



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

FLOTACIÓN IÓNICA DE PLATA
EN COLUMNAS

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO MINERO METALÚRGICO

PRESENTA

EUSEBIA BAUTISTA BAUTISTA

Directores: M. en C. Martín Reyes Pérez
M. en C. Miguel Pérez Labra
Dr. Francisco Patiño Cardona

Febrero 2009

Debido a que cada vez es más restringida la descarga de residuos líquidos conteniendo metales pesados en alcantarillas y cuerpos acuosos, por tal es necesario llevar a cabo un tratamiento de separación de estos iones metálicos antes de su vertido en sitios permitidos. Los métodos actuales de tratamiento de separación de metales son costosos e inapropiados para tratar grandes volúmenes de efluentes con soluciones diluidas de metales base.

Actualmente la técnica de flotación ha dado un giro hacia aplicaciones relacionadas con el medio ambiente tal como lo representa la flotación iónica, este es un proceso que no requiere grandes costos de inversión y que puede tratar grandes flujos de líquido en tiempos relativamente cortos y con mínimo espacio requerido.

La técnica de flotación iónica utiliza un reactivo espumante y un colector. Mucho de lo que se ha hecho en flotación iónica, se llevó a cabo con colectores de largas cadenas hidrocarbonadas, el presente trabajo de investigación utiliza colectores comunes en la industria de los minerales como son los xantatos y/o ditiofosfatos.

Los resultados más significativos encontrados en el presente trabajo muestran que el incremento de la concentración de xantato isopropilico de sodio (XIS) mejora le eficiencia de separación, logrando porcentajes del 93.7 % de extracción de plata, mientras que cuando se utilizan combinaciones de xantato y ditiofosfato, las mejores extracciones fueron del 91.5 % con 30 mg/l de XIS y 30 mg/l de XL 2945; sistemas con únicamente ditiofosfatos XL 245 y XL 2945 no es recomendable para llevar a cabo flotación iónica. La concentración de espumante en los procesos de flotación iónica de plata de soluciones residuales de laboratorios de rayos X tiene mayor efecto en las propiedades de la dispersión (J_g , ϵ_g , Db y Sb) que en las eficiencias de separación y estos fueron muy similares para las pruebas de flotación con 20 y/o 40 mg/l de espumante.

El pH de la solución incrementó durante todo el rango de Jg estudiado, se comprobó el efecto de mantener constante el pH en valores de 6.0, 7.0 y 8.0 y se encontró que las eficiencias de separación tienden a mantenerse por arriba del 84 % en todo el rango de Jg estudiado. Se presentan mejores recuperaciones para las pruebas realizadas a pH constante de 6.0 (% W/W de recuperación de Ag del 93.6 %).

La velocidad superficial de líquido es la variable física de mayor impacto además de la concentración de colector encontrada en el estudio de la flotación iónica de plata, así para mayores JI (1.13 cm/s) se tienen mayores recuperaciones (98.2 %) y además se puede procesar un mayor volumen de solución en un menor tiempo respecto a las pruebas realizadas a JI de 0.42 cm/s donde las recuperaciones son un poco menores pero se procesa menor volumen en un mayor tiempo.

Se encontró que el sistema de dispersión (geometría) influye significativamente no solo en la recuperación de la especie deseada si no, además en las propiedades de la dispersión se encontraron mayores eficiencias para el dispersor cilíndrico respecto al dispersor plano.

La caracterización microscópica de los productos colectados en la muestras analizadas muestran que no solo la plata se compleja con los reactivos colectores sino además otros elementos tales como el aluminio y por ende un mayor consumo al requerido estequiométricamente, tal como se encontró en los experimentos realizados.

Es recomendable llevar a cabo la flotación iónica con soluciones conteniendo combinaciones de xantato y ditiofosfato en concentraciones de 60 mg/l para ambos y 50 mg/l de espumante a JI de 1.13 cm/s y Jg pequeños, utilizando un dispersor cilíndrico.

	Pág.
Portada	i
Resumen	iii
Índice	v
Nomenclatura	vi
Lista de tablas	vii
Lista de figuras	1
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivo	10
1.3. Justificación	11
CAPITULO II. REVISIÓN DE LITERATURA	12
II.1. Las soluciones de fijado	12
II.2. Dispersiones de gas en flotación	13
II.3. Dispersores de burbujas	14
II.4. Diferencia entre flotación de minerales y flotación iónica	16
II.5. Flotación iónica	17
II.6. Variables en el proceso de flotación en columna	20
II.6.1. Velocidad superficial de gas	20
II.6.2. Velocidad superficial de líquido	21
II.6.3. Altura de la zona de colección	22
II.6.4. Patrón de mezclado	23
II.6.5. Tiempo de residencia	26
II.6.6. Recuperación	27
II.6.7. La constante cinética de flotación	28
II.7. Características de la dispersión	29
II.7.1. Fracción de gas retenido ϵ_g (%)	29
II.7.2. Diámetro de burbuja D_b (mm).	33
II.7.3. Flujo de área superficial de burbujas S_b (s^{-1})	36
II.8. Físico química de la flotación	39
II.8.1. Colectores en flotación	39
II.8.2. Espumantes	45
CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	49
III.1. Equipo	49
III.2. Materiales	51
III.3. Caracterización	52
III.3.1. Soluciones	52
III.3.2. Productos	53

III.4 Metodología experimental	53
III.4.1 Experimentos de flotación aire-agua-espumante	53
III.4.2 Patrón de flujo de mezclado	54
III.4.3 Flotación iónica. Sistema agua - aire - espumante – colector	55
 CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 57
IV.1 Flotación agua – aire – espumante	57
IV. 1.1 Dispensor uno	57
IV. 1.2 Efecto JI dispensor uno	62
IV. 1.3 Dispensor dos	64
IV.1.4 Efecto de la variación del JI en el ϵ_g	67
IV. 2 Flotación Iónica	71
IV.2.1 Concentración de Xantato	71
IV.2.2 Mezclas Colector – Promotor	76
IV.2.3 pH de la solución	81
IV.2.4 Concentración de espumante	87
IV.2.5 Efecto JI en la recuperación	92
IV.2.6 Geometría del sistema de dispersión	97
IV.3 Caracterización instrumental MEB y EDS	102
 CONCLUSIONES	 105
 BIBLIOGRAFÍA	 108
 ANEXOS	 113

A_c	Área de sección transversal de la celda, cm^2
A_s	Área superficial del dispersor cm^2
D_b	Diámetro de burbuja, mm.
DTR	Distribución del tiempo de residencia.
[e]	Concentración de espumante.
FM_A	Flujo másico de alimentación.
FM_C	Flujo másico del Concentrado.
FM_T	Flujo másico de Colas.
g	Aceleración de la gravedad, cm/seg^2 .
H_{zc}	Altura de la zona de colección.
H_{ce}	Altura de la cama de espuma.
J_g	Velocidad superficial de gas, cm/seg .
J_l	Velocidad superficial de líquido, cm/seg .
J_{lA}	Velocidad superficial de líquido de alimentación, cm/seg .
J_{lc}	Velocidad superficial de líquido de colas, cm/seg .
K	Conductancia, mS/cm .
k	Conductividad, mS .
m	Parámetro adimensional.
M	Flujo másico.
Q_l	Flujo volumétrico de líquido l/min .
Q_{lc}	Flujo volumétrico de colas l/min .
Q_g	Flujo volumétrico de gas l/min .
Re_b	Numero de Reynolds de una sola burbuja.
Re_s	Numero de Reynolds de la nube de burbujas.
R_s	A_c/A_s Relación de dispersores.
S_b	Flujo de área superficial de burbujas, $\text{cm}/\text{s}/\text{cm}$
t	Tiempo.
U_{sb}	Velocidad de deslizamiento entre burbuja y líquido, cm/seg .
U_t	Velocidad terminal de una burbuja, cm/seg .
V_{zc}	Volumen de la zona de colección.

Símbolos Griegos

μ_l	Viscosidad del liquido, $\text{grs.}/\text{cm}^*\text{s}$
ε_g	Fracción de gas retenido.
ΔP	Diferencia de lecturas entre manómetros.
ΔH	Alturas entre manómetros, cm .
ρ	Densidad del liquido, $\text{grs.}/\text{cm}^3$
τ	Tiempo de residencia aparente.
γ	Tensión Superficial, dinas/cm .
κ	Constante cinética de flotación min^{-1} aparente.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
I.1. Límites permisibles en las descargas de aguas residuales industriales y de servicios según la norma ecológica NTE-CCA 031/91 ^[3]	3
II.1. Clasificación de colectores en flotación ^[9] . Colectores a) Aniónicos para minerales sulfurosos. Colectores b) Aniónicos para minerales no sulfurosos	40
III.1. Reactivos utilizados	50
IV.1. Variación del pH, 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de XL 245	80
IV.2. Máximas recuperaciones en el proceso de flotación iónica de plata	89
IV.3. Composición semicuantitativa de los productos flotados	99

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
II.1.	Columna de flotación	14
II.2.	Celda de flotación mecánica	15
II.3.	Clasificación general de dispersores	15
II.4.	Relación general entre el Gas Retenido vs. Velocidad superficial de gas	21
II.5.	Velocidad superficial de gas Vs. gas retenido, efecto de la velocidad de líquido en contracorriente con las burbujas. 15 PPM Dowfroth 250C	23
II.6.	Distribución del tiempo de residencia. Flujo tipo pistón y un mezclador perfecto	25
II.7.	Métodos de estimación de gas retenido	30
II.8.	Medición de gas retenido por el método de diferencia de presión	31
II.9.	Representación esquemática del término flujo de superficie de burbujas por unidad de tiempo por unidad de área de sección transversal.	36
II.10.	Esquemmatización de la teoría química	41
II.11.	Representación esquemática de la orientación de las moléculas de espumante en la interfase gas – líquido	44
III.1.	Columna de flotación	48
III.2.	Ilustración de los dispersores de burbujas	49
III.3.	Espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer Modelo 3100	50
IV.1.	% V/V gas retenido vs J_g (cm/s), dispersor 1, J_l 0.72 cm/s. Zonas globales, con 0, 10, 20 y 50 mg/l de espumante	56
IV.2.	% V/V Gas retenido vs. J_g (cm/s), dispersor uno, J_l 0.72 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	57
IV.3.	% V/V gas retenido vs J_g (cm/s), dispersor uno, zona 2, J_l 0.72 cm/s con 20 mg/l de espumante	58
IV.4.	Diámetro de burbuja (cm/s) vs. J_g (cm/s), dispersor uno, zonas globales, J_l 0.72 cm/s a diferentes concentraciones de espumante	59
IV.5.	Diámetro de burbuja (cm/s) vs J_g (cm/s), dispersor uno, zonas globales, J_l 0.72 cm/s a diferentes concentraciones de espumante	59
IV.6.	% V/V Gas retenido vs. J_l (cm/s), dispersor uno J_g constante 1.5 cm/s con 20	60

	mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	
IV.7.	Diámetro de burbuja vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 1.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3	61
IV.8.	% V/V Gas retenido vs. Jg (cm/s), dispersor dos JI 0.72 cm/s con 10 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	63
IV.9.	% V/V Gas retenido vs. Jg (cm/s), dispersor dos JI 0.72 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	64
IV.10.	% V/V Gas retenido vs. Jg (cm/s), dispersor dos JI 0.72 cm/s con 50 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	65
IV.11.	% V/V Gas retenido vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 0.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	66
IV.12.	Diámetro de burbuja vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 0.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	67
IV.13.	% V/V de gas retenido vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 1.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global	67
IV.14.	Diámetro de burbuja vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 1.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3	68
IV.15.	% w/w flotación de plata vs velocidad superficial de gas. Efecto concentración de xantato	70
IV.16.	% v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas. Efecto concentración de xantato	71
IV.17.	Diámetro de burbuja (cm) vs velocidad superficial de gas. Efecto concentración de xantato	73
IV.18.	Propiedades de la dispersión Eg, Db, Sb y constante de velocidad de flotación (k) min-1 vs velocidad superficial de gas. 60 mg/l de XIP, JI 0.72 cm/s	74
IV.19.	% w/w flotación de plata vs velocidad superficial de gas. Efecto combinación colector – promotor	75
IV.20.	% v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas. Efecto combinación colector – promotor	76
IV.21.	Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. Efecto combinación colector – promotor	77

IV.22.	Apariencia física de las muestras del concentrado colas y alimentación tomadas en condiciones de Jg 0.1 Jl 0.72 cm/s y con combinación xantato promotor XL 2945	77
IV.23.	Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 0.72 cm/s	79
IV.24.	% W/W flotación Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 0.72 cm/s. Efecto pH	80
IV.25.	% v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas. Efecto pH de la solución	81
IV.26.	Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 0.72 cm/s. Efecto pH	82
IV.27.	Flujo de superficie de burbujas Sb (s-1) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 0.72 cm/s. Efecto pH	84
IV.28.	% W/W flotación Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 0.72 cm/s. Efecto concentración de espumante	85
IV.29.	% v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas. Efecto pH de la concentración de espumante	86
IV.30.	Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 0.72 cm/s. Efecto [e]	87
IV.31.	Flujo de superficie de burbujas Sb (s-1) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 0.72 cm/s. Efecto [e]	88
IV.32.	% W/W flotación Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945. Efecto Jl (cm/s)	90
IV.33.	% W/W flotación Ag y Diámetro de burbuja (mm) vs Tiempo de residencia. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945. Efecto Jl (cm/s)	91
IV.34.	% V/V gas retenido vs velocidad superficial de gas. Efecto de la velocidad superficial de líquido	92
IV.35.	Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945. Efecto Jl	94
IV.36.	% W/W flotación de Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 1.13cm/s. Efecto de la geometría del dispersor	95

IV.37.	% V/V Gas retenido vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y JI de 1.13 cm/s. Efecto geometría del dispersor	96
IV.38.	Diámetro de burbuja (cm) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y JI de 1.13 cm/s. Efecto geometría del dispersor	97
IV.39.	Flujo de área superficial de burbujas Sb (S-1) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y JI de 1.13 cm/s. Efecto geometría del dispersor	98
IV.40.	Espectro de EDS de los organometálicos plata – xantato – ditiofosfato	100
IV.41.	Morfología de los organometálicos plata – xantato – ditiofosfato	101

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

La alteración de la calidad de las aguas tanto superficiales como subterráneas se debe a causas naturales y antropogénicas, estas últimas, pueden ser debido al vertido de aguas residuales industriales o agroindustriales sin tratamiento previo, entre otras. Todos estos efluentes suelen descargarse, bien directamente al alcantarillado que luego vierte en un río o al mar ó bien descargarse a los cauces de los ríos causando grave contaminación del medio receptor ^[1].

En consecuencia, la depuración de las aguas residuales constituye un aspecto muy importante en la preservación del medio ambiente y en particular del agua. Los sistemas de purificación de las aguas residuales se basan en la eliminación de los contaminantes mediante el uso de procesos físicos, químicos y biológicos, el cual dependerá del tipo de contaminantes que se desea eliminar y el grado de depuración que se quiere alcanzar ^[1].

El tratamiento de las aguas residuales se clasifica generalmente en tres etapas de depuración: primario, secundario y terciario, dependiendo del grado de tratamiento a que se somete el agua residual ^[1]. Por lo que el proceso de depuración de aguas residuales es extenso, y requiere de varias etapas, además de una gran infraestructura y espaciosos terrenos para asegurar su rentabilidad.

Por otra parte el tratamiento de metales nobles disueltos en las aguas residuales implica el uso de resinas orgánicas u otras técnicas, empero la eficiencia que pueden tener es baja, además de que esta técnica procesa pequeños volúmenes en tiempos relativamente grandes; esto implica que se tienen bajas productividades.

Uno de los mayores contaminantes de aguas receptoras, son las soluciones de desecho de los procesos radiográficos y fotográficos, debido por una parte a la elevada generación de estos, en cortos tiempos y por otra a la presencia de elementos tales como: plata, azufre, aluminio entre otros, así como los complejos tiosulfato de sodio y potasio que son la base de este tipo de soluciones.

Por lo cual, uno de los principales usos mundiales de la plata ha sido en el ramo de la industria fotográfica y radiográfica. Una estimación realizada indica que más del 50 % de la producción de plata se emplea en este sector. Plata que una vez empleada acaba como residuo tanto en los líquidos usados en el revelado, como en las placas de rayos X^[2].

En el estado de Hidalgo y en particular en la ciudad de Pachuca se cuenta con un gran número de laboratorios, clínicas y centros radiológicos, así como áreas de análisis con rayos X a estructuras metálicas, los cuales generan al mes mas de 100 litros de efluentes residuales fijadores y reveladores portadores de plata y otros metales pesados, que son desechados en suelos y alcantarillas, contaminando el medio ambiente.

La industria del reciclaje de plata a partir de líquidos fijadores se ha desarrollado desde hace algunas décadas. Sin embargo, grandes cantidades de plata no son recicladas óptimamente, debido principalmente a que los establecimientos que generan estas soluciones se encuentran ampliamente distribuidos en el estado, por lo se generan anualmente grandes volúmenes de soluciones residuales y por lo tanto existen muchas fuentes de residuos radiográficos, que aún no son tratados. Estos desechos crean problemas ecológicos y algunos otros aspectos:

Aspectos Económicos: Los materiales radiográficos de desecho desde el punto de vista económico son de considerable importancia debido a la amplia utilidad de las placas de rayos X, como por ejemplo en los grandes hospitales, industrias metal – mecánicas, pequeños laboratorios de rayos X, consultorios, etc. Estos continuamente generan considerables volúmenes de líquidos fijadores agotados con contenidos de plata de 2 a 8 gr/l y estos líquidos no son usados para su tratamiento y recuperación de plata.

Aspectos Ecológicos: La plata en todas sus formas y compuestos es considerada como, un metal tóxico, pesado y es prohibida su descarga en drenajes públicos. Cabe mencionar que la concentración de metales pesados en estos líquidos sobrepasan los límites máximos establecidos por las normas ecológicas mexicanas. La norma técnica ecológica NTE-CCA-031 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales para su descarga a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o

municipal ^[3]. Y los líquidos fijadores agotados generalmente contienen concentraciones mucho mas elevadas de 100 a 1000 veces más.

La norma se aplica para aguas de desecho que provienen de la industria de los procesos de extracción, beneficio, transformación, generación de bienes de consumo y sus actividades complementarias, del revelado de fotografía, servicios de reparación y mantenimiento automotriz y aguas residuales urbanas, que no deberán ser descargadas o depositadas en drenajes y alcantarillados si no cumplen con los requerimientos ambientales, que se presentan en la tabla I.1.

La plata es un elemento muy tóxico para la vida acuática ya sea en estado soluble o como sedimento, esta plata generalmente entra en los sistemas de alcantarillado en forma de un complejo de tiosulfato de plata. Por lo que fueron evaluados, los efectos crónicos del tiosulfato usando pececillos, los resultados encontrados mostraron una reducción de supervivencia en la flotilla de peces así como también de peso y tamaño en un 30 %, a concentraciones de 64 ppm de plata.

Los compuestos de plata pueden ser absorbidos lentamente por los tejidos corporales, con la consecuente pigmentación azulada o negruzca de la piel (argiria). Exposición a altas concentraciones del vapor puede causar mareos, dificultades para respirar, dolores de cabeza o irritación respiratoria, así como somnolencia, espasmos, confusión, inconsciencia, coma o muerte ^[2].

Tabla I.1. Límites permisibles en las descargas de aguas residuales industriales y de servicios según la norma ecológica NTE-CCA 031/91 ^[3].

Contaminante	Rango de Concentración ppm (mg/L)
Aluminio	10.0 - 20.0
Arsénico	2.0 - 4.0
Cadmio	1.0 - 2.0
Cianuros	1.0 - 2.0
Cobre	5.0 - 10.0
Cromo hexavalente	0.5 - 1.0
Cromo total	2.5 -5.0
Flúor	30.0 - 60.0
Mercurio	0.01 - 0.02
Níquel	4.0 - 8.0
Plata	1.0 - 2.0
Plomo	1.0 - 2.0
Zinc	6.0 - 12.0

Existen muchas maneras de recuperar la plata contenida en los líquidos fijadores agotados, de estas la más usada es la electrolisis, seguida por la sustitución metálica y la precipitación química. Existen otras técnicas no tan empleadas pero que llegan a ser útiles para procesos específicos tal como el proceso de osmosis inversa, destilación y evaporación. El estudio de la aplicación de este tipo de tecnologías para la recuperación de plata de soluciones de desecho del proceso radiográfico, se debe a los estrictos requerimientos de descargo de estas soluciones en alcantarillas. Además del valor económico que representan, por tal razón, mucho se ha estudiado acerca de estos métodos. Y a continuación se presenta una síntesis de los mismos.

Electrólisis. En el proceso de recuperación electrolítica de plata se hace pasar corriente a través de la solución rica en plata entre un electrodo positivo (ánodo) y un electrodo negativo (cátodo). Durante este proceso un electrón de plata cargado positivamente es transferido al cátodo convirtiéndola a su estado metálico la cual acaba adhiriéndose al cátodo. De manera simultánea la reacción en el ánodo indica que un electrón es sacado de las especies en solución, este electrón normalmente es el ión sulfito que se encuentra en las soluciones ricas en tiosulfato de plata. Una perspectiva general de las reacciones en el cátodo y en el ánodo son:

CÁTODO



Complejo de tiosulfato de plata + electrón → Plata metálica + Tiosulfato

ÁNODO



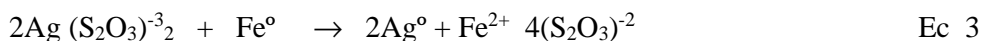
Sulfito + agua → sulfato + iones hidrógeno + dos electrones

Este proceso de electrolisis produce un depósito de plata casi puro y se contamina solamente por las reacciones que toman lugar en la superficie del cátodo. La plata depositada contiene un porcentaje mayor al 90 % de pureza.

En soluciones con elevada presencia de hierro, la plata que se deposita posee mejores características, así también si se tiene un pH alcalino las características del depósito de plata se mejoran, aunque si excede de 8 el gas de amoníaco puede liberarse de las soluciones ^[4], lo que produciría intoxicaciones o engasamiento a los operarios.

Sustitución Metálica. La base del reemplazamiento metálico o sustitución metálica, es la reducción del complejo de tiosulfato de plata a plata pura con hierro metálico (en forma de una esponja de hierro). El equipo comercial que se puede emplear para llevar a cabo son los cartuchos de recuperación metálica CRM o cartuchos de recuperación química CRQ ^[4].

Como en el proceso electrolítico el reemplazamiento metálico es un proceso de oxidación – reducción Una descripción general de la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Complejo de tiosulfato de plata + Hierro metálico → Plata metálica + Hierro iónico + Tiosulfato

La concentración final de plata en la solución se ve afectada por la velocidad de flujo de la solución, el área superficial de hierro, concentración de tiosulfato, pH y el volumen que se hace pasar a través del cartucho. Efectuando eficientemente este proceso se podrían alcanzar altas extracciones de plata quedando tan solo en solución alrededor de 5 ppm (5 mg/l) ^[4]. No obstante sigue siendo una concentración que sobrepasa los valores establecidos por la norma ambiental.

Precipitación Química. La precipitación química como proceso puede remover la plata de las soluciones de desecho del proceso fotográfico a muy bajos niveles, pueden ser tan reducidos que las concentraciones finales están en 1 ppm (1 mg/l.)

La precipitación química es un método de separación muy atractivo debido a que combina formación de un precipitado y purificación de la solución, además se forman componentes puros de soluciones impuras.

