etapa de desbaste, una etapa de agotamiento y una etapa de relave. Utilizando la primera configuración se obtuvo una recuperación metalúrgica del 92,10% mientras que con la segunda configuración se obtuvo una recuperación del 80,30%. La utilización de una etapa de agotamiento conlleva la obtención de una menor cantidad de estéril y por consiguiente un menor impacto ambiental. Sin embargo, se obtienen leyes más altas de mineral cuando se utilizan dos etapas de relave, alcanzando un máximo de 91,10% en el segundo relave. Finalmente, ajustando los datos a una función logarítmica se determinó en 4 el número teórico de etapas de relave necesarias para alcanzar una ley del 97,00%.

## CONCLUSIONS

Fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) is a mineral that have a special interest in the chemical industry when it is processed in concentrations above 97.00%. To achieve this ore grade advanced concentration techniques are required. Throughout this Doctoral Thesis, different types of flotation reagents have been tested. Newly developed collectors were compared with those used for decades, obtaining good results compared to what has been previously done by other authors. In addition, different flotation equipment has been studied, achieving better results when pneumatic agitation was used instead of mechanical agitation. On the other hand, the dosage optimization of flotation reagents, both collectors and depressants, was carried out through the use of the design of experiments (DoE) tool. Moreover, different types of mathematical adjustment models were compared, obtaining the best results for the neuro-fuzzy model. The effect of scaling to a pilot plant was also analyzed. Comparing different configurations of the pilot plant, it was possible to improve the recovery when a scavenging stage was added, reducing the volume of resulting tailings.

With respect to the study of the physico-chemical variables that act in the flotation process, through a design of experiments and later optimization based on the mathematical model proposed by Montgomery, optimal dosages of reagents were determined as follow: 1.68 g/kg of potato starch, 0.86 g/kg of quebracho extract, 1.25 g/kg of white dextrin, 3 g/kg of oleic acid and 0.85 g/kg of sodium silicate to obtain fluorite with a grade of 68.99% and a metallurgical recovery of 60.45%. However, taking into account the effect of quebracho tree and sodium silicate on silica and carbonates respectively, it is not considerable to use these two reagents at the same time. The process would be improved if it is divided into two stages. Firstly, carbonates depletion is used excluding sodium silicate to depress carbonates. Secondly, sodium silicate would be used to depress silica. On the other hand, the optimum pH of the process is set at 9.10, a value that corroborates the results previously reported by other authors. Regarding the physical variables, through their optimization, a grade of 76.20% of fluorite was obtained with a metallurgical recovery of 70.60%. Furthermore, the  $R^2$  values of the Montgomery, factorial, and neuro-fuzzy models suggested that these models are adequate to describe metallurgical grade and recovery.

Concerning the comparison between the effect of different types of collectors and depressants, in cell as well as column, the combination of quebracho tree with white dextrine was the one that showed the best results in terms of fluorite grade and metallurgical recovery, reaching maximums of 74.00% and 75.00%, respectively. It was achieved in a single stage for column flotation, using a dosage of 300 g/ton quebracho and 1100 g/ton of white dextrine. However, the results achieved when only quebracho extract was used as a depressant were close to the maximum obtained when it was mixed with white dextrin. On the other hand, the newly developed collectors DP-I and DP-II achieved better results than the traditional collectors, oleic acid, sodium oleate, and potassium oleate. Metallurgical recoveries of 87.90% and 82.80% were obtained using 100 g/ton of DP-II and DP-I in column flotation respectively. The fluorite grades obtained, using 100 g/ton from the DP-I and DP-II collectors, in a single roughing stage, were 80.00% and 77.80% in column flotation respectively. The oleic acid, sodium oleate and potassium oleate collectors increase their efficiency with increasing collector concentration from 100 to 300 g/t and temperature from 25 to 55°C. However,

the results are not as remarkable as those obtained with DP-I and DP-II. It is not advisable to use temperatures above 55 °C due to the deterioration of the froth stability and the high energy costs. The results showed that the DP-I collector was more suitable for use in cleaner stages, while the DP-II collector obtained better results for roughing stages, in which metallurgical recovery is prioritized. In all the experiments, the best results were obtained by the equipment that uses pneumatic flotation, as was indicated by other authors for minerals with very small grain size.

Based on the previous experiments, the scale-up to the pilot plant was carried out. The plant was composed of the conditioning circuit and three columns, which could operate as roughing, cleaner, and scavenging stages. The pilot plant was designed to operate in two different configurations. The first configuration consisted in a roughing stage and two cleaners, and the second configuration consisted in a roughing stage, a scavenging stage, and a cleaner stage. Using the first configuration, a global metallurgical recovery of 92.10% was obtained while with the second configuration the recovery was 80.30%. Using a scavenging stage, the amount of tailings was reduced and therefore, a lower environmental impact was achieved.. When the two cleaner stages were used, higher ore grades were obtained, reaching a maximum of 91.10% in the concentrate of the second cleaner. Finally, adjusting the data to a logarithmic function, the theoretical number of cleaner stages necessary to reach a grade of 97.00% was determined in four.