Hasta ahora la precipitación no ha sido tan usada como una técnica de recuperación de plata y los agentes precipitantes más comunes son sales de metales alcalinos, sulfuros de sodio o potasio los cuales formarán con la plata en solución un sulfuro de plata debido a la mayor afinidad del azufre por la plata. El sulfuro de plata formado en la solución es removido mediante filtración.

La falta de aceptación de la precipitación química como medio de purificación de la solución puede ser atribuida principalmente a dos factores

- a) Se debe determinar la concentración inicial de plata con mucha precisión antes de la adición del sulfuro de sodio para prevenir la sobresaturación y de esta manera evitar la formación del gas tóxico de sulfuro de hidrógeno.
- b) Y el segundo es que el precipitado no es fácil de filtrar.

Otros procedimientos de precipitación generalmente involucran la conversión de la plata complejada en solución al estado metálico, agregando fuertes reductores como por ejemplo boro hidruros y estas técnicas son más bien usadas por personal calificado. La precipitación es un medio de purificación de soluciones, obteniendo a la vez un compuesto sólido puro, otra de las características importantes es el costo de mantenimiento y de equipo los cuales son bajos.

Osmosis Inversa. La osmosis inversa es un proceso de concentración en el cual los iones son pasados a través de una membrana semipermeable que atrapa a la plata y deja pasar al agua sin plata a través de la membrana, entonces después se puede tratar el concentrado contenido en la membrana semipermeable para recuperar la plata. Los costos de operación y mantenimiento son aun más que con la técnica de intercambio iónico lo que hace esta tecnología impráctica para las soluciones de desecho del proceso fotográfico.

Destilación y Evaporación. Estas son técnicas de concentración, en la destilación los efluentes del procesamiento fotográfico son vaciados en un recipiente de vidrio y calentado para evaporar el agua en algunos casos la solución es sometida a ebullición. En lo que respecta a la evaporación se lleva a cabo una destilación al vacío, este es un proceso en el cual el vacío es aplicado al recipiente donde están contenidos los efluentes de la fotografía a presiones suficientemente bajas, entonces la solución ebullición y el vapor de agua será sacado del recipiente condensado y recolectado en algún otro medio, estos evaporadores pueden reducir el volumen del efluente hasta el 90 %, pero el equipamiento inicial es relativamente caro.

Los materiales de desecho utilizados en este trabajo de investigación son: líquidos fijadores agotados los cuales son usados para el revelado de placas de rayos X y negativos de fotografías B/N. Estos líquidos agotados llegan a contener cantidades significativas de plata, que una vez en solución se encuentra acompañada con tiosulfato en forma de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$.

La industria radiográfica utiliza ampliamente a la plata en forma de haluro de plata (I, Br y Cl) debido a que tienen una elevada habilidad de oscurecerse a la exposición de la luz y se utiliza para placas, películas y papel fotográfico, toda esta plata una vez usada termina como desecho ^[4]. Las placas de rayos X, están compuestas de un material de plástico inerte sobre este hay una delgada película que contiene los haluros de plata combinados con agentes reductores como la hidroquinona. Cuando el haluro de plata de la placa es expuesto a la radiación este reacciona con el reductor para formar plata metálica y cuando esta plata (en cuarto oscuro) es puesta en contacto con el líquido fijador (tiosulfato de sodio) pasa a solución en forma de un complejo de tiosulfato de plata.

En las placas de rayos X y negativos B/N las partes claras son donde la plata ha sido removida por el líquido fijador y las partes oscuras o grisáceas donde la plata permanece como haluro. Por lo tanto, parte de la plata contenida en la película pasa al líquido fijador mientras que la otra parte permanece en la película.

Desde otro enfoque estos residuos son una fuente económica atractiva debido a las concentraciones elevadas de plata (alrededor de 2 a 8 g/l⁻¹)^[5].

Las placas de rayos X una vez ya empleadas para cada uso en común, después ya sin una aplicación más terminan también como desperdicios. El líquido fijador después de un tiempo de uso y agotado es desechado del proceso y sustituido. Así de este modo el 100 % de la plata usada para las placas de rayos X acaba como residuo^[4].

La industria del reciclaje de plata a partir de líquidos fijadores se ha estado desarrollando desde hace algunas décadas. Sin embargo, grandes cantidades de plata no son recicladas, debido principalmente a que los establecimientos que generan estas soluciones se encuentran distribuidos ampliamente, estos generan anualmente grandes volúmenes de líquidos fijadores agotados y por lo tanto existen muchas fuentes de residuos que aun no son tratados todavía. Estos desechos además de crear problemas ecológicos representan también una fuente atractiva de plata que merece una atención especial^[6-8].

El estudio de la aplicación de este tipo de tecnologías en la recuperación de plata de soluciones de desecho del proceso radiográfico, es debido a los estrictos requerimientos de descargue de estas soluciones en alcantarillas, así como al valor económico que representan.

Por lo tanto, se requiere de la aplicación de nuevas técnicas que permitan hacer más rentable y eficiente el proceso de separación de metales nobles de soluciones residuales, una de ellas es la flotación iónica de metales.

El proceso de flotación fue introducido y patentado por Haynes en 1860^[9] y hasta la fecha ha sido el proceso de separación y concentración de minerales más empleado por la industria a nivel mundial.

Actualmente, la flotación ha extendido su campo de aplicación en el procesamiento de separación de grasas y aceites, separación de tinta de papel reciclado, recuperación de suelos y flotación iónica.

La flotación es un proceso físico versátil basado en propiedades superficiales ^[10], usando dispersiones agua – aire donde las burbujas de aire (u otro gas) son el medio de transporte de las especies a separar.

Por mucho tiempo se han empleado en la concentración de minerales las máquinas de flotación sub-aereadas equipadas con un impulsor y un difusor ubicados en el fondo de la celda, estos dispositivos en ocasiones presentaban concentrados de bajo grado y altas turbulencias, difíciles de controlar, inclusive se presentan situaciones donde la corriente de colas presentaba leyes más altas a la alimentación ^[11]. En 1960 Boutin y Trembay patentaron un dispositivo de flotación llamado “columna de flotación” usando dispersores del gas en el fondo de la columna. La columna de flotación ha demostrado que produce mayores recuperaciones y concentrados de mayor grado ^[11].

La flotación iónica es una técnica que hace uso de las propiedades especiales que caracterizan a las interfaces para la concentración de iones u otras entidades con carga eléctrica, contenidas en soluciones acuosas. Modificando las condiciones químicas del medio acuoso y adicionando colectores adecuados, los cuales deben tener cargas apropiadas (-, +), la sustancia disuelta que se combina con el colector se transforma en un producto organometálico soluble, que tiene sitios hidrofóbicos proporcionados por la cadena hidrocarbonada del colector y se puede adsorber en una burbuja, flotar hasta la superficie y concentrarse respecto al medio acuoso original.

Debido a la necesidad de nuevas técnicas para la eliminación de iones metálicos de soluciones diluidas, como una etapa de refinamiento antes de las separaciones convencionales en la depuración de aguas contaminadas, la flotación iónica emerge como una técnica prometedora para diferentes aplicaciones. Inclusive es útil para el tratamiento de soluciones de lixiviación muy diluidas, tales como las típicamente encontradas en el procesamiento de metales preciosos ^[12].

Otras técnicas de purificación de soluciones contaminadas con iones de metales pesados puede ser la extracción con solventes, pero no es atractiva para soluciones muy diluidas debido a las pérdidas de reactivo, incluso con un control cuidadoso de la

química de la solución. La flotación iónica ofrece un rango más amplio de versatilidad de posibilidades químicas que la lograda con resinas de intercambio iónico ^[13]. Es más atractiva la capacidad de producir un producto metálico, que la precipitación del metal como polvos de hidróxidos que deben ser manejados como residuos peligrosos ^[14]. Así también la flotación iónica es más atractiva que los procesos de electrólisis directa para soluciones diluidas, debido a que se dificulta el transporte de masa cuando se tienen que electrolizar soluciones muy diluidas ^[14-18].

En este trabajo de investigación, se plantea realizar la recuperación de plata mediante técnicas de flotación iónica, usando como reactivo colector un xantato isopropílico de sodio, promotores y combinaciones de estos estudiando los efectos de velocidad superficial de gas (J_g), velocidad superficial de líquido J_l (cm. /s), % de gas retenido, pH, concentración de reactivo colector, diámetro de burbuja (D_b), flujo de superficie de burbujas (S_b) y geometría del sistema de dispersión.

Las muestras líquidas obtenidas en la fase experimental de cada técnica serán caracterizadas por métodos instrumentales como son la espectrometría de absorción atómica, mientras que la caracterización de los sólidos se realizará por microscopía electrónica de barrido MEB.

1.2. Objetivo

Obtener mediante el método de separación por flotación iónica en columnas las mejores condiciones químicas y físicas para la eliminación de metales preciosos (Ag) contenidos en los efluentes residuales diluidos.

Este objetivo general se logrará a través de los siguientes objetivos particulares:

- Construcción y preparación de una columna de flotación de laboratorio de 9.4 cm de diámetro y 358 cm. de altura
- Elaboración de los dispersores del gas de geometría cilíndrica fabricados de arena para moldeo shell sinterizada.
- Realización de experimentos preliminares, para establecer los parámetros óptimos de control y operación de la celda de flotación con dispersores.

- Análisis del patrón de mezclado (curvas DTR) en la celda de flotación para cada sistema de dispersión.
- Estudio de la flotación iónica de plata en una solo etapa.
- Estudio de la condiciones hidrodinámicas en la flotación.

1.3. Justificación

La presencia de iones de metales pesados contenidos en soluciones residuales diluidas, es un problema generado por las industrias radiográficas entre otras.

El incremento de las restricciones establecidas por las normas ambientales nacionales ^[3] y mundiales demandan una disminución significativa en la presencia del contenido de metales base en las descargas de aguas residuales. Esto se favorecería con el desarrollo de nuevos métodos económicos para la separación de iones de metales pesados de soluciones diluidas, ya sea para su recuperación o para cumplir con las exigencias ambientales de descarga.

En la industria radiográfica, el tratamiento de aguas contaminadas para el control de los contenidos de metales contaminantes, se presenta como un problema técnico, difícil de solucionar debido al gran volumen de aguas residuales generadas.

Y estas deberán procesarse en un sistema operado en régimen continuo y altamente eficiente en selectividad para separar algunas especies o grupos de especies contenidos en el medio acuoso. Por lo tanto en este trabajo se propone la tecnología de flotación de iones de metales nobles en columnas de flotación con dispersores porosos flexibles fabricados de arena Shell sinterizada.

CAPITULO II Revisión de Literatura

II.1 Las soluciones de fijado

Los líquidos fijadores agotados, son efluentes derivados del proceso de revelado de placas de rayos X, la cual consta de una emulsión adherida a una placa de material polimérico (plástico), esta emulsión está compuesta principalmente de haluros de plata junto con agentes reductores como hidroquinona, metol y otros reactivos [2].

Durante el proceso de revelado y fijado la plata contenida en esta emulsión pasa a solución formando un complejo de tiosulfato de plata ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$). Cabe hacer mención que las soluciones de fijado son base tiosulfato de sodio y potasio, que al combinarse con la plata reducida en el proceso de revelado posterior al fijado, se forman los complejos citados. Los espacios claros en las placas de rayos X reveladas, son zonas donde los haluros de plata han sido reducidos y las zonas oscuras donde todavía la plata permanece [5].

Tanto la placa de rayos X como los líquidos reveladores, fijadores y agua de lavado una vez que acaban su vida útil dependiendo del volumen de placas procesadas, acaban como un desecho con contenidos elevados de plata, se han reportado concentraciones de plata en el fijador de 2 a 8 g/l, en el revelador de 0.1 a 0.4 g/l y en el agua de lavado de 10 a 40 mg/l, que la mayoría de veces no se recupera [19].

Desde el punto de vista económico conviene recuperar las soluciones agotadas del proceso de fijado más que el revelador o el agua de lavado, sin embargo para cumplir con las exigencias de las normas ambientales mexicanas es necesario tratar todos estos efluentes antes de su depósito en drenajes o en la corteza terrestre [6].

Las tecnologías existentes para la recuperación de la plata contenida en estos efluentes, se han investigado por más de dos décadas, éstas son: electrólisis, precipitación química, intercambio iónico, reemplazamiento metálico. Sin embargo para lograr una

recuperación eficiente y cumplir con los límites permisibles por las normas ambientales (para la plata el límite es de 1 a 2 mg/l) normalmente se necesitan utilizar dos tecnologías por ejemplo electrólisis y precipitación ^[4].

Otro problema que enfrenta la industria del revelado de placas de rayos X y fotográficas es el enorme volumen de efluentes generados mensualmente por pequeños, medianos y grandes laboratorios lo que hace muy complejo utilizar las tecnologías anteriormente citadas, la industria del reciclaje necesita un proceso que se opere en forma continua en tiempos relativamente cortos y con poca infraestructura ^[7].

Estos requisitos pueden ser bien suplidos por la tecnología de flotación iónica, la cual es un proceso físico, versátil y que requiere poca infraestructura para poder aplicarse. En este proceso se agrega comúnmente un reactivo químico orgánico biodegradable conocido en la industria de flotación de minerales como “xantato”, este se combina con el ión plata y forma un complejo xantato – plata, que tiene sitios hidrofóbicos que pueden adherirse a la superficie de una burbuja, flotar y concentrarse respecto a la solución original.

II.2 Dispersiones de gas en flotación

Desde la introducción de dispersiones de gas en columnas de flotación figura II.1 ^[11]; y hasta la fecha ha sido motivo de extensa investigación, estudiando tanto en columnas rectangulares como cilíndricas, demostrando que este nuevo equipo tiene mayores eficiencias de recuperación y grado de concentrado en el área de minerales que las máquinas de flotación tradicionales, figura II.2. Esto radica en el hecho de las ventajas que presenta la columna de flotación una gran zona de colección ya que la alimentación se hace a un tercio medido desde el tope de la columna aumentando la zona de contacto entre burbuja y partícula, menor grado de mezclado y la implementación de agua de lavado para liberar las especies hidrofílicas atrapadas en la espuma, obteniendo un concentrado más

puro. En las máquinas de flotación, el intenso mezclado es la causa de recuperaciones y grados de concentrado menores ^[13].

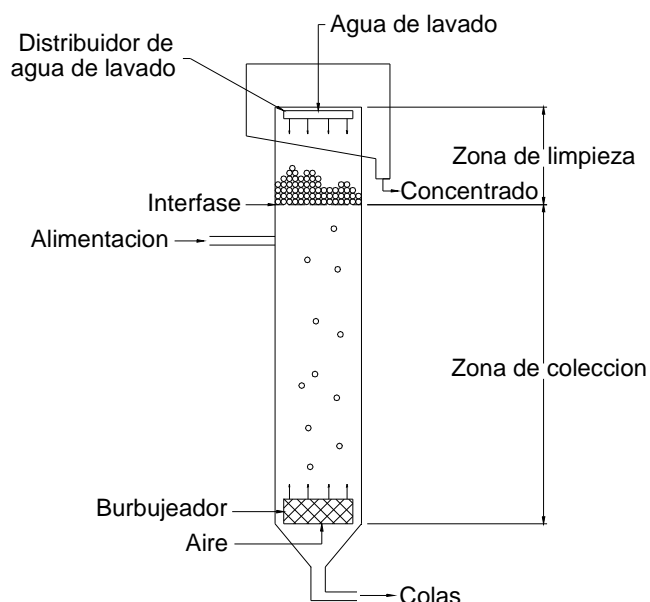


Figura II.1. Columna de flotación ^[25].

II.3. Dispersores de burbujas

El método de generación de burbujas es una de las características que distingue las dispersiones gas – líquido, en columnas comparadas con las maquinas mecánicas de flotación. El método más común es la inyección de gas a través de un dispersor interno en el fondo del equipo de flotación. Otro método de generación de burbujas, es donde el contacto entre el gas y el líquido (o pulpa) es externo a la columna ^[11]. La figura II.3; presenta una descripción general de los tipos de dispersores ^[20]. Cabe destacar que para el presente trabajo de investigación se emplearan dispersores porosos rígidos, de un material sinterizado. El tipo de dispersor empleado, es de gran importancia, este es el corazón del proceso de flotación, ya que permite controlar en cierto grado las características de la dispersión, las cuales son: J_g , ϵ_g , Db y de los cuales se obtiene S_b .

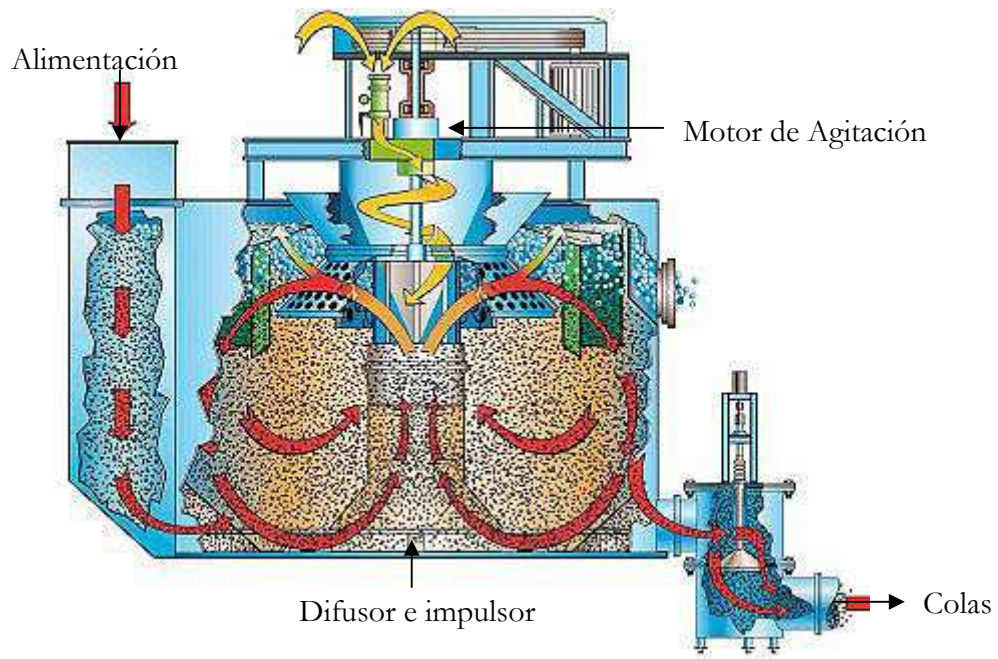


Figura II.2. Celda de flotación mecánica.

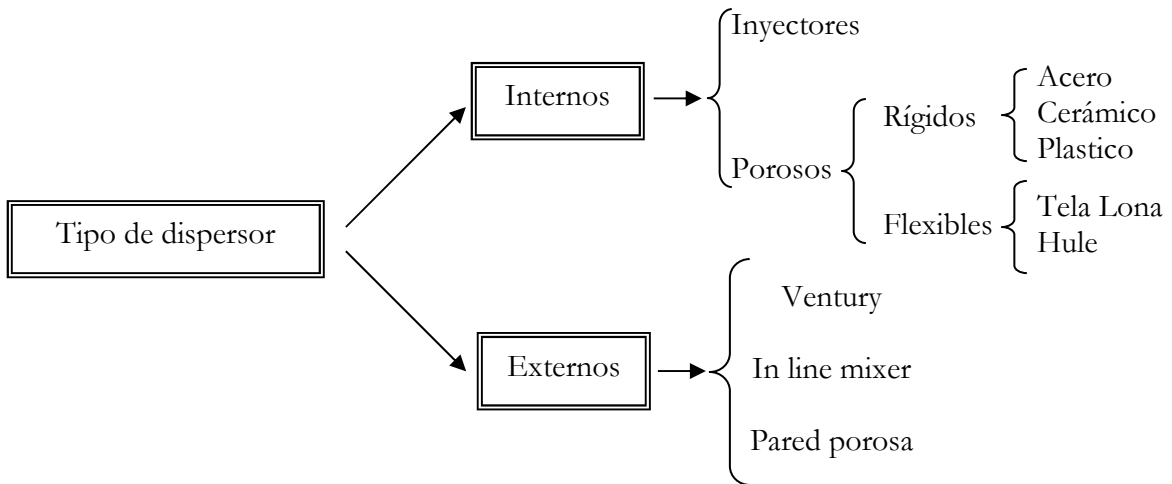


Figura II.3. Clasificación general de dispersores ^[20,21].

II.4. Diferencia entre flotación iónica y flotación de minerales

Se ha comentado que la flotación iónica es una técnica que hace uso de las propiedades específicas que caracterizan a las interfases para la concentración de iones u otras entidades con cargas (eléctrica) en una solución acuosa. Aquí el material a colectarse se encuentra en solución en la fase acuosa y puede ser coloidal ^[22, 23].

En la flotación iónica, el producto hidrofóbico puede verse en algunos casos como una fase insoluble antes de que sea colectada por las burbujas; pero en otros casos la insolubilidad (si así se puede llamar) ocurre en la interfase burbuja – líquido pero llega a ser visible en la espuma final ^[23].

En el caso de la flotación de minerales el proceso es usado para colectar partículas sólidas, las cuales se encuentran dispersas en un medio acuoso; esto se logra mediante la alteración de la naturaleza físico química de la superficie de las partículas con un agente de superficie activo (colector), en donde se crean sitios hidrofóbicos de forma tal que las burbujas de aire se adhieren en ellos y les permite flotar hasta la superficie de la fase acuosa y concentrarse ^[24].

También debe notarse que mientras la flotación de minerales es un proceso que se lleva a cabo normalmente después de moler un mineral ^[24]. La flotación iónica ordinariamente se aplica como una técnica en la tecnología de minerales, después de una etapa de lixiviación o aún cuando este haya tomado lugar como un proceso natural a través de un largo tiempo por acción de las condiciones del ambiente (agua y aire) ^[23].

Otra notable diferencia es que en la flotación convencional de minerales por espuma el área de superficie específica de las partículas de mineral es relativamente baja y de aquí que muy poca cantidad de colector se adsorbe sobre estas. Por lo tanto la proporción de colector adsorbido sobre las partículas minerales de interés es despreciable comparado con la cantidad de mineral presente en la pulpa a diferencia con las cantidades de colector estequiométricas que comúnmente se requieren en flotación iónica ^[22].

Por otro lado es importante reconocer la diferencia entre colector partículas suspendidas o iones metálicos, para el caso de las partículas las burbujas formadas deben ser de tamaño suficiente tal que la densidad media de la burbuja con las partículas adheridas sea menor que la densidad de la pulpa, por lo que es ventajoso tener burbujas pequeñas ya que estas dan un área superficial más grande para una cierta velocidad superficial de gas, sin embargo burbujas muy pequeñas tiene como resultado una espuma más húmeda disminuyendo el grado de concentrado.

Para el caso de flotación de iones metálicos, si se cuenta con un área superficial de burbujas grandes se tiende a mejorar la colección de iones, debido a que la especie extractable se encuentra en fase acuosa y una mayor área superficial del dispositivo de flotación cubierta por burbujas, tiende a aumentar la eficiencia del proceso [22].

II.5. Flotación iónica

Recientemente se ha descrito en la literatura una tecnología relativamente novedosa para la recuperación y eliminación de iones de soluciones acuosas diluidas “La Flotación Iónica” introducida por Sebba (1959 -1962) [23]; en este proceso se agrega a la solución a tratar un reactivo iónico de superficie activa (colector) que se adsorbe a la interfase gas – líquido [22]. Por ejemplo, los iones de carga opuesta (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ etc...) deben ser co-adsorbidos por neutralidad de la carga, siempre y cuando el reactivo colector interactúe más fuertemente con los iones de interés de superficie no activa (coligante), que con los iones, con los cuales estaba originalmente asociado (K^+ , H^+ , Na^+) el coligante será adsorbido preferentemente ya sea eléctricamente o químicamente [22].

Si se provee un área interfacial gas – líquido suficientemente grande dada por una dispersión de gas a través de la solución, el coligante puede ser concentrado y removido junto con moléculas de colector en la fase espuma [23,25]. El uso de apropiados surfactantes o ya sea el propio colector prevendrán la ruptura de las burbujas y promoverán la formación de una cama de espuma estable.

La flotación iónica original como se definió arriba, es donde pares de iones o complejos solubles son adsorbidos a la interfase gas – líquido, la separación por flotación con espuma también incluye la flotación de precipitados en la cual el colector u otras especies complejadoras dan como resultado la precipitación de finas partículas conteniendo el ión de interés y entonces flotadas (flotación de iones precipitados), lo cual difiere con la definición de flotación iónica.

Se ha estudiado la flotación de iones precipitados de cromo hexavalente con bromuro octadeciltrimetilamonio ODTA-Br, para posteriormente en base a las mejores condiciones de precipitación realizar la flotación del complejo precipitado cromo VI ^[26]. En un segundo caso se hace referencia a flotación iónica cuando realmente se llevó a cabo flotación de precipitados, la metodología experimental fue similar al primer caso pero complejando iones cobre y zinc con un colector SCX1 (aldrich 99%), con la subsecuente separación de los precipitados mediante flotación en columna ^[27].

Los resultados obtenidos de los estudios de precipitación indican que la concentración de cobre en el efluente puede ser reducido en su totalidad, mientras que la concentración de zinc es reducida en un 80%. Los resultados de los estudios de flotación indican que es posible obtener una eficiencia del orden del 95% en la remoción del precipitado ^[27].

Se han identificado técnicas de flotación iónica exitosas para separar muchos de los elementos metálicos en la tabla periódica de soluciones acuosas ^[28]. Más recientemente ha habido interés de usar flotación iónica para recuperar metales preciosos de licores de lixiviación ^[13], además de remover contaminantes traza de grandes volúmenes de efluentes y otras soluciones de desecho ^[29].

Una revisión sobre los estudios de flotación iónica y su potencial en operaciones hidrometalúrgicas ha resaltado la potencialidad de esta técnica en estos procesos en comparación de otros tradicionales como la precipitación, extracción con solventes etc.^[22], también se han llevado a cabo estudios termodinámicos sobre los fenómenos de adsorción

en flotación iónica encontrando que la densidad de adsorción se lleva a cabo de algunos segundos a varios minutos dependiendo del tipo de colector, donde la densidad de adsorción es proporcional a la concentración de ión metálico en la solución, para estos experimentos se usaron colectores de elevado peso molecular (dodecilsulfato, tetradecilsulfato, y hexadecilsulfato de sodio) de largas cadenas hidrocarbonadas teniendo como inconveniente la baja solubilidad en medios acuosos, siendo este un problema importante; además estos colectores son tóxicos, contaminantes y deterioran el ecosistema, se estudió la cinética de recuperación encontrando que para lograr el 100 % de separación se necesitan alrededor de trescientos minutos^[22,30,31], indicando que el sistema sigue un control totalmente químico.

Sin desmeritar la importancia termodinámica registrada en estos estudios, los autores no presentan el efecto hidrodinámico de la dispersión de gas en el sistema y en la recuperación del ión de interés.

Se han estudiado otros procesos relacionados con la separación de metales pesados usando técnicas combinadas de flotación y biosorción, donde la biomasa muerta de levadura *Saccharomyces* es adecuada como bioadsorbente de iones metálicos (Cu, Zn, Ni)^[32]. Desarrollando la flotación sin colector y con colector, se encontró que la separación de Cu se acerca al 100 % a pH mayor de 6, el níquel se recupera eficientemente (arriba del 80 %) a pH arriba de 8.5, y la recuperación de Zn es mayor a 80 % cuando el pH esta por encima de 8. Por debajo de estos valores de pH las recuperaciones son bajas para el níquel y zinc (alrededor de 20 %) no así para el cobre que varía de 20 a 90 %. En lo que respecta a la flotación con colector la adición de dodecilamina aumenta la recuperación del metal, sin embargo se mantiene el patrón de comportamiento con respecto al pH. La desorción del metal de la biomasa se realiza mediante el lavado con ácido clorhídrico diluido^[32].

También se llevó a cabo la separación por flotación, de iones níquel complejados con Dietilentriamina (DETA $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), sin y usando amil xantato de potasio como colector, encontrando patrones claros de comportamiento en el sistema usando colector en referencia, a la recuperación versus los parámetros de la dispersión de

gas logrando recuperaciones de 80 %, en contraste con las pruebas sin usar reactivo colector donde no se detectó un patrón claro de comportamiento ^[33].

II.6. Variables en el proceso de flotación en columna

II.6.1. Velocidad superficial de gas

Comúnmente un método útil para definir la velocidad de gas, es la velocidad superficial J_g (cm/s) y esta dada por el flujo volumétrico de gas en cm^3/s dividido por el área de sección transversal de la celda en cm^2 . Dando unidades de cm/s ecuación (3), es preferido el hecho de usar velocidad superficial porque sirve como parámetro de comparación para equipos de diferente tamaño y geometría ^[11,20, 21].

$$J_g = \frac{Q_g(\text{cm}^3/\text{s})}{A_c(\text{cm}^2)} = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (3)$$

En muchos de los casos el J_g es usado para describir el régimen de flujo de burbujas de columnas de flotación ^[11,20]. Donde el gas retenido tiene una variación casi lineal con J_g (valores óptimos de J_g), figura II.4. La sección lineal es caracterizada por una distribución homogénea de flujo de burbujas de tamaño uniforme ascendiendo a velocidad bastante uniforme. Y esto es llamado el flujo de burbujas estables, arriba de cierto valor de J_g , comienza la transición de flujo de burbujas estables a flujo turbulento donde el gas retenido decrece por la presencia de burbujas de mayor tamaño, que ascienden rápidamente desplazando líquido y pequeñas burbujas hacia abajo de la columna, el flujo deseable en sistemas de dispersión es el flujo estable de burbujas ^[11].

La transición del flujo de burbujas estables puede usarse como un indicativo del $J_{g_{\max}}$ en una columna de flotación ^[34]. Se ha descrito a la velocidad superficial de gas J_g (cm/s) como un parámetro clave para el diseño y escalamiento de columnas industriales ^[34,35].

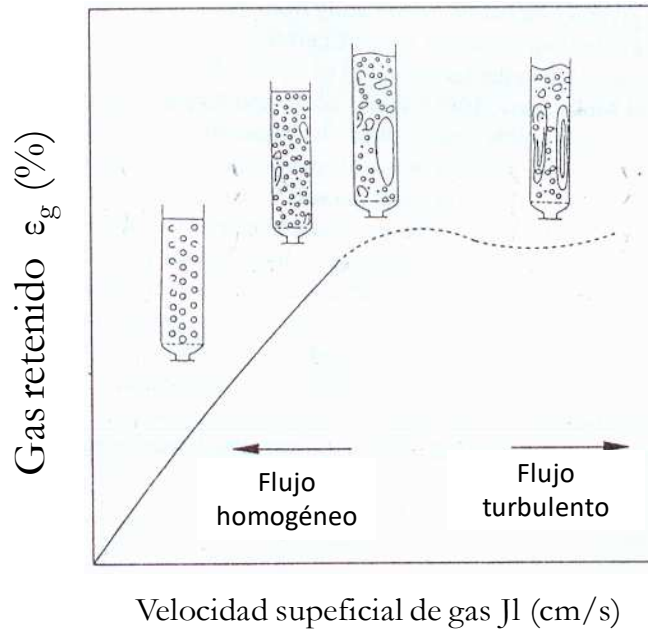


Figura II.4. Relación general entre el Gas Retenido vs. Velocidad superficial de gas ^[11].

II.6.2. Velocidad superficial de líquido

En sistemas de dispersión en columna existen cuatro corrientes: Alimentación, colas (descarga), concentrado y de lavado (bias). Cada una de las corrientes es expresada como velocidades superficiales de líquido y se obtienen del flujo volumétrico de líquido en cm^3/s dividido por el área de sección transversal de la celda en cm^2 . Dando unidades de cm/s ^[11,20], ecuación (4).

Es importante controlar los flujos de alimentación y colas, para definir los parámetros; de tiempo de residencia del sistema de flotación, nivel de interfase (dispersión - espuma) y a su vez la rapidez con la cual el sistema alcanza los fines deseados en términos de separación ^[35].

$$Jl = \frac{Ql(\text{cm}^3/\text{s})}{Ac(\text{cm}^2)} = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (4)$$

Se ha explorado el efecto de incrementar la velocidad de líquido en contracorriente, en una serie de valores constantes de velocidad superficial de gas, los resultados encontrados se presentan en la figura II.5.

Donde con el incremento de J_l para cierto valor de J_g el gas retenido ϵ_g incrementa. Esto era esperado, ya que es disminuida la velocidad de ascenso de las burbujas (relativo al observador estacionario) por el efecto en contracorriente mayor de J_l ^[11].

Aunque en realidad lo encontrado por los citados autores es un efecto aparente que depende de la técnica experimental usada, otros autores han observado un comportamiento opuesto ^[36]. Para esta serie de pruebas, el incremento de J_l disminuyó el máximo J_g tolerable en operaciones en régimen de flujo de burbujas estables ^[11].

Además el J_g máximo está dado por el volumen disponible de la columna en relación con el volumen (correspondiente al tamaño de las burbujas) antes de que ocurra coalescencia y disminuye el gas retenido ^[35].

II.6.3. Altura de la zona de colección

La zona de colección es la región donde ocurre la colisión entre burbuja y la especie interés a separar, llevando a cabo el proceso de colección, formándose una nube de agregados burbuja partícula, esta región está comprendida desde el punto de inyección del gas hasta el nivel de la interfase espuma - pulpa; en columnas de flotación esta zona se caracteriza por presentar una cinética de flotación de primer orden, una dispersión axial, así como la máxima capacidad de carga ^[35].

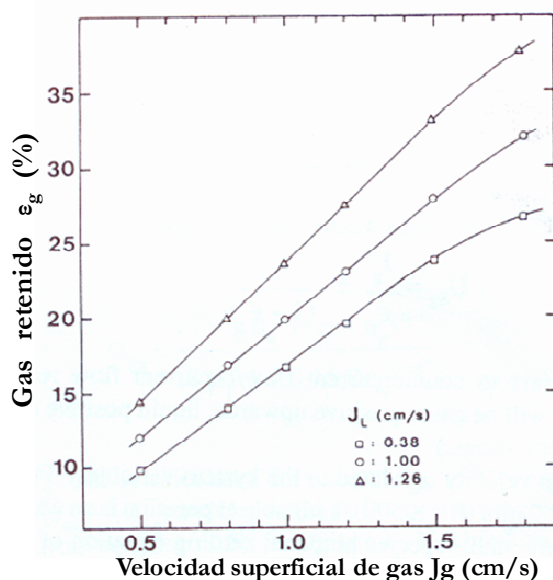


Figura II.5. Velocidad superficial de gas Vs. gas retenido, efecto de la velocidad de líquido en contracorriente con las burbujas. 15 PPM Dowfroth 250C [11]

II.6.4. Patrón de mezclado

Normalmente el grado de turbulencia en sistemas de dispersión gas - líquido refleja el grado de mezclado y circulación en la zona de colección, debiendo mantener estos efectos en un mínimo para asegurar un tiempo de residencia relativamente bajo de los agregados especie -burbuja en la zona de colección, realizando el proceso de colección con mayor eficacia; para estimar el tiempo de residencia es necesario conocer el patrón de mezclado del equipo de flotación [11,35].

En la industria el grado de turbulencia en procesos de dispersión de gas se determina mediante el análisis visual del comportamiento de la superficie de la espuma; esta debe derramarse suavemente por el rebosadero. El bamboleo de la superficie de la espuma en celdas de flotación mecánica y la proyección de líquido en la superficie causada por grandes burbujas de gas, es indicativo de un mezclado y turbulencia excesivos, así también estos son función de los valores de gas retenido los cuales tienden a disminuir

debido principalmente a la coalescencia de burbujas. El grado de turbulencia y mezclado en una columna de flotación se ve reflejado por el efecto de “ebullición” ^[35].

Los orígenes del mezclado y circulación en exceso dentro del dispositivo de flotación pueden ser debido a una inyección excesiva del gas, bien sea a la posición del sistema de dispersión de gas o a su falla, produciendo una distribución no homogénea de gas provocando variación en la distribución del tamaño de burbuja, creando corrientes de mezclado (estas son el resultado de la creación de zonas de densidad aparente diferentes), circulación de gas y líquido y grandes turbulencias ^[35].

Las condiciones de mezclado deben conocerse o al menos estimarse para el diseño y escalamiento del equipo de flotación, los modelos de mezclado que se presentan en la literatura son para una cinética de primer orden, por un lado está el flujo tipo pistón o tapón, donde el tiempo de residencia de todos los elementos en el continuo es el mismo. Este tipo de mezclado en un dispositivo de flotación significa que hay gradientes de concentración del mineral flotable a lo largo del eje del equipo ^[11].

Otra característica importante es que el tiempo de residencia de todos los elementos es el mismo en todo el dispositivo de flotación, no puede ocurrir mezclado en dirección del flujo de burbujas, pero si se presenta mezclado lateral. El flujo tipo pistón es equivalente al sistema de procesamiento batch ^[37].

El modelo opuesto de mezclado, es el reactor de mezclado perfecto, donde hay una distribución del tiempo de residencia (DTR) y donde la concentración es la misma en todo el reactor ^[11].

Una vez que el trazador es introducido, inmediatamente es disipado a través de todo el volumen del equipo, de las curvas de DTR puede verse que una cantidad pequeña sale instantáneamente mientras que otra nunca sale, así que hay una DTR de cero a infinito. La

distribución de tiempo de residencia de ambos modelos de flujo se presenta en la figura II.6. [37].

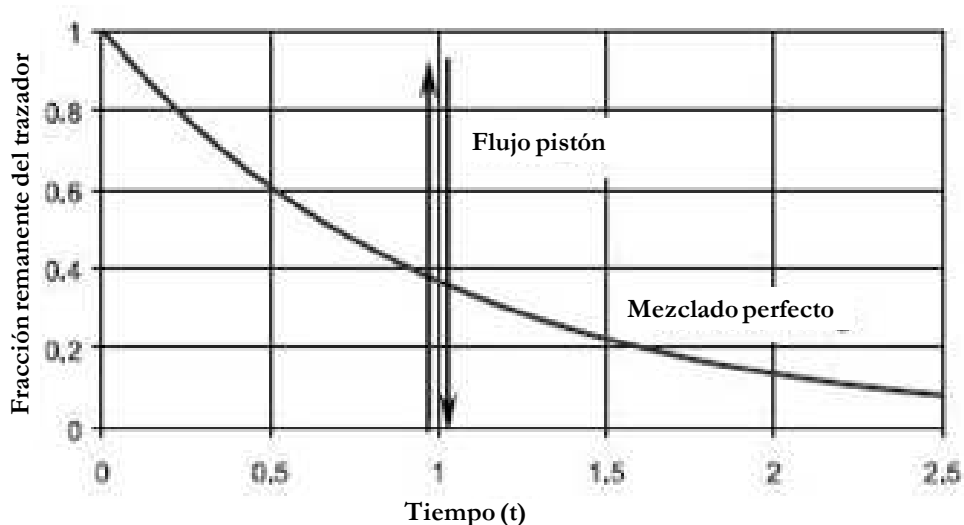


Figura II.6. Distribución del tiempo de residencia. Flujo tipo pistón y un mezclador perfecto.

Para el transporte flujo tipo pistón con una velocidad de reacción de primer orden la constante cinética k , está en función del tiempo de retención y la recuperación, dada por la ecuación (5) [11].

$$R = 1 - \exp(-k\tau)$$

(5)

Para un reactor de mezclado perfecto con un tiempo de residencia τ , la constante cinética se da por la ecuación (6). El mezclado tiene un efecto nocivo en la recuperación [11].

$$R = 1 - (1 + k\tau)^{-1} \tag{6}$$

II.6.5. Tiempo de residencia

La flotación, es un proceso dinámico y la eficiencia está relacionada directamente con el tiempo que pasa el material en el equipo. Para analizar completamente este proceso, tiene que conocerse la distribución del tiempo que le toma al material proceder de la entrada a la salida ^[37].

El tiempo de residencia en la zona de colección, es un parámetro que representa de manera relativa una aproximación al periodo de permanencia del continuo en la zona de colección.

Este tiempo de residencia aparente, esta dado por tres factores: la posición del nivel de la espuma, el volumen de la zona de colección, la fracción de gas retenido (y del continuo) en la zona de colección y la velocidad superficial de líquido, ecuación (7) ^[20,35].

$$\tau = \frac{V_{zc}}{(1 - \epsilon_g) * Ql} = \frac{h_{zc} - h_{ce}}{(1 - \epsilon_g) * Jl} \quad (7)$$

Donde V_{zc} es el volumen de la zona de colección (cm^3), ϵ_g es la fracción de gas retenido. $(1 - \epsilon_g)$ es la fracción de líquido retenido y Ql es el flujo volumétrico de líquido cm^3/s . Dando unidades de “s” comúnmente expresada como minutos.

Igualmente el tiempo de residencia aparente, también puede expresarse por la segunda expresión en la ecuación (7). Donde h_{zc} es la altura de la zona de colección en cm. h_{ce} es la altura de la cama de espuma en cm., ϵ_g es la Fracción de gas retenido, $(1 - \epsilon_g)$ es la fracción de líquido retenido y Jl la Velocidad superficial de líquido (cm/s). La diferencia entre ambas relaciones, radica en el hecho que la primera maneja unidades en tres coordenadas y la segunda en dos, dando un mejor acercamiento la primera ecuación ^[35], la cual será usada para el cálculo del tiempo de residencia en este trabajo de investigación.

II.6.6. Recuperación

Es evidente que la flotación por espuma es un método físico-químico de concentración de especies finamente diseminadas en la solución. El proceso involucra un tratamiento químico para crear las condiciones favorables para la unión de las especies de interés a las burbujas de aire. Estas transportan a la especie a la superficie del líquido, formando una espuma estable la cual derrama y posteriormente la especie deseada se concentra, mientras las no deseadas permanecen sumergidas en la solución y son descargadas por la corriente de colas.

La eficiencia con la cual se lleva a cabo la separación, es a menudo referida como el porcentaje de recuperación y está en función de un amplio grupo de parámetros de operación, condiciones químicas e hidrodinámicas del sistema.

La recuperación se estima a partir de la toma de muestras en las corrientes de concentrado, colas y alimentación en ese orden estricto y el análisis químico de la especie deseada ya sea por métodos analíticos (análisis químicos por gravimetría) o instrumentales (espectroscopia de absorción atómica) en ocasiones expresada en unidades de masa por unidad de tiempo, llevando a cabo un balance másico del sistema.

La recuperación se expresa a partir de un balance de masa como:

$$\%R = \frac{FM_C}{FM_C + FM_T} * 100 \quad (8)$$

o

$$\%R = \frac{FM_C}{FM_A} * 100 \quad (9)$$

Donde FM_C es el flujo másico en el concentrado, expresado como grs. de especie colectada/ min., FM_T es el flujo másico de colas y FM_A es el flujo másico en la alimentación. Por balance de masa $FM_A = FM_C + FM_T$.

Por lo tanto durante la colecta de muestras es necesario tomar el tiempo de muestreo, pesar la cantidad tomada de muestra y llevar a cabo el análisis químico.

II.6.7. La constante cinética de flotación

Se considera que el proceso de colección de especies en un equipo de flotación sigue una cinética de primer orden, con una constante de velocidad de colección K_C . La recuperación de un componente sigue un proceso de primer orden y depende de tres parámetros: la constante de velocidad, el tiempo de residencia medio, y los parámetros de mezclado, por lo cual las condiciones de mezclado deben conocerse (tipo de patrón de flujo, modelo tipo pistón o modelo de mezclado perfecto) ^[35].

Así la constante de velocidad de flotación esta relacionada con J_g y Db , por lo cual la condición necesaria para mantener la constante cinética en el escalamiento es que el mismo diámetro de burbuja sea logrado a la misma velocidad superficial de gas de los experimentos en laboratorio. Por lo cual, la constante cinética de flotación es independiente del diámetro y tamaño del equipo de flotación empleado ^[38].

De las relaciones presentadas en la literatura^[11], citadas en las ecuaciones (5) y (6) para un modelo tipo pistón y un reactor tipo mezclado perfecto respectivamente, puede derivarse la constante cinética de flotación, conociendo la recuperación del componente deseado y el tiempo aparente de residencia.

Por ejemplo, para un reactor de mezclado tipo pistón la relación es $R = 1 - \exp(-\kappa t)$ la constante cinética de flotación se obtiene de:

$$k = \frac{R}{(1-R)} * t \quad (10)$$

Donde k es la constante cinética de flotación, t el tiempo de permanencia aparente y R la recuperación de la especie (fracción).

II.7 Características de la dispersión

II.7.1 Fracción de gas retenido ϵ_g (%)

Cuando el gas se introduce en un equipo de flotación, el líquido contenido es desplazado, la fracción volumétrica desplazada se llama gas retenido ϵ_g , expresado comúnmente como porcentaje en volumen. Los valores característicos de gas retenido en sistemas de dispersión son de alrededor de 10 – 25 %, el complemento $(1 - \epsilon_g)$ es el líquido retenido^[11].

El gas retenido puede estimarse por varios métodos figura II.7. Donde A) estima el total del gas retenido en un recipiente (gas retenido global). Mientras los métodos B) y C) estiman el gas retenido en una sección del reactor (gas retenido local). En el método B) La sección dada es definida por la distancia entre las dos tomas de presión. El Método C) es definido por la trayectoria de la señal entre los sensores. Los métodos B) y C) pueden usarse para medir la variación axial del gas retenido.

El Método B) examinado por presión, es el método más simple; El método A) es impráctico con espuma y el método C) necesita calibración, normalmente en contra del gas retenido determinado por métodos de presión.

Teoría de la determinación del método B). Para hacer tratable el procedimiento, se supone que el componente dinámico de la presión es despreciable y que las burbujas están ligeramente cargadas, y consecuentemente, la densidad de agregado burbuja partícula es despreciable. En la figura II.8., la presión atmosférica en PA, PB, PA', PB' está dada por [11,20].

$$P_A = P_A' \quad ; \quad P_B = P_B' \tag{11}$$

Donde

$$P_A = g \rho_{sl} h_l (1 - \epsilon g) \tag{12}$$

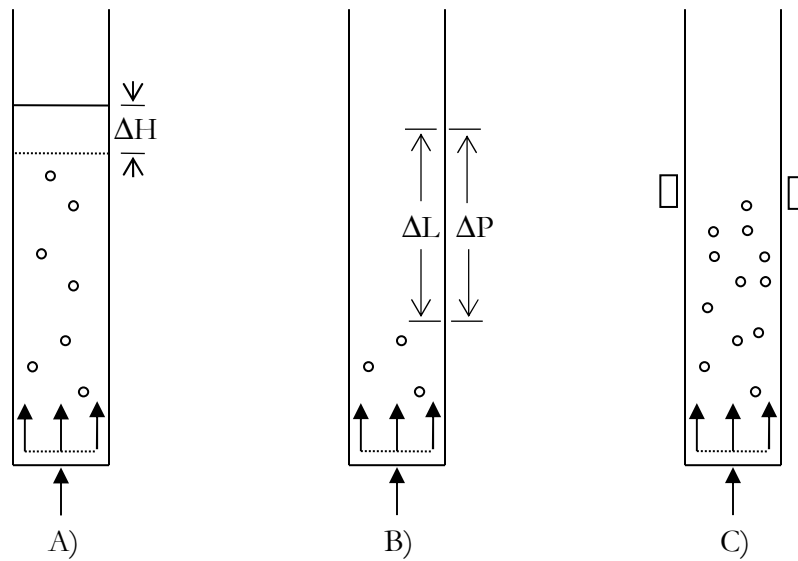


Figura II.7. Métodos de estimación de gas retenido [11].

$$PB = g \rho_{sl} h3 (1- \epsilon_g) \quad (13)$$

$$PA' = g \rho_w h2 \quad (14)$$

$$PB' = g \rho_w h4 \quad (15)$$

Lo que resulta en un balance de fuerzas;

$$PB - PA = PB' - PA' \quad (16)$$

Arreglando términos queda:

$$[g \rho_{sl} h3(1- \epsilon_g)] - [g \rho_{sl} h1(1- \epsilon_g)] = (g \rho_w h4) - (g \rho_w h2) \quad (17)$$

Factorizando:

$$g \rho_{sl} (h3- h1) (1- \epsilon_g) = g \rho_w (h4 - h2) \quad (18)$$

Acomodando términos:

$$1 - \epsilon_g = \frac{g \rho_w (h4 - h2)}{g \rho_{sl} (h3 - h1)} \quad (19)$$

Eliminando términos semejantes, el gas retenido queda considerando así, que se opera en condiciones de solo líquido y la densidad de la pulpa ρ_{sl} se considera cero.

$$\epsilon_g = 1 - \left[\frac{\rho_w}{\rho_{sl}} \frac{\Delta P}{\rho_{sl} \Delta H} \right] \quad (20)$$

Por lo cual el gas retenido en su forma más sencilla (en caso de que solo se use agua – aire) queda como:

$$\epsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\Delta H} \quad (21)$$

Donde ΔP corresponde a la diferencia de presión (en cm de columna de agua), dividido por la altura entre las dos tomas de presión ΔH .

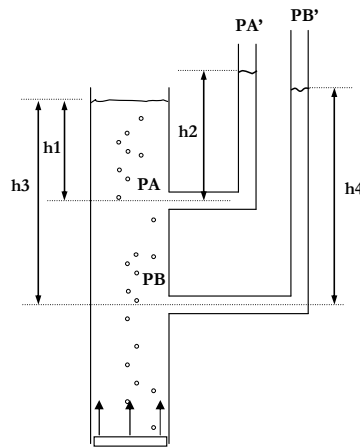


Figura II.8. Medición de gas retenido por el método de diferencia de presión [20].

Este método de estimación de gas retenido es comúnmente empleado en aplicaciones industriales, la importancia de conocer el ϵ_g del sistema radica en el hecho, que es un parámetro de control primario en sistemas de dispersión de gas [39]. Se estableció que el gas retenido está en función de un amplio grupo de variables presentes en flotación: químicas, operacionales y mecánicas [40].

El gas retenido está relacionado con el tamaño de burbuja en función del tipo de dispersor del gas, característica y concentración del espumante, velocidad superficial de gas y el modelo de mezclado en la zona de colección [35].

Además el ϵ_g define la densidad del flujo de burbujas (S_b , cm/s/cm). Por lo cual el conocimiento del gas retenido es una herramienta importante en el diagnóstico y control de operación de un sistema de dispersión de gas [35].

Una fuente común de error de la estimación del gas retenido en sistemas de dispersión en equipos de flotación es relacionado con el hecho que el gas retenido estimado es un valor promedio del total de volumen contenido entre las dos tomas de presión.

II.7.2 Diámetro de burbuja D_b (mm)

En procesos de flotación, el tamaño de burbuja juega un papel crítico ya que con la disminución del tamaño de burbuja, es mayor la probabilidad de colisión burbuja - especie y por lo tanto mayor colección, la disminución de tamaño de burbuja generalmente se logra mediante la adición de agentes espumantes a la solución disminuyendo la tensión superficial y por ende la resistencia a la formación de burbujas en el dispersor de gas ^[41-46].

Las burbujas de diámetro más pequeño tienen velocidades de ascenso menores comparadas con las de las burbujas de mayor tamaño, por lo cual el incremento en el tamaño de burbuja reduciría el tiempo de residencia de las burbujas en el equipo de flotación, produciendo valores menores de gas retenido en el sistema ^[39].

Por lo cual el comportamiento hidrodinámico se ve alterado por el tamaño de burbuja en la dispersión de gas – líquido por efecto del mezclado. Las diferencias en los tamaños de burbujas pueden ser producidas por la coalescencia de burbujas en el sistema debido a las corrientes de circulación y mezclado^[39], en presencia de un flujo de burbujas estable y homogéneo el mezclado se vería anulado o por lo menos disminuido^[11].

Se ha encontrado que la intensidad de mezclado en columnas de flotación es determinada por las características de las burbujas, por lo que la distribución del tamaño de burbuja en el equipo de flotación incrementa las corrientes de circulación y mezclado ^[34].

Se ha observado que la presencia de espumante es el principal factor que gobierna el diámetro de burbuja, en donde este es de mayor interés para ingenieros, que el gas retenido. En estos estudios se usaron diferentes dispersores de gas (de cerámico, de hule y de tela filtro) concluyendo que el tamaño de burbuja normalmente es veinte veces el tamaño de poro ^[38].

Se demostró que en la colección de partículas finas, la generación de burbujas muy pequeñas de diámetros menores a 0.08 cm no siempre producen altas constantes de velocidad en la operación de columnas convencionales ^[44-46]. Así también el tamaño de las burbujas determinará los patrones de circulación y mezclado de la dispersión, conjuntamente con la velocidad superficial de gas la fracción volumétrica de gas retenido en la dispersión gas – líquido ^[35].

Debido a que el proceso de colección de especies por las burbujas de gas y la formación de agregados especie – burbuja, son fenómenos interfaciales, la superficie de burbuja generada en el sistema de flotación por unidad de gas alimentado al sistema, determinará la probabilidad de coleccionar especies hidrofóbicas; y su efecto en la cinética del proceso de separación será determinante ^[35].

Por tal razón, es necesario conocer o al menos aproximar, el tamaño promedio de las burbujas en la nube de burbujas en procesos de flotación por espuma. El diámetro de burbuja está en función de los valores tales como: gas retenido, velocidad superficial de gas y líquido, viscosidad y densidad del continuo.

Se describe en la literatura un método de cálculo indirecto del tamaño promedio de burbuja de datos de gas retenido y velocidades de fase. Usando una aproximación con el análisis de arrastre (Drift Flux), se determina la velocidad terminal de ascenso de la burbuja donde el Db puede calcularse usando una serie de correlaciones.

El método es aplicable a sistemas pulpa –gas ^[41-46]. Los datos experimentales encontrados muestran que existe una relación muy estrecha entre las mediciones del Db con el análisis de arrastre y técnicas fotográficas en sistemas de dispersión gas – líquido ^[41-46].

Las técnicas fotográficas han sido los acercamientos más comunes para medir el Db, sin embargo, generalmente son tediosas para grandes valores de gas retenido y requieren equipo sofisticado ^[41-46]. El método descrito en la literatura, no requiere equipo especial, empleando solamente mediciones de gas retenido, velocidades de líquido y gravedad

específica ^[41-46]. El concepto de análisis de arrastre fue primeramente introducido para relacionar velocidades de flujo de fase, gas retenido y propiedades físicas ^[41].

Del análisis de arrastre se estima la velocidad terminal de deslizamiento de las burbujas mediante la relación para sistemas de dos fases. La principal expresión del análisis de arrastre es la siguiente ecuación que involucra velocidades relativas de fase:

$$U_t = \frac{J_g}{\epsilon_g (1 - \epsilon_g)^m} - \frac{J_g - J_l}{(1 - \epsilon_g)^m} \quad (22)$$

De observaciones experimentales se ha determinado que **m** es cercano a 3 en todos los casos. Por lo cual el análisis de arrastre puede resolverse interactivamente por el siguiente procedimiento ^[41,46].

- 1) Estimar un valor de *m* en 3
- 2) Calcular la velocidad terminal de una burbuja ecuación (22).
- 3) calcular numero de Reynols (Re_s) de la nube de burbujas y el diámetro de burbuja (D_b) con las expresiones siguientes, el cálculo se llevó a cabo primeramente estimando un valor de (D_b)

$$U_s = \frac{J_g}{\epsilon_g} \pm \frac{J_l}{(1 - \epsilon_g)} \quad (23)$$

$$Re_s = \frac{D_b * U_s * \rho l * (1 - \epsilon_g)}{\mu l} \quad (24)$$

El diámetro de burbuja se aproxima con la relación:

$$D_b = \left(\frac{18 * \mu l * U_t}{g * \Delta \rho} (1 + 0.15 Re_s)^{0.687} \right)^{0.5} \quad (25)$$

donde $\rho l = 1 \text{ gr/cm}^3$; $\mu l = 0.01 \text{ gr/cm} \cdot \text{s}$; $g = 981.6 \text{ cm/s}^2$

Una vez obtenido el diámetro de burbuja (D_b) este valor es sustituido por el valor estimado en el cálculo del número de Reynolds (Re_s), y es sustituido hasta que se iguala con el estimado. Ya igualado se procede a calcular el valor de m con la siguiente expresión:

$$m = \left(4.45 + 18 * \frac{D_b}{D_c} \right) (Re_b)^{-0.1} \quad 1 < Re_s < 200 \quad (26)$$

donde

$$Re_b = \frac{D_b * U_t * \rho l}{\mu l} \quad (27)$$

Este valor obtenido de m se sustituye en el cálculo de U_t donde se estimó en un valor de 3. Una vez sustituido este valor se procede nuevamente a ajustar el valor de D_b calculado, interactivamente con el valor de m , así hasta igualar el valor estimado con el calculado.

II.7.3. Flujo de área superficial de burbujas S_b (s^{-1})

El flujo de área superficial de burbujas con unidades de tiempo⁻¹ es definido como la superficie específica de burbujas que fluyen por unidad de tiempo a través de una superficie unitaria normal a su dirección de flujo, la última se puede considerar como la sección transversal del equipo de flotación empleado: cm^2 de superficie de burbuja/ s/cm^2 de superficie de sección transversal unitaria [11, 23, 33, 35, 39]. El término S_b se representa gráficamente en la figura II.9.

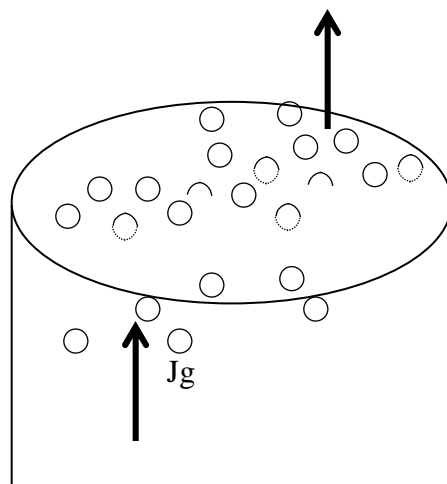


Figura II.9. Representación esquemática del termino flujo de superficie de burbujas por unidad de tiempo por unidad de área de sección transversal.

Este parámetro ($S_b \text{ s}^{-1}$) reúne las características químicas del sistema (dadas por el D_b), hidrodinámicas (al considerar la fracción de gas y las condiciones de régimen de flujo del sistema y las características de generación de burbuja) y de máquina del sistema de flotación (la cual depende de la velocidad superficial de gas) ^[39].

Por lo que el término densidad de flujo de superficie de burbuja ($S_b \text{ s}^{-1}$) relaciona mejor al desarrollo operacional y funcionamiento, que el tamaño de burbuja, fracción de gas retenido o la velocidad superficial de gas ^[39].

S_b es una medida propia de las condiciones hidrodinámicas en un proceso de flotación. Y se ha encontrado en celdas de flotación mecánica, que el flujo de superficie de burbujas tiene fuerte correlación con la constante cinética de flotación k . También se ha presentado que existe una relación clara entre S_b y k en columnas de flotación ^[47,48].

S_b se puede derivar por las definiciones arriba mencionadas y se ha empleado el término de densidad de flujo de superficies de burbuja relacionado con la recuperación,

donde se concluye que con el incremento en el S_b (s^{-1}) la recuperación de la especie se ve favorecida, incrementando además la fracción de gas retenido en el sistema ^[11, 35, 39].

De la definición anterior se tiene que S_b está dada por:

$$S_b = n * \frac{S}{A} \quad (28)$$

Donde n es el número de burbujas de superficie S

$$S = \pi * d_b^2 \quad (29)$$

$$n = \frac{6Qg}{\pi(db)^3} \quad (30)$$

Donde n es el número de burbujas (la cual se obtiene del volumen contenido en una esfera simulando la burbuja de gas dada por $V = \pi d^3/6$), S es la superficie de burbuja y A es el área de sección transversal unitaria en dirección normal al flujo de burbujas.

Sustituyendo ambas formulas

$$S_b = \frac{6Qg}{\pi(db)^3} * \frac{\pi(db)^2}{A} \quad (31)$$

Reduciendo términos queda:

$$S_b = \frac{6Qg}{Db * A} \quad (32)$$

Por definición se tiene que $J_g = Qg/A$ por lo que S_b queda como

$$S_b = \frac{6J_g}{Db} \quad (33)$$

II.8. Físico química de la flotación

II.8.1. Colectores en flotación

La primera patente relacionada al proceso de flotación de minerales fue realizada por Haynes en 1860. El reconoció la diferencia en mojabilidad de varios minerales por agua y aceites. Pero debido a la necesidad del tratamiento de minerales mas complejos, se desarrollaron combinaciones de reactivos mas selectivos y equipo de flotación más eficiente. La flotación moderna inició en 1923 cuando C.H. Keller descubrió el uso de xantatos como colectores ^[9]. Hasta la fecha la flotación se ha extendido hacia otras áreas de procesamiento tales como flotación iónica, separación de tinta, recuperación de suelos, grasas y aceites ^[20,35].

El mecanismo esencial del proceso de flotación, consiste en separar la especie químicamente modificada por el colector, siendo esta atraída por las burbujas de aire como un efecto de imán, así las especies de interés son transportadas a la superficie del equipo de flotación donde son removidas ^[9].

El colector, produce una película hidrofóbica sobre, por ejemplo la superficie mineral, empero en el caso de flotación iónica no se tiene superficie, en este caso el colector se atrae electrostáticamente o por enlaces de Vander Waals al coligante y el colector provee sitios hidrofóbicos para adherirse a la burbuja ^[9].

Muchos colectores usados actualmente son heteropolares, es decir contienen, un grupo polar (con carga) y uno no polar (sin carga). Cuando se unen a la partícula mineral o la especie a separar (acuosa), el grupo hidrogenocarbonato no polar de las moléculas de colector esta orientado hacia fuera de la superficie de la especie. De esto resulta la formación de una película hidrogenocarbonada hidrofóbica ^[49]. Existen colectores aniónicos y catiónicos, la diferencia estriba en que la terminación polar del primero es de carga negativa y del segundo positiva, como se muestra en la tabla II.1.

La acción del colector en flotación ha sido ampliamente investigada, más que cualquier otra fase del proceso. Como resultado permanecen pocas dudas hasta ahora, sin embargo, el mecanismo de unión del colector en la especie es aún sujeto a debate y controversia ^[9].

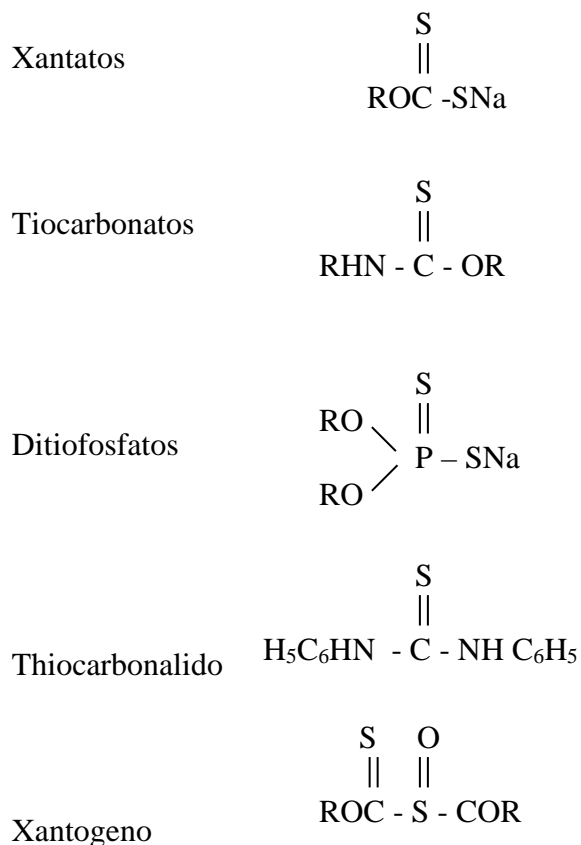
Se ha puesto en discusión las fuerzas de atracción entre la porción polar del colector y la superficie mineral. Las teorías propuestas incluyen la teoría de la solubilidad o química, y también varias teorías de adsorción involucrando el enlace del colector como un ión, una molécula, una monocapa y/o multicapa.

La teoría química o de solubilidad postula la formación de un compuesto organometálico sobre la superficie mineral. Se ha reconocido que cuando los sulfuros de plomo y cobre son separados de sulfuros de zinc por flotación con xantatos, se forman sobre la superficie del cobre y plomo xantatos de metal muy insolubles. La teoría de la solubilidad no es útil para todos los minerales ^[9].

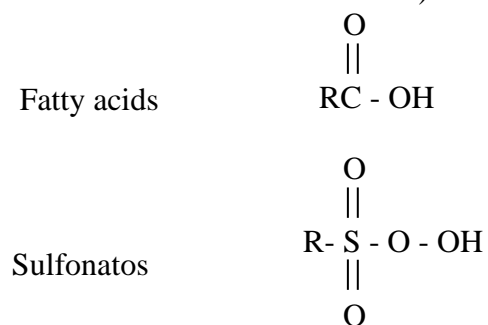
La figura II.10. Muestra la teoría del enlace del xantato, el bajo costo y alto poder de colección del xantato, hacen los reactivos más ampliamente utilizados en todos los minerales sulfurosos. Todos los Xantatos de metal alcalino, producen líquidos aceitosos como co-producto en la formación de sales de metales alcalinos ^[9].

Tabla II.1. Clasificación de colectores en flotación [9].

Colectores a) Aniónicos para minerales sulfurosos.



Colectores b) Aniónicos para minerales no sulfurosos.



El nombre de xantato proviene del griego “xantos” que significa amarillo y se refiere más al color de la sal que a las sales del metal alcali, Zeise en 1822 los descubrió pero no fue sino hasta 1900 que los xantatos encontraron aplicación en la industria del plástico, goma usando xantato en el curado y vulcanización de goma y caucho, mas tarde estos encontraron aplicación en la manufactura de textiles sintéticos y como fungicidas. En 1923 Cornelius Keller descubrió que debía tener una aplicación más amplia, en 1925 se empezó usar a los xantatos como colectores de flotación [9].

Los xantatos son derivados del ácido carbónico, en el cual dos grupos de oxígeno son reemplazados por azufre y un hidrógeno por un grupo alquil. El nombre del xantato depende del alcohol y el metal de hidróxido alcalino empleados. Por ejemplo en el xantato amílico de potasio se utilizan alcohol amílico e hidróxido de potasio además del bisulfuro de carbono [49].

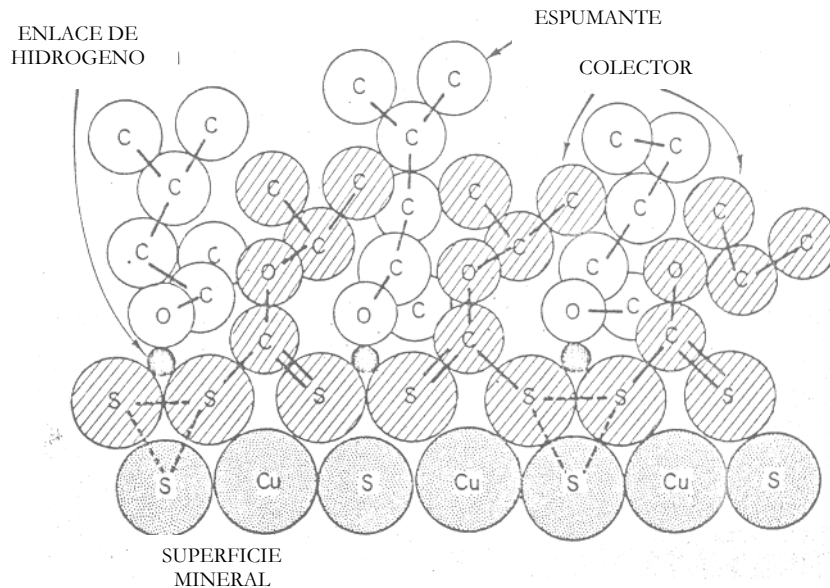
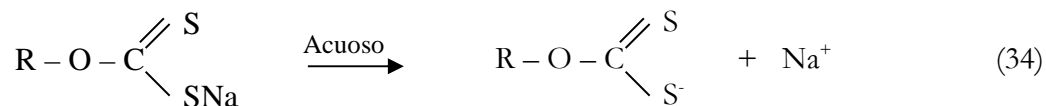


Figura II.10 esquematización de la teoría química.

Los xantatos son compuestos heteropolares que contienen un grupo funcional inorgánico (iónico) unido a una cadena de hidrocarburo (no iónico). En medio acuoso el

xantato se disocia en iones xantato e iones de metal alcalino que lo forma de la siguiente reacción:



En la descomposición del ión xantato hay seis reacciones, en soluciones acuosas que están relacionadas con la flotación de minerales: I hidrólisis del ión xantato, II descomposición del ácido xántico, III descomposición hidrolítica, IV oxidación a dixantogeno, VI oxidación a monotiocarbonato y VII oxidación a perxantato [49].

Las reacciones de hidrólisis (35) y descomposición del ácido xántico (36) son las principales reacciones de descomposición en soluciones ácidas, estudios realizados [49] han mostrado que aproximadamente el 50 % de la reacción de descomposición ocurre en una hora a pH cercano de 4.3.

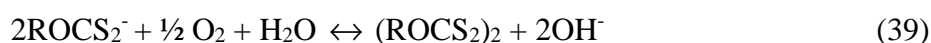


En soluciones altamente alcalinas $pH > 13$, la reacción de descomposición resulta de los productos finales: ión carbonato, bisulfuro de carbono, tritioarbonato y alcohol como se indica en la reacción (37). Donde el tritioarbonato CS_3^{2-} puede descomponerse a CS_2 y S^{2-} .



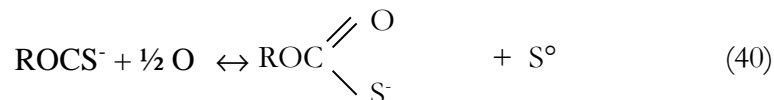
La oxidación a dixantogeno (reacción 38), es de las reacciones más importantes dentro del procesamiento de minerales, ocurren en el rango de pH entre 6 -12. Se ha demostrado que algún tipo de oxidación (causado por un agente oxidante del agua natural u

oxígeno del aire inyectado) es esencial antes que los xantatos puedan actuar como colector. Sea la oxidación del ión xantato a dixantogeno representada por la (reacción 38) o la oxidación del sulfuro, reacción (39), la que provee los productos hidrofóbicos metal – xantato. La oxidación a dixantogeno es fácilmente observada en soluciones concentradas de xantato, donde el dixantogeno insoluble se separa de la solución como una emulsión.

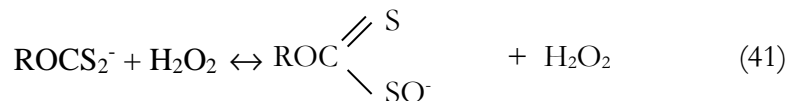


La oxidación de ión xantato se lleva a cabo por efecto de un gran número de agentes oxidantes en solución acuosa: yodo, cloro, hipoclorito de sodio, ácido nítrico.

La descomposición de ión xantato a monotiocarbonato reacción (40), ha mostrado que la reacción requiere la participación de superficies de sulfuro, si el oxígeno e iones xantato han sido adsorbidos sobre la superficie es posible la subsecuente formación del monotiocarbonato.



La reacción de oxidación de ión xantato a perxantato (41), se lleva a cabo bajo ciertas condiciones específicas de alcalinidad y niveles de oxidación como los que provee el peróxido de hidrógeno (H₂O₂).



II.8.2. Espumantes

Como fue citado, “los espumantes hacen crear más espuma, ellos juegan un papel clave junto con los colectores en la flotación.” El proceso de flotación consiste en la generación de una espuma capaz de levitar las especies a separar, adhiriendo estas a las burbujas de gas formando la espuma y controlando la velocidad de flotación de lo deseable a separar de lo no deseable, especies hidrofílicas ^[50,51].

Los surfactantes o espumantes son sustancias cuyas moléculas poseen un grupo polar y un grupo apolar (no polar). El primer grupo es generalmente un grupo funcional que contiene heteroátomos como H, O, N o P, el segundo, es una cadena hidrocarbonada alquilo o alquilo-arilo. La presencia de estos dos grupos le dan al surfactante un carácter anfífilo lo que significa que la molécula de espumante posee afinidad a la vez por las sustancias polares y las apolares ubicándose preferentemente en una superficie o interfase, figura II.11. Estos surfactantes se clasifican según su ionización y pueden ser aniónicos o catiónicos ^[52].

Nótese que las interacciones entre el grupo polar ionizado son 10 veces más grandes que la interacción con el grupo apolar, cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie se dice que se adsorbe.

La adsorción es un proceso espontáneo tal que ocurre cuando una sola afinidad esta satisfecha como en la adsorción gas - líquido en tal caso el efecto hidrófobo es la principal fuerza motriz ya que remueve el grupo polar del agua, el agua contiene iones H^+ e OH^- susceptibles a adsorberse dependiendo del pH; en consecuencia una superficie sólida mojada por agua posee una carga superficial no nula y esta adsorción es un fenómeno dinámico contrarrestado por la desorción ^[52].

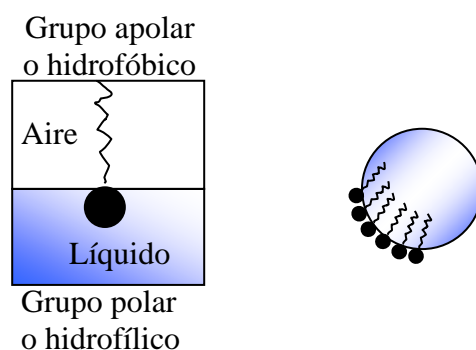


Figura II.11. Representación esquemática de la orientación de las moléculas de espumante en la interfase gas – líquido.

El equilibrio adsorción - desorción entre la interfase y la fase líquida, está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una energía menor. En consecuencia se llega muy rápidamente a la saturación de todo el espacio disponible a la interfase lo que resulta en lo que se llama una monocapa, en tal monocapa las moléculas de surfactante están arregladas en forma geométrica, típicamente una molécula de espumante ocupa de 30 a 50 Å² de área interfacial. Cuando se produce una monocapa ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una capa fina de material ^[52].

La distribución de las moléculas de espumante en la capa superficial da a esa zona la elasticidad requerida para permitir el ascenso de las burbujas a través de la capa de líquido y que salgan sin romperse. Si un compuesto espumante tiene limitada solubilidad en agua, tenderá a concentrarse como una película molecular en la superficie y no habrá suficientes moléculas dentro de la capa superficial para proveer la elasticidad deseada ^[50,51].

Por ejemplo una capa de surfactante aniónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa conteniendo iones metálicos está orientada con la cabeza (zona polar) hacia la carga positiva del ión por atracción electrostática, en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que cubre el ión metálico en el medio acuoso ^[52].

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto asociación, la formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse, cuando la concentración de espumante aumenta se produce rápidamente la saturación del área interfacial y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar, a partir de cierta concentración llamada concentración crítica micelar CCM. Entonces el surfactante tiende a producir estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas (o racimos), estas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte polar se sustraiga al ambiente acuoso ^[52].

Los surfactantes o agentes de superficie activa (que indica adsorción preferencial del compuesto en la interfase gas – líquido), poseen dos propiedades fundamentales, el fenómeno de adsorción y la capacidad de formar polímeros de agregación llamados micelas (formación micelar) ^[50,51]

El principal propósito del agente espumante es crear una espuma capaz de transportar o sostener las burbujas cargadas con la especie a separar hasta que ellas puedan ser removidas del equipo de flotación ^[50, 51].

Se ha demostrado que la interacción entre el espumante y el colector juega un papel importante en la flotación, además los espumantes reducen significativamente el tiempo de inducción y por consiguiente la cinética de la unión burbuja partícula. Cuando el surfactante es introducido en agua sus grupos polares (hidroxil, amina, etc.) interactúan con las moléculas de agua para formar una cubierta de hidratación alrededor de tales grupos, el tamaño de este forro y la energía con la que las moléculas de agua son retenidas determina a cual interfase el surfactante se concentrará y la fuerza de la película interfacial formada ^[53,54]. Es bien conocido que el incremento de la longitud del grupo hidrofóbico disminuirá la solubilidad del surfactante en agua y también causará el empacamiento de moléculas de surfactante en la interfase ^[53, 54].

Los mejores espumantes son los que poseen cadenas hidrocarbonadas ramificadas, lo cual hace imposible que tales moléculas se empaquen entre si formando micelas.

Cuando la concentración de espumante se aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración llamada concentración crítica micelar (CCM), entonces el surfactante comienza a agruparse para producir estructuras poliméricas llamadas micelas o racimos. Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte polar se sustraiga del medio acuoso.

CAPÍTULO III Procedimiento Experimental

III.1. Equipo

Los Experimentos se llevaron a cabo en una columna de flotación, construida de acrílico transparente de 9.5 cm. de diámetro 360 cm. de altura, en el tope se colocó un vertedero para coleccionar la espuma, en la figura III.1. Se muestra la representación esquemática del equipo utilizado.

La alimentación se instaló a 250 cm. de altura medida desde la base de la columna, característica que difiere a una celda de flotación mecánica, la finalidad de alimentar la solución a esta altura es, tener una elevada zona de colección, la cual consiste desde la base hasta el punto de alimentación, el flujo de descarga o colas se instaló en la base de la columna, mientras que el concentrado derramó por gravedad.

Los flujos de alimentación y salida de colas, fueron reguladas con dos bombas peristálticas (una para cada corriente de flujo), de rango de 0 a 8 litros por minuto (lpm), modelo 77601-00 Instruments company. Estas fueron calibradas previamente.

La cantidad de aire necesaria para cada Jg experimentado, fue medida y regulada, mediante un medidor de flujo modelo GIL MONTT de 0 a 16 litros por minuto (lpm), e introducido a través de dispersores porosos, rígidos, de geometría cilíndrica, de diámetro igual a 3.5 cm. y altura de 8 cm., tal como se observa en la figura III.2, con un área superficial de 90 cm² cada uno, contruidos de cerámico sinterizado a 300 °C uno por media hora y el otro por dos horas, la diferencia entre estos es: Que con el mayor tiempo de sinterización el tamaño de poro disminuye. La finalidad de usar un material no metálico es debido a la posible transferencia de electrones entre la solución y el metal del dispersor, (si se usara metálico) suceso no deseado en la flotación iónica.

A la columna de flotación se le instalaron cuatro manómetros, para medir la presión hidrostática dentro de la columna, tal como se observa en la figura III.1. La separación de las tomas de presión fueron: 148 cm, 39 cm, 84.7, para el primero y segundo, para el segundo y tercero, y para el tercero y cuarto manómetro de presión de

agua respectivamente, cada una de estas alturas nombrada como (ΔH) se usa en la ecuación (21) junto con las lecturas de presión medidas a diferentes Jg 's, y de esta manera calcular el gas retenido en cada una de las zonas mostradas en la figura III.1.

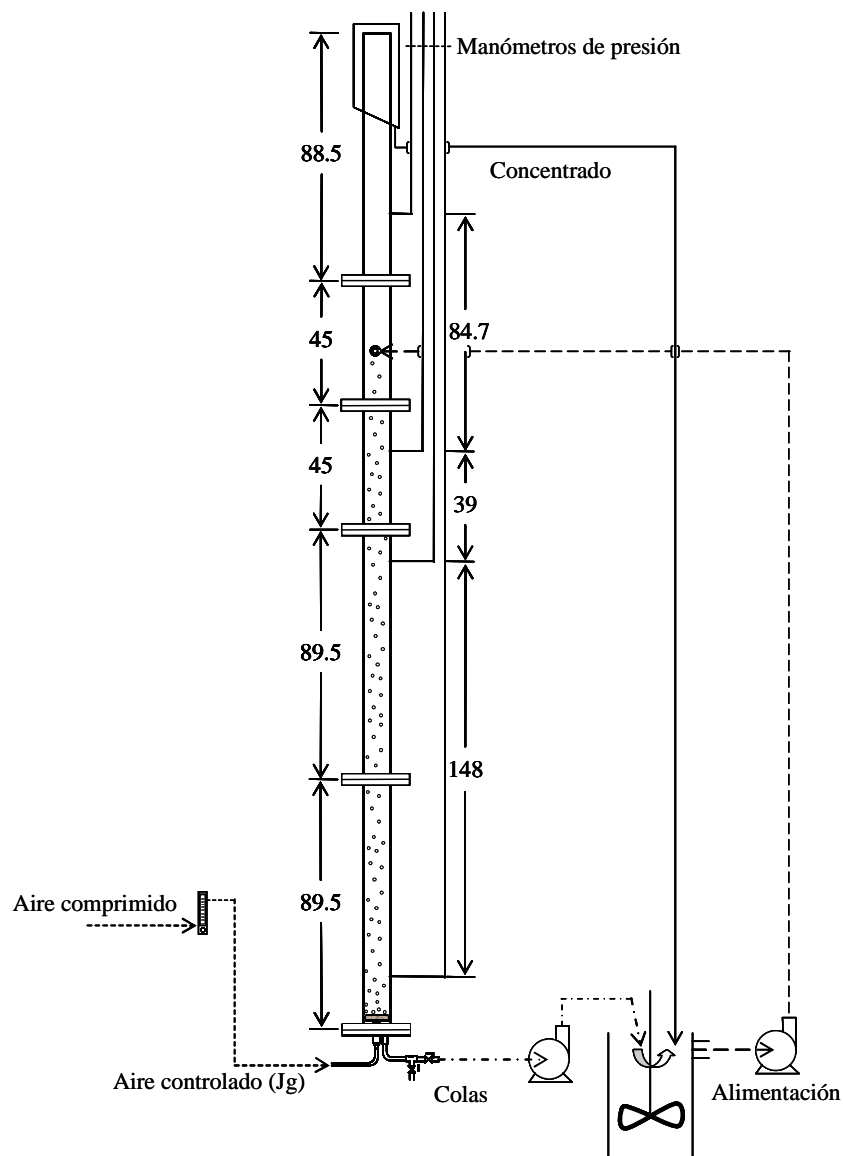


Figura III.1 columna de flotación.

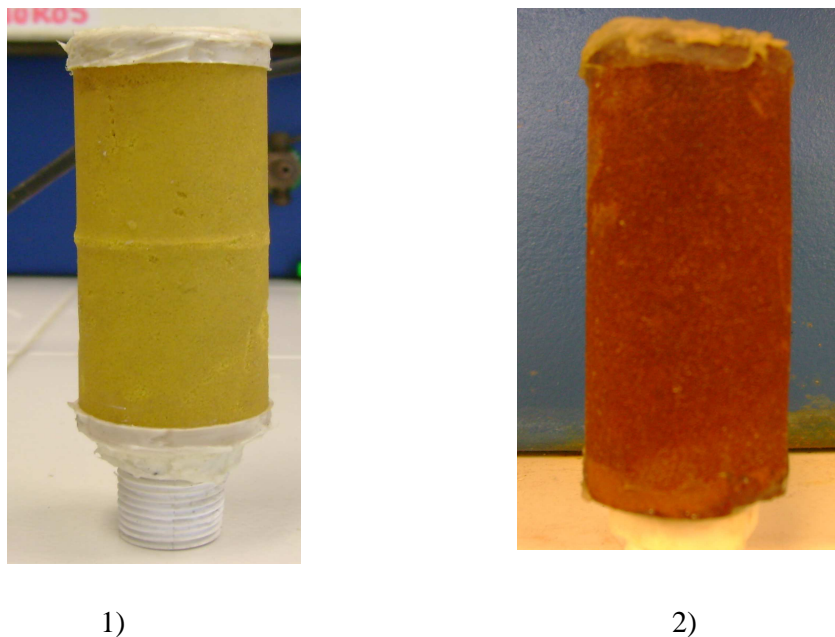


Figura III.2. Ilustración de los dispersores de burbujas.

1) Sinterizado por media hora y 2) Por dos horas.

El pH de la solución se midió con un equipo Horiba modelo D-52, con sensor de temperatura acoplado, este fue calibrado previamente, para cada experimento. Para pesar los reactivos, se utilizó una balanza analítica digital marca Ohaus de precisión 0.1 mg.

Los efluentes experimentales fueron agitados durante toda la prueba, para esto usando un motor cafrámo y una propéla de plástico en forma de hélice, a 400 rpm, así, se aseguró la homogenización de la solución alimentada a la columna.

III.2 Materiales

Para este trabajo de investigación se utilizó un efluente obtenido de un laboratorio de rayos X del estado de Hidalgo, líquido que fue previamente caracterizado. Se utilizaron reactivos químicos grado analítico, los cuales se enlistan en la tabla III.1.

Tabla III.1: Reactivos utilizados

Reactivo	Formula	Pureza (%)	Marca
Hidróxido de sodio	NaOH	99	J. T. Baker
Acido sulfúrico	H ₂ SO ₄	97.7	CTR Scientific
Espumante Glicol P.M 425		95	Alkemin
Xantato isopropílico de Sodio	C ₂ H ₁₁ OCS ₂ Na	95	Alkemin
Promotor sec-butil-dtf-Na (XL-345)	C ₈ H ₁₈ NaO ₂ PS ₂	52	Alkemin
Promotor tionocarbamato (XL-262)	C ₁₀ H ₂₁ NOS	95	Alkemin
Soluciones reguladoras	pH: 4, 7, 10	99	J. T. Baker

III.3 Caracterización

III.3.1 Soluciones

Las muestras tomadas en los experimentos, de las corrientes de concentrado, colas y alimentación, fueron diluidas y analizadas en su composición de plata, usando un espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer Modelo 3100, figura III.4, usando una lámpara de cátodo hueco de plata de cátodo hueco con una longitud de onda de 328.1 nm, absorbancia de 0.656 unidades, slit de 0.7 y con flujo de 4 a 2 l/min de aire acetileno.



Figura. III.3. Espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer Modelo 3100.

III.3.2 Productos

Las partículas coloidales recolectadas durante las pruebas experimentales de flotación de plata, fueron secadas a temperatura ambiente, y caracterizadas por técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB), en conjunto de un microanálisis por dispersión de energías. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL – JSM 6300 con una corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 15 y 20 Kv para un alcance de 300000 magnificaciones. El equipo esta provisto de un detector de estado sólido, lo cual permite realizar, análisis semi cuantitativo. La muestras coloidales se montaron sobre un porta muestra de bronce y sobre un adhesivo de grafito, sobre el cual se colocó una pequeña cantidad de muestra. De esta manera se logró realizar los análisis citados.

III.4 Metodología experimental

III.4.1 Experimentos de flotación aire-agua-espumante

Las pruebas preliminares se llevaron a cabo en sistemas; agua - aire sin y con espumante glicol PM 425 (Alkemin S.A. de R.L. de C.V.) con concentraciones de 10, 20 y 50 mg/l.

El método experimental consistió en alimentar y descargar continuamente la solución a la columna, controlando la velocidad de flujo con un par de bombas peristálticas, una para cada corriente, a determinada velocidad superficial de líquido J_l (cm/s), y recirculando la solución durante toda la prueba.

Una vez estabilizado el nivel de líquido se procedió a inyectar aire comprimido a través del sistema de dispersión; el rango de J_g (cm/s) estudiado fue de 0.1 a 1.5 cm/s, para el cálculo del J_g se prosigue como marca la ecuación (3) (capitulo II), para cada J_g estudiado, se proporcionó un tiempo de estabilización de dos veces el tiempo de residencia aproximadamente doce minutos, una vez concluidos se procedió a la toma de lecturas de presión, en los manómetros instalados, para el cálculo de gas retenido. Este procedimiento se repitió para cada una de las concentraciones de espumante probadas.

Se realizaron algunas pruebas adicionales para esclarecer el efecto de la velocidad superficial de líquido J_l (cm/s) en el gas retenido. La fracción de gas retenido se estimó por diferencia de presión en una sección (ΔH) en la zona de colección abajo de la cama de espuma, de acuerdo a los valores de caída de presión en los manómetros de agua. Cabe resaltar que este método provee un valor promedio del volumen de gas contenido entre las dos tomas de presión, lo que da margen de errores si el gas no es homogéneamente distribuido en la celda de flotación.

Estas pruebas previas, se llevaron a cabo para elucidar el comportamiento hidrodinámico de las fases continua y dispersa, generado por los dos dispersores utilizados, así de esta manera seleccionar en función de la concentración de espumante, gas retenido, diámetro de burbuja, flujo de superficie de burbujas y velocidad superficial del líquido, el mejor dispersor, que genere las mejores condiciones hidrodinámicas, para llevar a cabo la flotación iónica de plata.

III.4.2 Patrón de flujo de mezclado

La flotación es un proceso dinámico y la eficiencia esta relacionada directamente al tiempo que pasa el material dentro del equipo de flotación. La importancia de evaluar la distribución del tiempo de residencia (DTR) en un dispositivo de flotación, radica en el hecho que es un parámetro útil para especificar el diseño de nuevo equipo de flotación ^[45].

El tiempo de residencia, se determina de las curvas DTR, aunque puede estimarse de datos experimentales, la forma de las curvas obtenida es el mejor indicativo del modelo de flujo en la columna de flotación. La forma más común para determinar la curva DTR es introduciendo un trazador (sólido o soluble en agua) y detectar la cantidad de este trazador en la descarga de colas en función del tiempo.

Se construyó un sensor de conductividad de diámetro de 1.0 cm. con cuatro electrodos separados entre sí 1 cm, la celda de flujo de conductividad eléctrica fue calibrada y acoplada en la salida de colas.

El procedimiento experimental consistió en operar la columna de flotación en régimen continuo, a un JI individual de 0.42, 0.72 y 1.13 cm/s similar para la descarga, usando una solución con (50 mg/l de espumante) y un valor fijo de Jg (0.8 cm/s), en un tiempo cero se inyectó en la corriente de alimentación medio litro de solución de KCl 2.5 M, registrando la variación de la conductancia en la corriente de colas cada diez segundos durante veinticinco minutos. Realizando pruebas con recirculación y con flujo continuo (cada corriente tuvo un tanque independiente), y así observar la diferencia entre ambas.

III.4.3 Flotación iónica. Sistema agua - aire - espumante – colector

Para estas pruebas de laboratorio se recirculó la solución durante todo el experimento, usando soluciones con 38 mg/l de Ag, en un volumen de 35 l de agua del grifo, se adicionó el espumante (glicol) generalmente en concentraciones de 40 mg/l, posteriormente se agregó el colector (xantato isopropílico de sodio $C_3H_7OCS_2Na$), en algunas pruebas se utilizaron promotores del tipo dialkil ditiofosfatos, ditiofosfinatos y mezclas de ellos. Durante todos los experimentos se midió y en algunas otras se controló el pH de la solución.

El procedimiento experimental para la mayoría de las pruebas de una sola etapa consistió en alimentar la solución continuamente a la columna de flotación a una velocidad superficial de líquido (JI) de 0.72 cm/s constante, manteniendo una velocidad similar para las colas. La corriente de alimentación, descarga (colas) y de concentrado coincidía en un mismo tanque (recirculación). Una vez ajustado el nivel del líquido en la columna de flotación se comenzó a inyectar el gas a través del sistema de dispersión (para estas pruebas solo se usó el dispersor cilíndrico sinterizado durante dos horas).

Se emplearon velocidades superficiales de gas (Jg) de 0.1 a 1.0 cm/s, evaluando el comportamiento de la recuperación, con el incremento de la velocidad superficial de gas y la concentración de colector, pH, velocidad superficial de líquido, concentración de espumante, combinación xantato promotor y geometría del sistema de dispersión.

Durante cada incremento de J_g se midió la altura de la cama de espuma, se dió un intervalo de dos veces el tiempo de residencia (τ , min.) en la zona de colección. Una vez concluido se procedió a muestrear las corrientes de concentrado, colas y alimentación en ese orden, con el objetivo de evitar disturbios en el sistema, ya que la muestra de alimentación se colecta, interrumpiendo el flujo de líquido de entrada a la columna de flotación, se tomó el tiempo del muestreo y se pesó la muestra colectada, para llevar a cabo un balance másico.

Los efectos estudiados en la flotación iónica de Ag en una etapa fueron los siguientes:

- Velocidad superficial de gas (J_g) cm/s.
- Concentración de xantato
- Tipo de colector. Mezclas de xantato/promotor
- pH
- Concentración de espumante
- Velocidad superficial de líquido (J_l) cm/s.
- Geometría del sistema de dispersión

Para todos estos efectos se dió un seguimiento de las propiedades de la dispersión que son: gas retenido, diámetro de burbuja y velocidad superficial de gas, y el flujo de superficie de burbujas, relacionando estas variables con la eficiencia de separación de hierro. Las muestras colectadas, fueron diluidas y analizadas en un EAA Perkin Elmer.

Los sólidos visibles en la cama de espuma, colectados en cada muestra de J_g estudiado, se analizaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y microanálisis por dispersión de energías (EDS), con la finalidad de detectar elementos presentes en el producto del concentrado además de la plata.



CAPITULO IV Resultados y discusión

IV.1 Flotación agua – aire – espumante

IV.1.1 Dispersor uno

Estas primeras pruebas de flotación se llevaron a cabo, para caracterizar hidrodinámicamente el dispersor uno (sinterizado a 300 °C durante media hora), para esto se prepararon soluciones con y sin espumante, glicol PM 425. Esta caracterización incluye el obtener los parámetros que caracterizan una dispersión tales como J_g , E_g , Db , de los cuales deriva el flujo de superficie específica de burbujas por unidad de área de sección transversal de la columna, S_b con unidades cm/s/cm o bien s^{-1} . Los valores obtenidos permitirán hacer un acercamiento del movimiento hidrodinámico de las fases dentro de la columna.

La figura IV.1 presenta los datos globales del porcentaje volumétrico (% V / V) de gas retenido vs J_g (cm/s), para el sistema con concentraciones de espumante de 0, 10, 20 y 50 mg/l , en un rango de J_g de 0.1 a 1.5 (0.4 a 6.2 lpm), la solución se recirculó durante todo el experimento a un J_l de colas de 0.72 cm/s similar al de alimentación. De esta se observa claramente el efecto de incrementar la dosificación de surfactante. Para las pruebas sin espumante se obtienen los valores de gas retenido más bajos, mientras que con el incremento de la cantidad de espumante el gas retenido fue en ascenso junto con el J_g .

La región lineal encontrada en la figura IV.1, zona de incremento proporcional del gas retenido del J_g , indica un flujo de burbujas homogéneo de tamaño uniforme a lo largo de la columna, de observaciones visuales se deduce que existen pocas o casi nulas corrientes de circulación y mezclado de burbujas. De esta figura se observa, que la pérdida de la linealidad se encuentra a J_g de 0.8 cm/s , especialmente a altas concentraciones de espumante (50 mg/l), esta característica indica que, dentro de la columna inicia la coalescencia significativa de burbujas junto con las corrientes de circulación de burbujas y

del continuo hacia la base de la columna, esto significa que junto con burbujas pequeñas ascenderán burbujas de mayor tamaño, lo cual propicia el inicio de la disminución proporcional del gas retenido con mayores J_g .

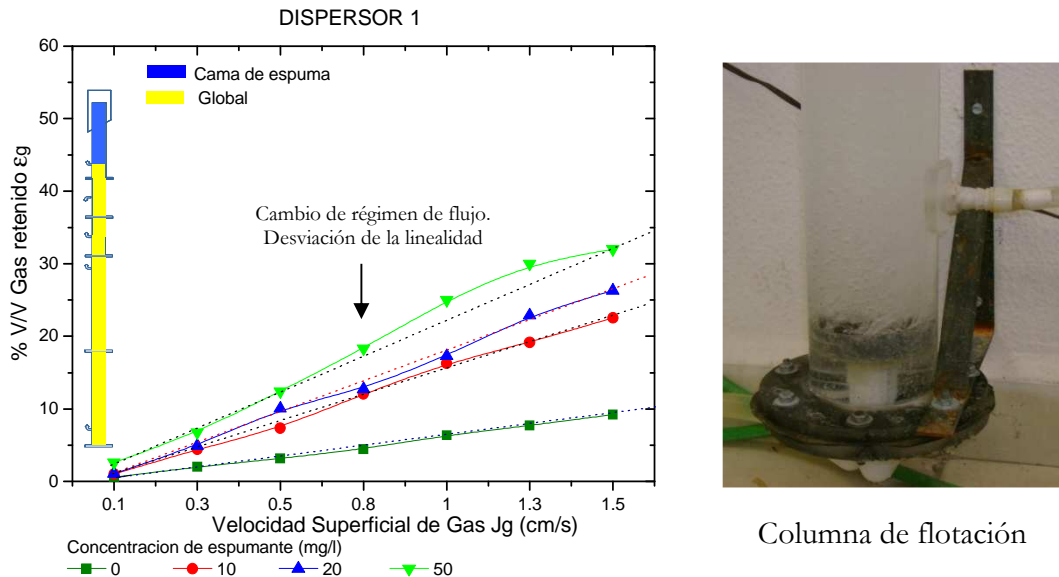


Figura IV.1 % V/V gas retenido vs J_g (cm/s), dispersor 1, J_l 0.72 cm/s
Zonas globales, con 0, 10, 20 y 50 mg/l de espumante.

Los resultados encontrados nos dan una primera aproximación del rango de operación en la columna de flotación para aplicaciones de flotación iónica de plata, usando este tipo de dispersor. Por lo que J_g mayores a 1.0 cm/s, causarán posiblemente una mala eficiencia del sistema. Las tomas de presión instaladas en la columna a diferentes alturas y las lecturas de presión colectadas a diferentes valores de J_g , nos permitirán dar un seguimiento del movimiento (hidrodinámica) de fases continua y dispersa, en diversas secciones de la columna.

La figura IV.2 muestra el % de gas retenido en cada una de las zonas de estudio, para una concentración de espumante de 20 mg/l, no se observan grandes variaciones del ϵ_g a lo largo de la columna esto indica que el tamaño de burbuja es bastante homogéneo desde su despegue en el dispersor hasta que llega a la zona de espuma, por lo que las corrientes de circulación son mínimas usando este tipo de dispersor y para esta concentración de

espumante. Se observó un comportamiento similar para todas las concentraciones de espumante probadas, donde el gas retenido es muy similar en cualquier zona de la columna, esto indica un flujo tipo pistón o tapón de burbujas a lo largo de todo el eje transversal y radial de la columna, con lo cual habrá gradientes de concentración a lo largo del eje vertical del equipo.

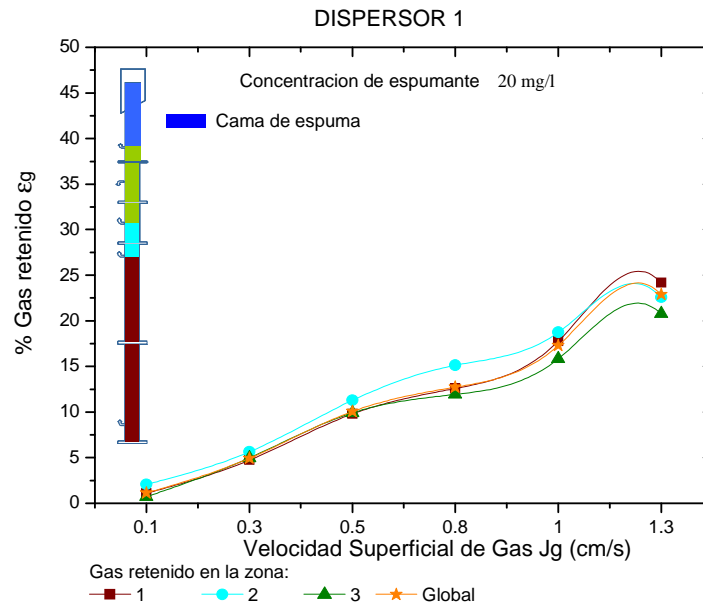


Figura IV. 2 % V/V Gas retenido vs. J_g (cm/s), dispersor uno, J_l 0.72 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global.

La figura IV.3 muestra los valores de gas retenido obtenidos en la zona 2 para las diferentes concentraciones de espumante utilizadas, se observa que, el agregar solo 10 mg/l de surfactante a la solución, influye notablemente sobre las propiedades de la dispersión en este caso, el gas retenido, produciéndose burbujas esféricas y de tamaño uniforme. También se observa que concentraciones más altas de espumante no tienen el efecto significativo de aumentar proporcionalmente el gas retenido, por ejemplo con 20 mg/l el ϵ_g es muy similar al de la concentración de 10, sin embargo una concentración de 50 mg/l, solo aumenta el gas retenido en un 2 % respecto a cada incremento de J_g . Esto indica que concentraciones excesivas de espumante no generaran tamaños de burbuja más pequeños. Esto se puede observar en la figura IV.4 la cual presenta los tamaños de burbuja globales en la columna de flotación, estimados del modelo de flujo de arrastre (Drift flux) para diferentes

concentraciones de espumante. Se observa que el D_b permanece casi sin cambios después de un J_g de 0.5 cm/s, variación de 0.02 cm.

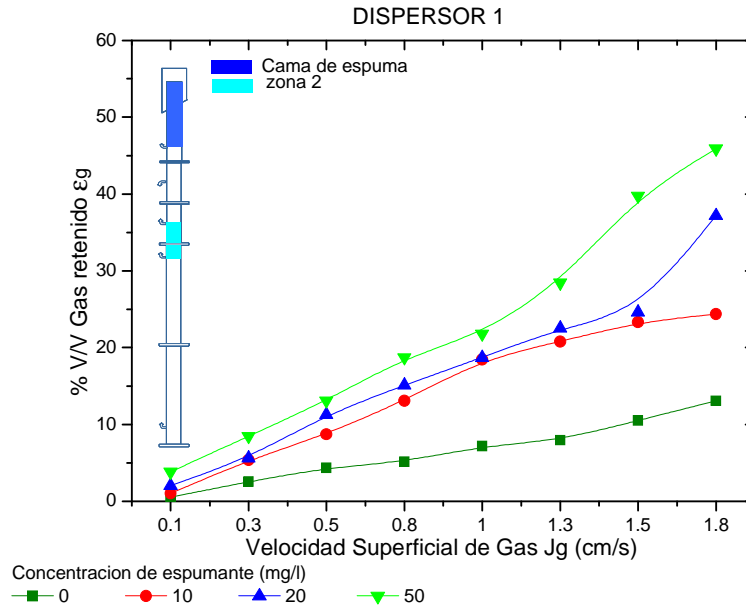


Figura IV.3 % V/V gas retenido vs J_g (cm/s), dispersor uno, zona 2
 J_l 0.72 cm/s con 20 mg/l de espumante.

Con el incremento del J_g el diámetro de burbuja tiende ligeramente a incrementar, esto debido a que con cada aumento de este, se genera mayor cantidad de burbujas, las cuales se encuentran muy juntas, causando que algunas coalescan. Es bien sabido que burbujas de mayor diámetro tienen velocidades de ascenso más altas causando ligera disminución en el gas retenido.

Para este tipo de dispersor se obtienen tamaños de burbuja a J_g de 0.3 cm/s para la concentración de 50 mg/l de aproximadamente 0.05 cm (0.5 mm) y este es un poco mayor con el aumento del J_g y a menor concentración del espumante.

De la figura IV.4 se observa más drásticamente el efecto de la concentración de espumante, pues se tienen tamaños de burbuja de casi 2 mm para las pruebas sin espumante comparados con los D_b 's obtenidos con espumante, los cuales son tres veces más en tamaño.

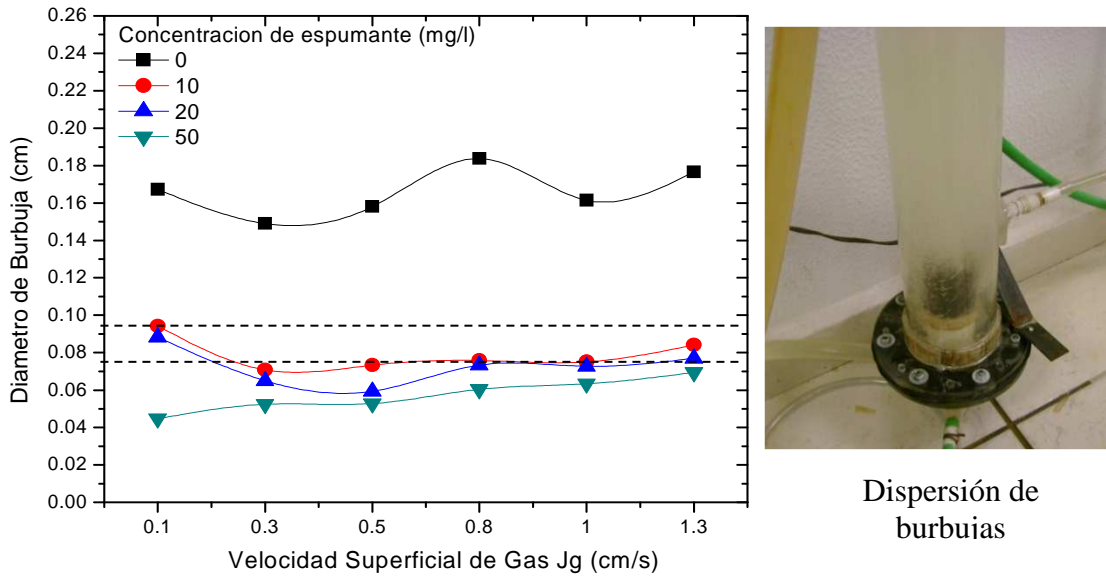


Figura IV. 4 Diámetro de burbuja (cm/s) vs. J_g (cm/s), dispersor uno, zonas globales JI 0.72 cm/s a diferentes concentraciones de espumante.

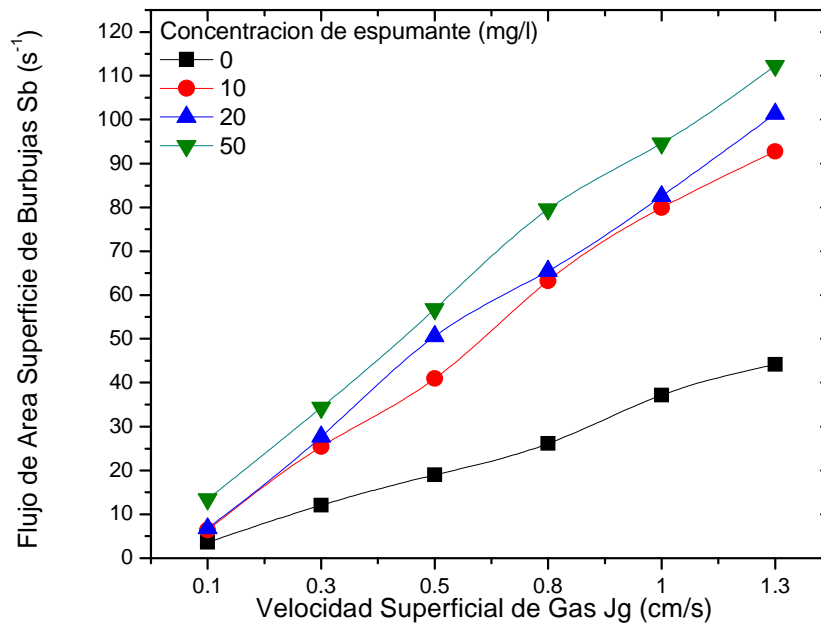


Figura IV. 5 Diámetro de burbuja (cm/s) vs. J_g (cm/s), dispersor uno, zonas globales JI 0.72 cm/s a diferentes concentraciones de espumante.

La figura IV.5 muestra los valores de S_b calculados a diferentes concentraciones de espumante, en este gráfico se observa más claramente el efecto de una mayor concentración

de espumante en la cantidad de burbujas de tamaño menor y uniforme. Se observa que el S_b aumenta con el J_g y con la concentración de espumante.

IV. 1.2 Efecto J_l dispersor uno

Mayores velocidades superficiales de liquido (J_l) significa procesamientos más eficientes para tratar soluciones contaminadas con metales iónicos, en esta parte experimental se evaluó el efecto de aumentar la cantidad de liquido alimentada y descargada en las propiedades de la dispersión.

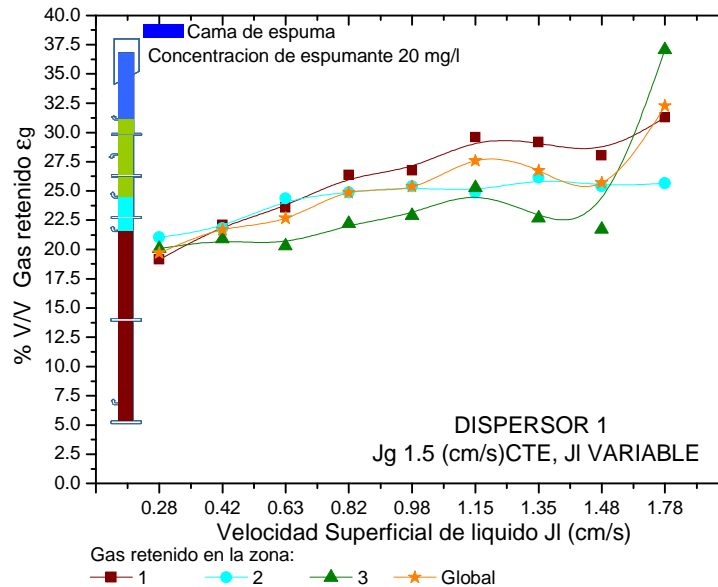


Figura IV. 6 % V/V Gas retenido vs. J_l (cm/s), dispersor uno J_g constante 1.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global.

Los resultados encontrados muestran que el gas retenido incrementa con el J_l figura IV.6, esto indicaría que en la columna de flotación sucede la disminución del tamaño de burbuja ya que burbujas más pequeñas incrementan su tiempo de residencia y por lo tanto se detectan mayores valores de gas retenido. Sin embargo el incremento del ϵ_g no es como se esperaría, un indicativo de la disminución del tamaño de burbuja, sino efecto del acrecentamiento de las corrientes de recirculación y mezclado de las fases, causadas por mayores volúmenes de liquido alimentado y descargado, como se puede ver en la figura

IV.7 el D_b incrementa ligeramente con el J_l , tamaños desde 0.8 mm hasta 1.0 mm. Es bien sabido que mayores tamaños de burbuja darán áreas superficiales de burbujas más pequeñas así como mayores velocidades de ascenso de las burbujas en la columna, esto es lo que se esperaría, sin embargo sucede lo contrario como se observa en la figura IV.6.

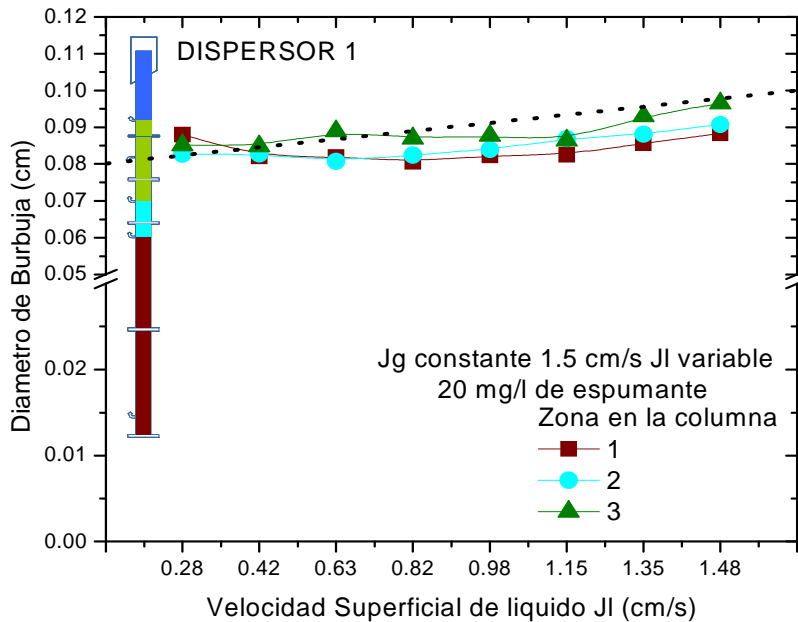


Figura IV.7 Diámetro de burbuja vs. J_l (cm/s), dispersor dos J_g constante 1.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3.

Donde burbujas relativamente de mayor tamaño generan cantidades de gas retenido más grandes, por lo tanto este efecto como ya se marcó es debido a la modificación hidrodinámica de la dispersión de fases en la columna originadas por un mayor flujo de líquido en descenso que choca con las burbujas en la zona con menor densidad relativa causando que estas cambien de trayectoria ascendente y sean desviadas por las corrientes de descenso dándoles la misma dirección descendente, esto naturalmente afecta el proceso de flotación ya que burbujas cargadas de especies deseadas a separar no emergen ni derraman su carga en la corriente de concentrado afectando el proceso. Estos detalles son de acuerdo al tiempo de residencia de las burbujas, sin embargo trabajar con J_l 's mayores también significa menor tiempo de procesamiento de y una solución cargada con metales iónicos por lo cual es necesario evaluar en un proceso práctico (flotación iónica de plata) la

influencia del JI en la recuperación, por lo que las pruebas realizadas con solo agua – aire – espumante nos dan un indicativo de la hidrodinámica del sistema en columnas de flotación.

IV. 1.3 Dispensor dos

Las pruebas de caracterización de este dispensor se llevaron a cabo con soluciones sin y conteniendo espumante poliglicol 425 PM., en concentraciones de 10, 20 y 50 mg/l con un JI de 0.72 cm/s y recirculando la solución durante todo el rango de Jg estudiado, las mediciones de la presión hidrostática en los manómetros de agua instalados en la columna para estimar el gas retenido se realizó cada dos tiempos de residencia, esto es alrededor de 12 minutos, tiempo en el cual la variable (Jg) modificada se estabilice en la columna y se obtengan datos representativos de la dispersión al Jg evaluado. Los resultados encontrados indican que el gas retenido incrementa con la concentración de espumante y con la velocidad superficial de gas Jg (cm/s).

La figura IV.8 presenta los datos graficados del ε_g , vs Jg con 10 mg/l. Analizando las tres diferentes zonas en la columna, se observa para la zona 1, 3 y global que hay mucha similitud del ε_g , esto indica poca o nula recirculación de burbujas así como presencia de corrientes de mezclado.

Además se observa que el ε_g mantiene la linealidad con el Jg hasta 1.5 cm/s, después se pierde; esto indica mayor uniformidad en los tamaños de burbujas respecto a las burbujas generadas en el dispensor uno, las cuales ascienden a una velocidad constante y homogénea a través de toda la columna (zona de colección) hasta la zona de espuma donde se concentran y derraman por el vertedero. La uniformidad del tamaño de burbuja puede deberse al mayor tiempo de sinterizado del dispensor lo que origina que el tamaño de poro se compacte más y se uniformice.

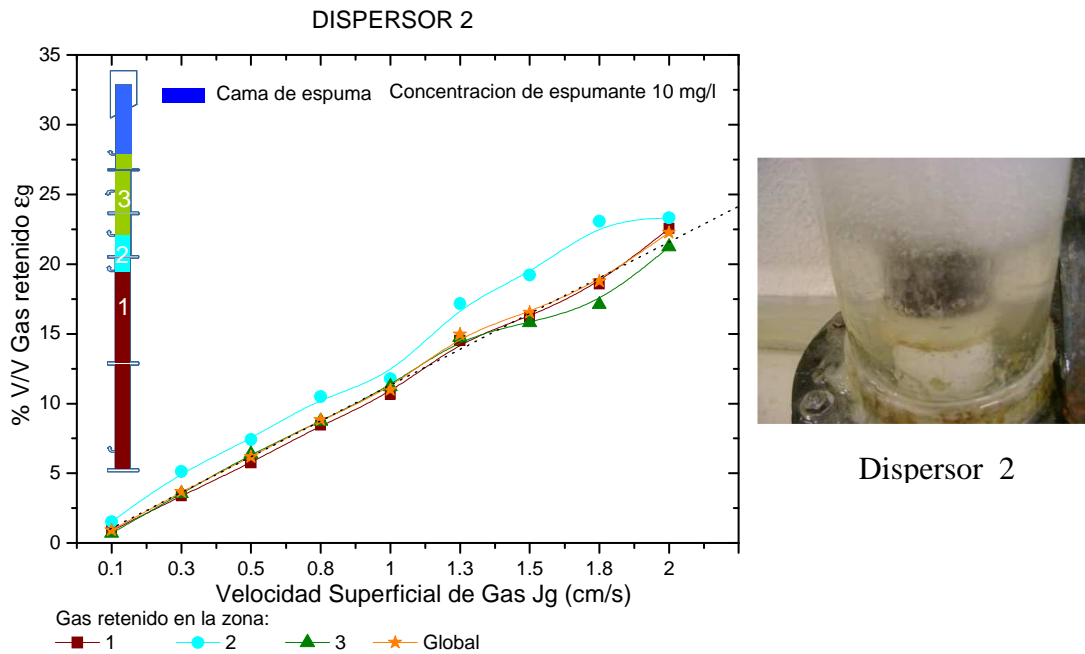


Figura IV. 8 % V/V Gas retenido vs. J_g (cm/s), dispersor dos J_l 0.72 cm/s con 10 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global.

En Contraste con estas situaciones ocurridas en las zonas 1 y 3, en la zona 2 existe mayor cantidad de gas retenido, además la linealidad del ϵ_g con el J_g se pierde a J_g de 0.8 cm/s, indicando, el cambio de régimen del flujo de burbujas de homogéneo a turbulento donde las corrientes de circulación y mezclado ocasionados principalmente por el flujo del liquido de entrada que choca con las burbujas provoca la modificación hidrodinámica del flujo de las burbujas y estas en lugar de ascender continuamente, son recirculadas en esta zona, siendo la razón del porque el ϵ_g es mayor.

Similar situación sucede con la concentración de 20 mg/l (figura IV.9) de espumante solo que esta vez el gas retenido varía en mayor proporción en las zonas estudiadas y la linealidad del ϵ_g vs J_g se pierde a J_g 's menores (0.5 y 0.8 cm/s), por lo tanto disminuyendo el J_g máximo de operación óptima de la columna de flotación; es decir el J_g en el cual la modificación de las propiedades de la dispersión están dentro del flujo de

burbujas homogéneas es significativamente menor que los resultados encontrados en la figura IV.8.

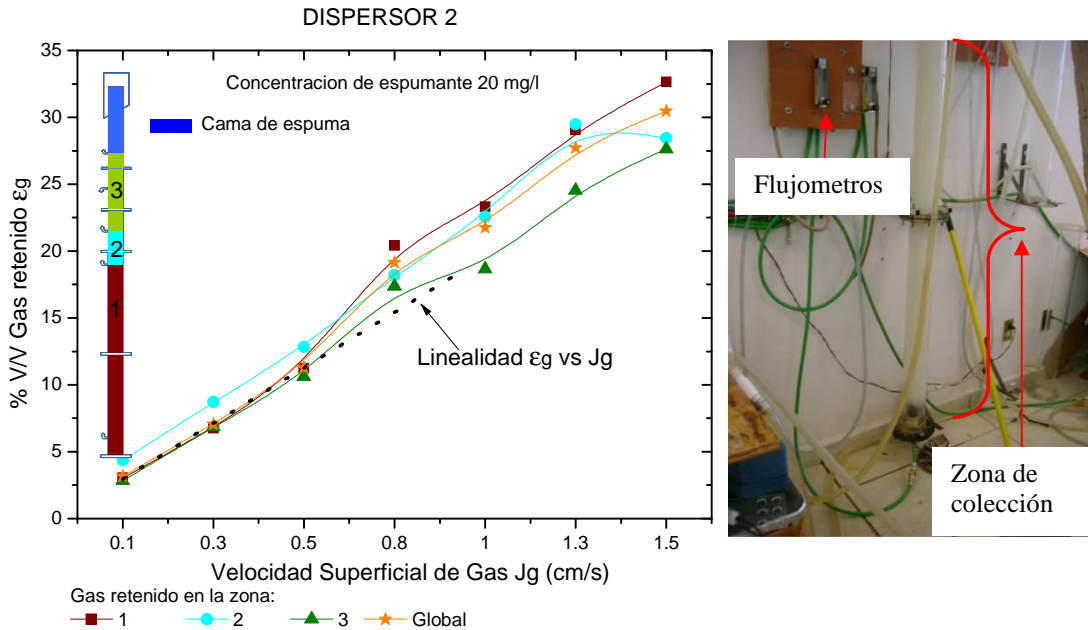


Figura IV. 9 % V/V Gas retenido vs. J_g (cm/s), dispersor dos J_l 0.72 cm/s con 20 mg/l de espuma. Zonas 1, 2, 3 y global.

La figura IV.10 muestra los resultados de la variación del ϵ_g vs el J_g para una concentración de espuma de 50 mg/l. Se observa variación del ϵ_g en cada zona analizada, nuevamente la zona con mayor gas retenido es la zona 2, debido a las situaciones anteriormente descritas. Se observa que el rango de operación de J_g óptimo para todas las zonas analizadas está entre 0.1 y 1.0 cm/s, es decir donde se mantiene un régimen de flujo homogéneo y uniforme del tamaño y velocidad de ascenso de las burbujas; es decir la linealidad del ϵ_g vs el J_g . Los resultados encontrados para el dispersor dos, como se detallara más adelante, motivó a su elección para llevar a cabo la flotación iónica de plata de soluciones residuales diluidas del proceso de fijado de placas de rayos X.

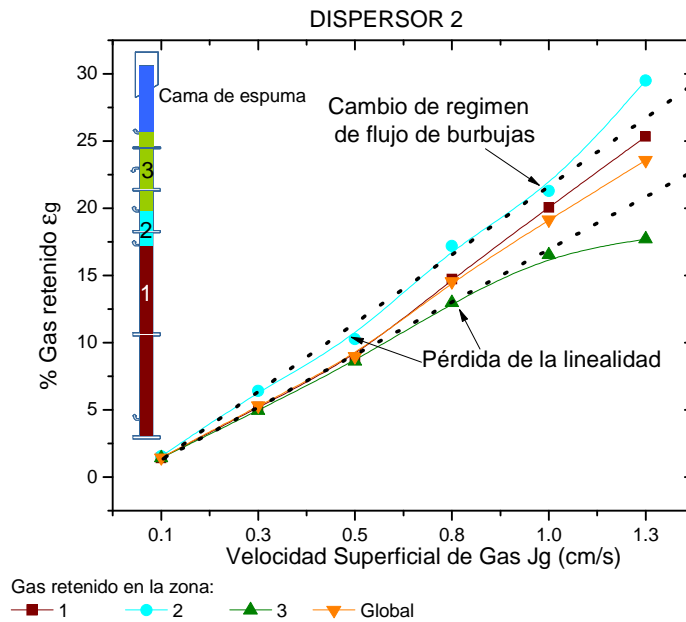


Figura IV. 10 % V/V Gas retenido vs. J_g (cm/s), dispersor dos J_l 0.72 cm/s con 50 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global.

IV.1.4 Efecto de la variación del J_l en el ϵ_g

Para elucidar el efecto de la velocidad superficial de liquido J_l en las propiedades de la dispersión ϵ_g , Db y Sb se llevaron a cabo una serie de pruebas donde el J_g se mantuvo constante, se analizaron tres valores de J_g 0.5, 1.0 y 1.5 cm/s y para cada uno de estos J_g 's se varió el J_l en un amplio rango de 0.28 a 1.48 cm/s (0.6 a 7.6 lpm), usando una solución con 20 mg/l de espumante.

Los resultados encontrados muestran que el incremento del J_l cm/s sobre el ϵ_g a un J_g constante de 0.5 cm/s permanece casi sin modificaciones durante todo el rango de J_l estudiado, la figura IV.11 muestra los resultados encontrados. La zona que muestra valores de ϵ_g mayores como anteriormente se ha visto es la zona dos, región donde el flujo de líquido es alimentado.

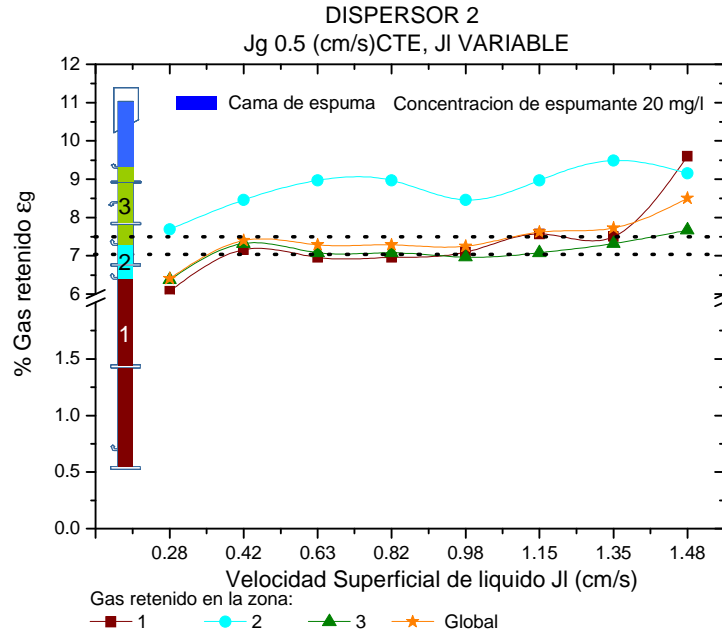


Figura IV. 11 % V/V Gas retenido vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 0.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global.

La uniformidad del ϵ_g durante todo el JI estudiado es un indicativo de la similitud del tamaño de burbuja, tal como lo muestra la figura IV.12 donde el D_b permanece homogéneo durante todo el JI analizado, por lo que a J_g 's menores de 0.5 cm/s las corrientes de circulación y mezclado en la columna no son significativamente grandes y tanto el ϵ_g como el D_b permanecen sin cambios excepto en la zona dos.

Por lo que se puede decir que existe un común acuerdo o equilibrio entre el J_g y el JI. En otras palabras a este valor de J_g (0.5 cm/s) en un proceso de aplicación de flotación iónica como aproximación se puede citar que las propiedades de la dispersión ϵ_g , D_b no variaran significativamente con el incremento del JI y esto a su vez permitirá que un mayor volumen de solución conteniendo los iones de metales pesados (refiriéndose a un caso práctico) se podrá tratar en menor tiempo, esto en términos de la constante de velocidad de flotación aparente o bien velocidad de transferencia de masa de la zona de colección a la zona de espuma es mayor y por tal el proceso será eficiente en mayor proporción.

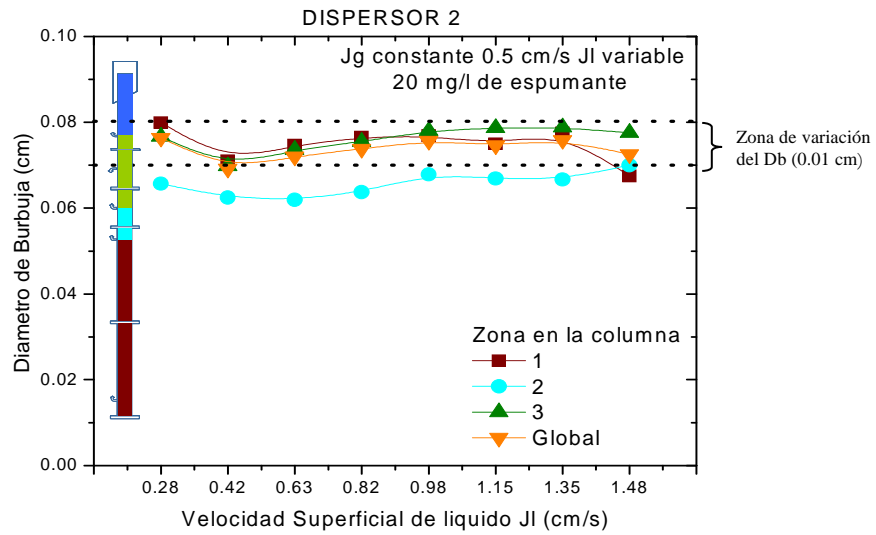


Figura IV. 12 Diámetro de burbuja vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 0.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global.

Se observó que el incremento del Jg a 1.0 cm/s (constante) y JI variable, el ϵ_g tiende a incrementar, estos resultados son homólogos y más marcados para el Jg constante de 1.5 cm/s, la figura IV.13 muestra la variación del ϵ_g vs el incremento del JI a Jg constante de 1.5 cm/s y soluciones con 20 mg/l de espumante.

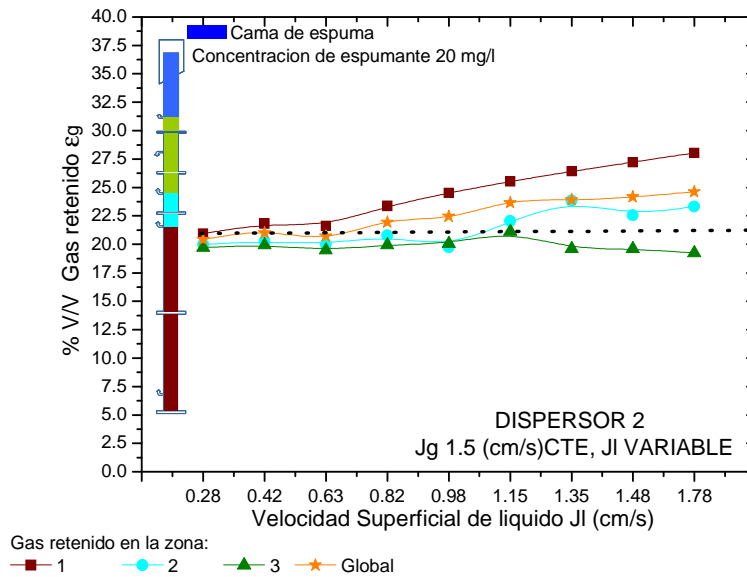


Figura IV. 13 % V/V de gas retenido vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 1.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3 y global.

Se observa que el incremento del JI especialmente a valores mayores de 0.63 cm/s el ϵ_g tiende a incrementar, esto se debe a que la velocidad de ascenso de las burbujas se ve disminuido debido a su recirculación y mezclado, lo cual ocasiona que estas burbujas pasen más tiempo en la columna de flotación, estos efectos ocurren excepto para la zona 1 parte más baja de la columna. Esto en términos de eficiencia de flotación iónica de metales provocará que disminuya la velocidad de transferencia de los iones metálicos de la zona de colección a la zona de espuma.

La figura IV.14 muestra el Db vs el JI a Jg constante de 1.5 cm/s, se observa que el Db se mantiene prácticamente constante durante todo el rango de JI estudiado, de los tres Jg's estudiados en el efecto JI el Jg de 1.5 cm/s presenta la menor variación del Db, este incrementa de 0.85 mm a JI de 0.28 cm/s a un Db de 0.95 mm a JI de 1.48 cm/s, esto indica que la coalescencia de burbujas dentro de la columna es mínima y más bien a estas (burbujas) les incrementa el tiempo de residencia en la zona de colección, donde las corrientes de mezclado y circulación hacen que las burbujas sean enviadas hacia la base de la columna. En general para Jg's mayores a 0.5 cm/s el diámetro de burbuja tiende a incrementar con el JI.

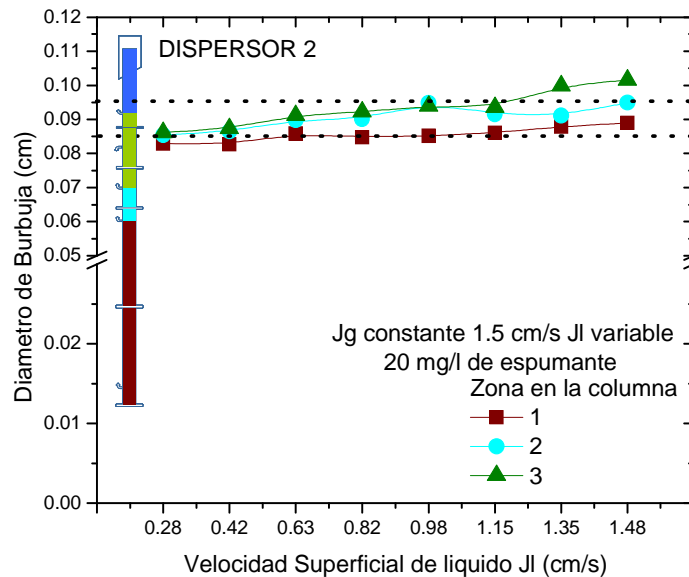


Figura IV. 14 Diámetro de burbuja vs. JI (cm/s), dispersor dos Jg constante 1.5 cm/s con 20 mg/l de espumante. Zonas 1, 2, 3.

IV. 2 Flotación Iónica

Las pruebas de separación de plata de soluciones residuales se llevaron a cabo usando soluciones diluidas de líquidos provenientes de laboratorios de rayos X del estado de Hidalgo. Estos efluentes derivados del fijado de placas radiográficas, contienen alrededor de 38 mg/l de plata en forma de complejo tiosulfato de plata con formula Ec. (42)



Esta plata reaccionará con los reactivos colectores (xantato) y promotores (XL 245 y XL 2945), y formará una molécula plata - xantato y plata ditiofosfato. Los reactivos químicos orgánicos agregados, además de adsorber la plata por su parte polar (aniónica) también le proveerán hidrofobicidad a la especie orgánico – plata, lo cual permitirán que se adsorban preferencialmente a las burbujas de aire, que concentraran y derramaran las especies en el vertedero. Cabe mencionar que las soluciones experimentales se recircularon durante toda la prueba. Se colectaron las muestras del concentrado, colas y alimentación a cada valor de Jg estudiado, cada dos tiempos de residencia de la fase continua Ec. (7). Analizando las muestras en su concentración de plata, en el equipo de absorción atómica, previa dilución de estas. Se decidió diluir las muestras de concentrado tomando dos mililitros en cien mililitros y para las colas y alimentación cinco en cien mililitros.

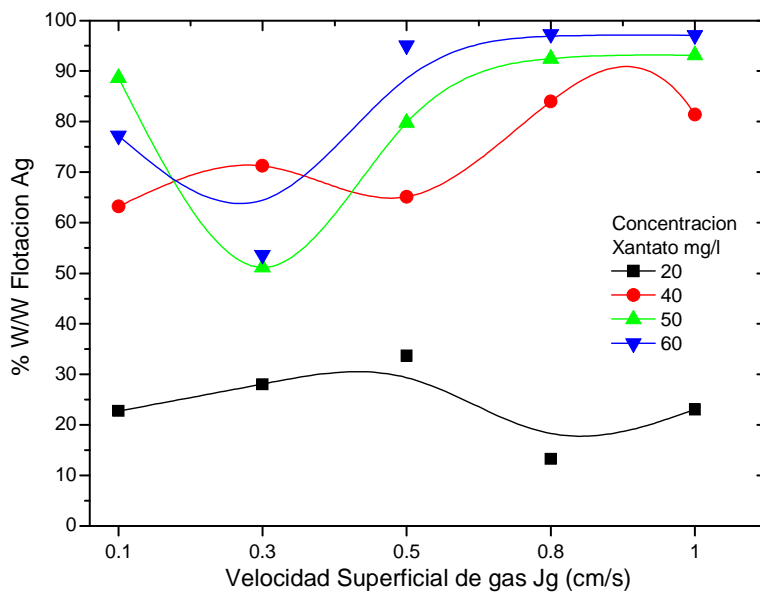
IV.2.1 Concentración de Xantato

En estas primeras pruebas se elucidó el efecto de la concentración de xantato isopropílico de sodio (XIS) en la flotación iónica de plata de soluciones conteniendo, 38 mg/l, las concentraciones de xantato utilizadas fueron 20, 40, 50 y 60 mg/l.

Los resultados encontrados en estas pruebas experimentales se presentan en la figura IV.15 esta, muestra principalmente que el aumento de la concentración de xantato en fase acuosa mejora la flotación de plata iónica. La mejor eficiencia de separación se

presenta con la concentración de 60 mg/l (XIS). Se observa que en las concentraciones de 20 y 40 mg/l la separación del orgánico xantato – plata tiende a incrementar con el J_g , el rango de J_g estudiado fue de 0.1 a 1.0 cm/s, seleccionado de las pruebas de caracterización de los dispersores usando el dispersor dos, citados en la sección IV.1.

La curva de 50 y 60 mg/l de XIS tienen un comportamiento similar donde a J_g de 0.3 cm/s el % w/w de flotación de plata sufre un inesperado descenso de 88 y 77% a 51 y 53% respectivamente, esto tiene su explicación en la figura IV.16 donde hay un cambio en la linealidad entre el gas retenido vs velocidad superficial de gas J_g (cm/s), este cambio de régimen de flujo de burbujas pasa de estable a turbulento, además se observa que el ε_g incrementa con J_g para todas las pruebas realizadas. Con el incremento del J_g la eficiencia de separación para las pruebas con 40 mg/l incrementa con el J_g de 0.5 a 1.0 cm/s, mientras que para las pruebas con 50 y 60 mg/l, se observa que a J_g de 0.3 hay una caída drástica del % w/w de flotación de plata, esto puede ser debido a un periodo de estabilización de la hidrodinámica en la columna de flotación y la química del sistema.



Columna de flotación

Figura IV.15 % w/w flotación de plata vs velocidad superficial de gas. Efecto concentración de xantato.

Durante estas pruebas se colectaron datos de la presión hidrostática dentro de la columna en cuatro diferentes regiones, estos datos se usaron para conocer las propiedades de la dispersión: gas retenido, diámetro de burbuja y flujo de superficie específica de burbujas, la figura IV.16 presenta los valores globales del gas retenido vs el J_g .

Se observa de estos resultados que el gas retenido es muy similar para las diferentes concentraciones de xantato, esto quiere decir que la concentración de XIS juega un papel más importante que la concentración de espumante y mayores cantidades de xantato no influyen de manera notable en la cantidad de gas retenido. Cabe destacar que estas pruebas se realizaron a un J_l de 0.72 cm/s (3.0 l/min.), en la descarga. Se observa que el gas retenido incrementa con el J_g y se tienen valores muy cercanos para las diferentes velocidades de gas probadas, lo que indica que el aumento de la concentración del XIS no provoca grandes cambios en las propiedades de la dispersión.

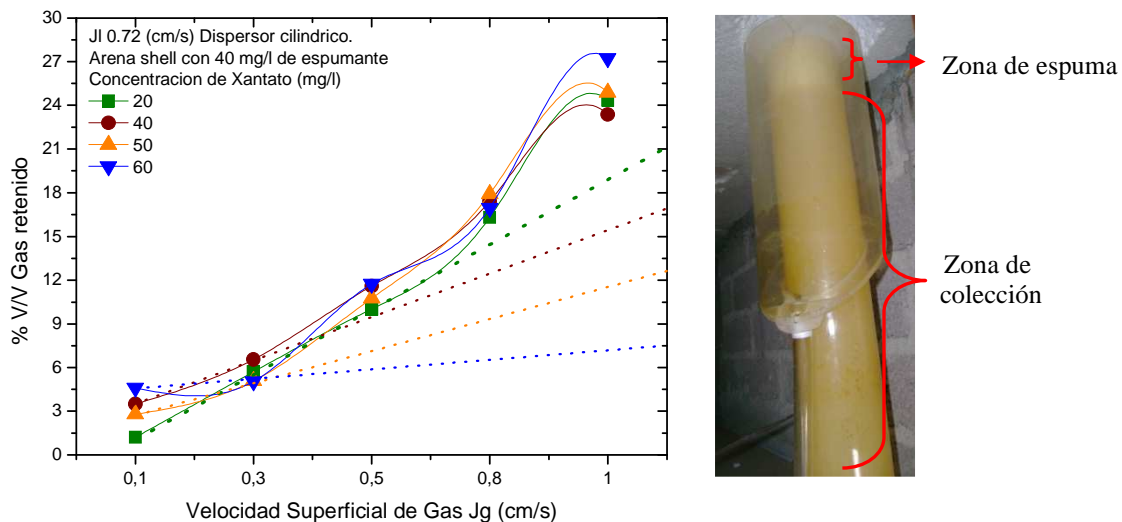


Figura IV.16 % v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas. Efecto concentración de xantato.

De los datos de gas retenido y de las velocidades relativas de fase (J_g y J_l) así como utilizando el modelo de arrastre Drift Flux se estimó el diámetro de burbuja promedio en la columna de flotación para las diferentes concentraciones de xantato investigadas. La figura IV.17 muestra el diámetro de burbuja (cm) vs J_g .

Se observa claramente excepto para la menor concentración de xantato, que el diámetro de burbuja, tiende a incrementar con el J_g . Se tienen inicialmente burbujas de entre 0.3 y 0.4 mm a J_g de 0.1 cm/s y el Db incrementa sustancialmente a un J_g de 0.3 cm/s, esto explica la disminución de la flotación de plata a J_g de 0.3 cm/s presentada en la figura IV.15, la caída drástica de la recuperación de plata a este J_g se debe a que el Db incrementa en su tamaño hasta un 50 %. Posteriormente el Db tiende a incrementar ligeramente con el J_g .

El ligero aumento del Db con el J_g es un indicativo, de que con cada incremento de J_g la columna se encuentra con mayor cantidad de burbujas que se encuentran chocando unas con otras y eventualmente estas coalescen incrementando su tamaño, afectando la cantidad de gas retenido y en la separación de especies hidrófobas (xantato – plata) y liberando las especies colectadas regresándolas a la solución para ser nuevamente adsorbidas por una nueva burbuja flotadas y concentradas.

De la figura IV.17 se observa que a J_g de 0.3 cm/s el Db también cambia para todas las concentraciones de xantato incrementándose y por tal disminuyendo su área superficial para la captura de especies y por lo tanto la colisión entre burbujas y las especies hidrofóbicas contenidas en la zona de colección, las cuales pasan (burbujas) rápidamente y disminuyen la cantidad de gas retenido, un nuevo descenso en el tamaño de burbujas permite que la eficiencia de separación repunte nuevamente, sin embargo el proceso se repite y el % w/w flotación de plata se hace cíclico para que posteriormente la eficiencia de recuperación se mantenga constante con el Db , tal como lo muestra la figura IV.17 no obstante que a J_g de 0.8 cm/s respecto a J_l de 1.0 cm/s se generan menor cantidad de burbujas, esto significa menor valor de S_b (S-1), mientras tanto en las eficiencias de separación para 50 y 60 mg/l de XIP son similares a J_g 0.8 y 1.0 cm/s.

La curva para una concentración de 40 mg/l presenta recuperaciones menores, sin embargo el comportamiento sinusoidal se mantiene, razón de la variación del tamaño de burbuja. Se observó además que para todas las pruebas el tiempo de residencia disminuye

con el incremento del J_g y este es en promedio de 8 minutos y termina en un valor promedio de 6.2 minutos.

Un análisis más detallado de las propiedades de la dispersión gas liquido para la prueba con 60 mg/l de XIS se presenta en la figura IV.18 (a y c), se observa claramente que tanto el ϵ_g como el S_b aumenta linealmente con el J_g , es de esperarse que el % de eficiencia incremente proporcionalmente, sin embargo esto no ocurrió de esta manera, ya que a J_g de 0.3 cm/s las propiedades de la dispersión varia significativamente, lo que provoca que se pierda la linealidad entre las propiedades de la dispersión J_g , ϵ_g y Db , originada por un cambio notable en el tamaño de burbuja como lo muestra la figura IV.18 (b)

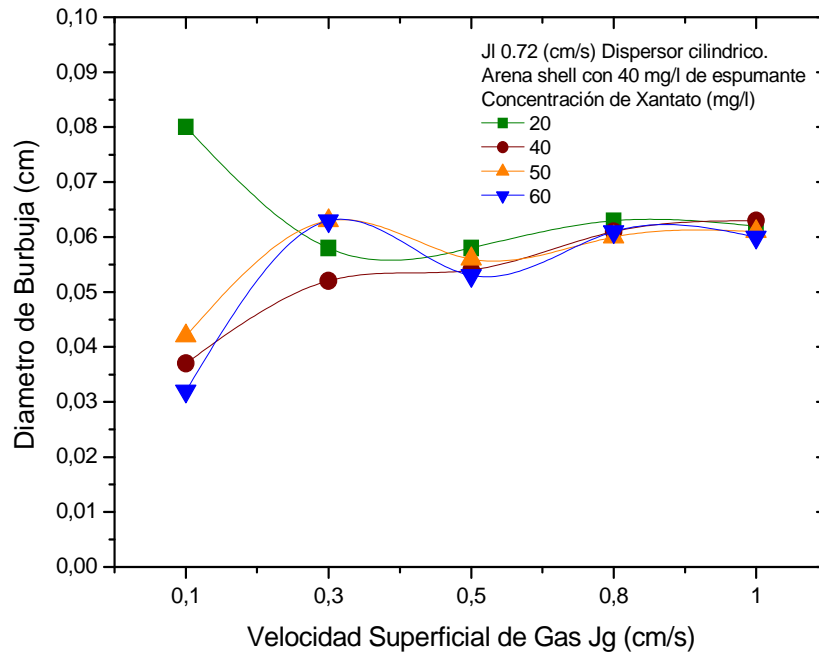


Figura IV.17 Diámetro de burbuja (cm) vs velocidad superficial de gas. Efecto concentración de xantato.

Se calculó la constante cinética de flotación aparente utilizando la ecuación (10) del modelo tipo pistón, de resultados anteriores se pudo comprobar que el reactor columnar utilizado en este trabajo de investigación presenta un mezclado tipo pistón [63]. Los resultados encontrados en la figura IV.18 (d), muestran que la constante de flotación tiende

a seguir el mismo patrón de comportamiento que los parámetros de la dispersión, donde se observa la pérdida de la linealidad a J_g de 0.3 cm/s para luego incrementar proporcionalmente al J_g .

IV.2.2 Mezclas Colector – Promotor

Las pruebas anteriores mostraron claramente la influencia de la química del sistema (concentración de xantato) en la velocidad de transferencia de la especie plata – xantato a la fase espuma y esta (eficiencia) es mayor cuando la concentración del colector es de 60 mg/l. Se ha mencionado en la literatura que la velocidad de eliminación de la especie hidrofóbica, se puede mejorar usando combinaciones de colector y promotor.

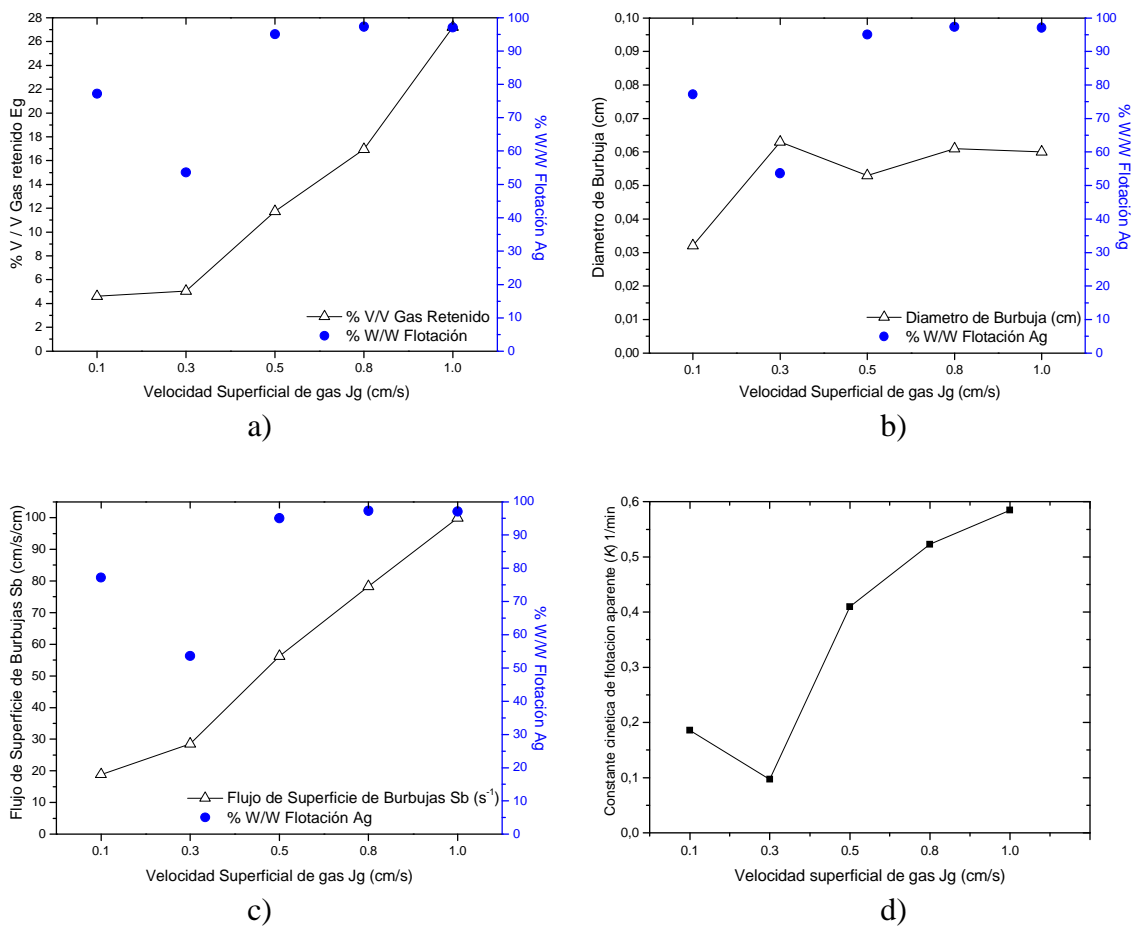


Figura IV. 18 Propiedades de la dispersión Eg, Db, Sb y constante de velocidad de flotación (k) min^{-1} vs velocidad superficial de gas. 60 mg/l de XIP, JI 0.72 cm/s.

Las pruebas mezclando xantato y promotor tipo ditiofosfatos, se llevaron a cabo con 60 mg/l de ambos reactivos es decir, usando 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 245, en otra prueba 30 mg/l de xantato y 30 mg/l de XL 2945 y en una tercera prueba usando solamente promotores. Las hojas técnicas de estos reactivos proveídos por ALKEMIN S.A de S.R.L, se encuentran en el anexo 1.

Los resultados encontrados se presentan en la figura IV.19, Donde se grafica el % W/W de flotación de plata vs. la velocidad superficial de gas, se observa que las pruebas realizadas con combinaciones de xantato y promotor XL 245 y XL 2945 respectivamente presentan las recuperaciones más bajas, mientras que las pruebas usando combinaciones de xantato con los promotores XL 245 y XL 2945 presentan un comportamiento similar a la prueba usando solo xantato, excepto para esta última a J_g de 0.3 cm/s, donde la recuperación disminuye drásticamente, no obstante las recuperaciones logradas después de este J_g mantienen cierta similitud especialmente cuando se utiliza el XL 2945.

Del análisis de las propiedades de la dispersión se pudo comprobar que la semejanza de estas pruebas analizadas se debe principalmente a la química del sistema la cual provoca que la eficiencia de eliminación de plata, de la solución madre mantenga pocos cambios en las recuperaciones logradas. Se observa también en la figura IV.19 que la mezcla promotor XL 245 y XL 2945 no favorece la eficiencia de eliminación de plata de la fase acuosa no obstante que las propiedades de la dispersión gas retenido, diámetro de burbuja y S_b son muy similares tal como se puede apreciar en la figura IV.20.

La figura IV.20 muestra las propiedades de la dispersión de estas pruebas donde se observa que el gas retenido promedio en la columna no varía significativamente con el tipo o mezcla de promotor empleada.

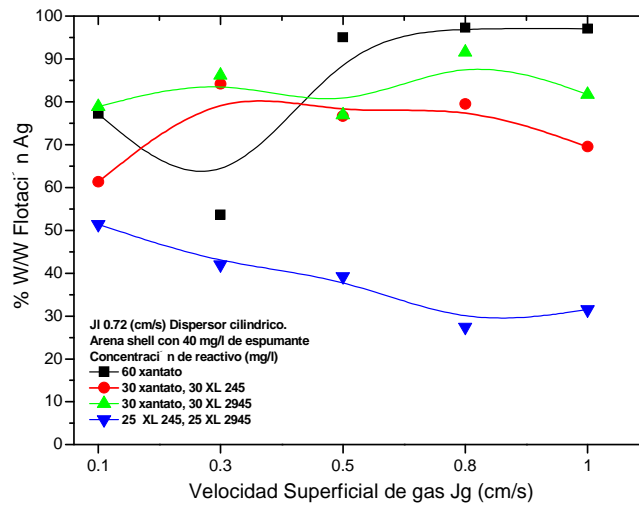


Figura IV.19 % w/w flotación de plata vs velocidad superficial de gas.
Efecto combinación colector – promotor.

El gas retenido incrementa linealmente con el J_g , de la figura IV.19 se observa que la mejor recuperación se obtiene a un valor de J_g de 0.8 cm/s, donde las variaciones de gas retenido para cada prueba desarrollada es de alrededor del 2% lo que indica que la química de la solución con la mezcla xantato – promotor XL 2945 resulta más apropiada para llevar a cabo la separación de plata de efluentes base tiosulfato.

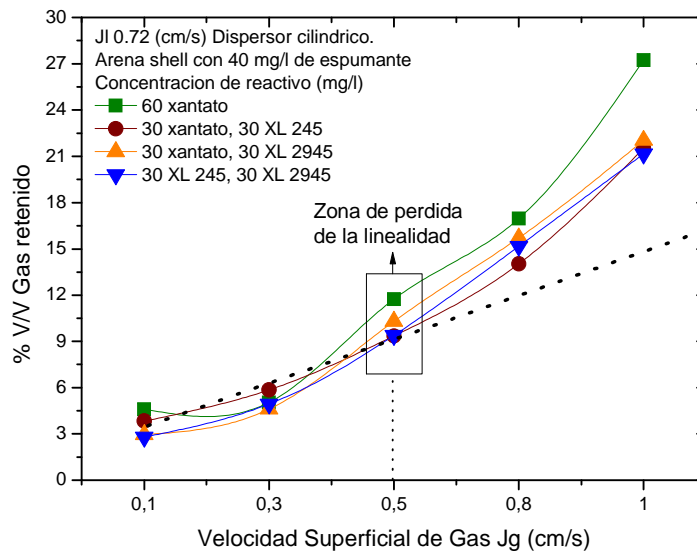


Figura IV.20 % v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas.
Efecto combinación colector – promotor.

El análisis del diámetro de burbuja para estos sistemas de flotación iónica de plata se presenta en la figura IV.21, esta presenta los Db promedio en la columna de flotación, se observa un fenómeno curioso, puesto que, el incremento del tamaño de burbuja obtenido a, J_g de 0.3 cm/s, tiende a incrementar el % w/w de la flotación, esto puede ser debido como un primer acercamiento a la mayor densidad burbuja – especie (xantato de plata), la cual vence sin dificultad las corrientes hidrodinámicas en la columna y ascienden a mayor velocidad, mejorando con esto la eficiencia y rapidez de transferencia de la especie hidrofóbica contenida en la zona de colección a la zona de espuma, la figura IV.22 muestra una imagen de la apariencia de las muestras de concentrado, colas y alimentación colectadas durante cada una de los experimentos realizados.

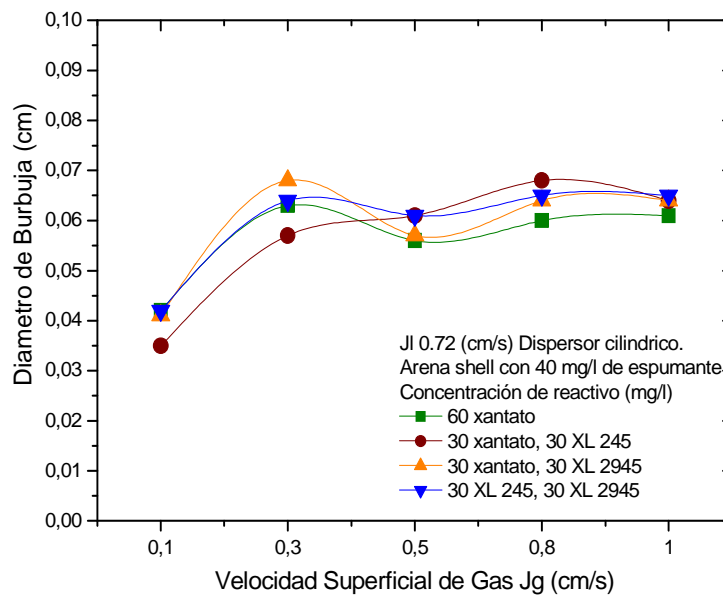


Figura IV.21 Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas.
Efecto combinación colector – promotor.

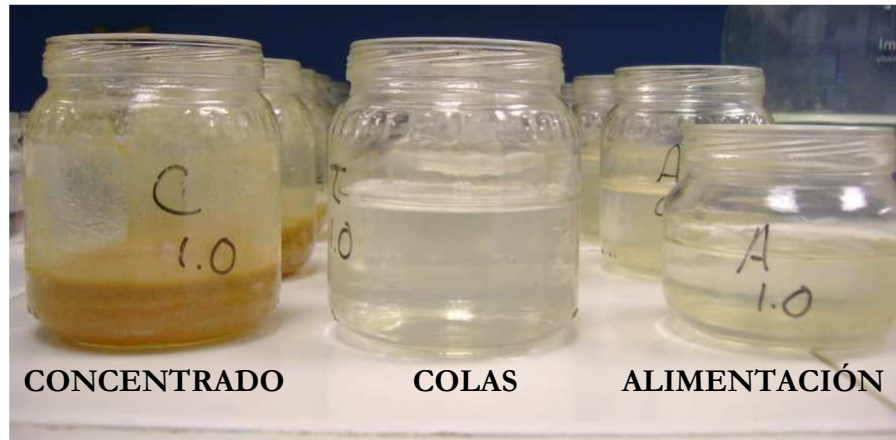


Figura IV.22 Apariencia física de las muestras del concentrado, colas y alimentación tomadas en condiciones de J_g 0.1 J_l 0.72 cm/s y combinación xantato promotor XL 2945.

De la figura IV.21 también se puede apreciar que el Db incrementa con el J_g . Esto quiere decir que con cada incremento de J_g se genera mayor cantidad de burbujas en el dispersor, las cuales conforme ascienden y debido a que se encuentran demasiado juntas tienden a unirse y formar burbujas de mayor tamaño, favoreciendo el proceso de remoción de iones de plata atrapados por la molécula de xantato y promotor, por efecto de la mayor densidad del agregado burbuja – especie.

Otro motivo del ligero incremento del tamaño de burbuja es debido a las corrientes de circulación interna de las burbujas de menor tamaño hacia la base de la columna, permitiendo ascender a las de mayor tamaño de manera continua y sin circulación.

La figura IV.23 muestra a detalle la variación del tamaño de burbuja y su efecto en la eficiencia de eliminación de la solución madre de las especies hidrófobas, para las soluciones conteniendo plata iónica base tiosulfato, con 40 mg/l de espumante, 30 mg/l de XIS, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 a J_l de 0.72 cm/s (3.0 lpm) de la corriente de colas.

De esta figura se observa claramente que la flotación iónica de plata de este tipo de soluciones se ve favorecida con el incremento del tamaño de burbuja, puesto que burbujas

75% más grandes (de 0.04 cm a 0.07 cm) para J_g de 0.1 a 0.3 cm/s mejoran la eficiencia de separación incrementando en un 10%. Se observa además que nuevamente la disminución del tamaño de burbuja causa que el % w/w de flotación de plata sea menor. Por lo cual para esta prueba se puede asumir un tamaño óptimo de burbuja entre 0.6 y 0.7 mm.

Así también como el gas retenido, los datos graficados del flujo de superficie de burbujas S_b y la constante cinética de flotación, mantienen un comportamiento análogo con las propiedades de la dispersión (J_g , ϵ_g y D_b).

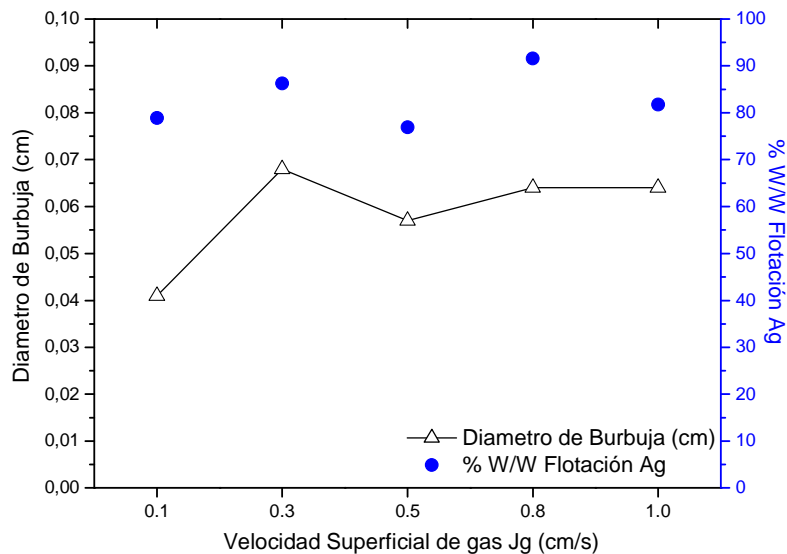


Figura IV.23 Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y J_l de 0.72 cm/s.

IV.2.3 pH de la solución

Se ha visto que la química del sistema juega un papel fundamental en el sistema de flotación iónica de plata de soluciones diluidas base ditiofosfato, provenientes de laboratorios de rayos X. La influencia va desde el dosificar una determinada cantidad de espumante, la cual determinará las propiedades de la dispersión y la hidrodinámica (movimiento de fases) en la columna.

Más importante aunque sin demeritar el espumante es la concentración de xantato y la combinación usando promotores por ejemplo los usados en esta investigación XL 245 y XL 2945, se ha determinado que la mejor combinación es usando 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de XL 2945, no obstante la relación con XL 245 y con solo xantato también presenta excelentes resultados. De estas pruebas hemos podido determinar la concentración de xantato [X] y combinación de promotor [XL], cabe mencionar que el pH fue monitoreado durante cada prueba, donde se determinó que cada una varía e incrementa el pH con cada valor de Jg así la tabla IV.1 muestra los valores típicos del incremento de pH.

Tabla IV.1 Variación del pH, 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de XL 245

Jg (cm/s)	pH
0.1	7.25
0.3	7.58
0.5	7.78
0.8	7.98
1.0	8.16

Por lo tanto continuando con la evaluación de la química del sistema, se decidió realizar las pruebas de flotación manteniendo constante el pH, los valores estudiados fueron; 6.0, 7.0 y 8.0, para los dos primeros casos el pH fue ajustado con H₂SO₄ (ácido sulfúrico concentrado) y para el pH de 8.0 fue ajustado con perlas de NaOH de pureza elevada (99.9%).

El procedimiento fue agregar determinada cantidad de H₂SO₄ ó NaOH según a cada valor de Jg estudiado y analizar continuamente el pH de la solución, una vez estable el pH se procedió a la toma de muestras en el orden citado. Los resultados encontrados de la eficiencia de separación se presentan en la figura IV.24 la cual gráfica el % w/w de flotación de plata vs velocidad superficial de gas, se incluye además en el gráfico los resultados encontrados cuando no se ajusta el pH (pH variable).

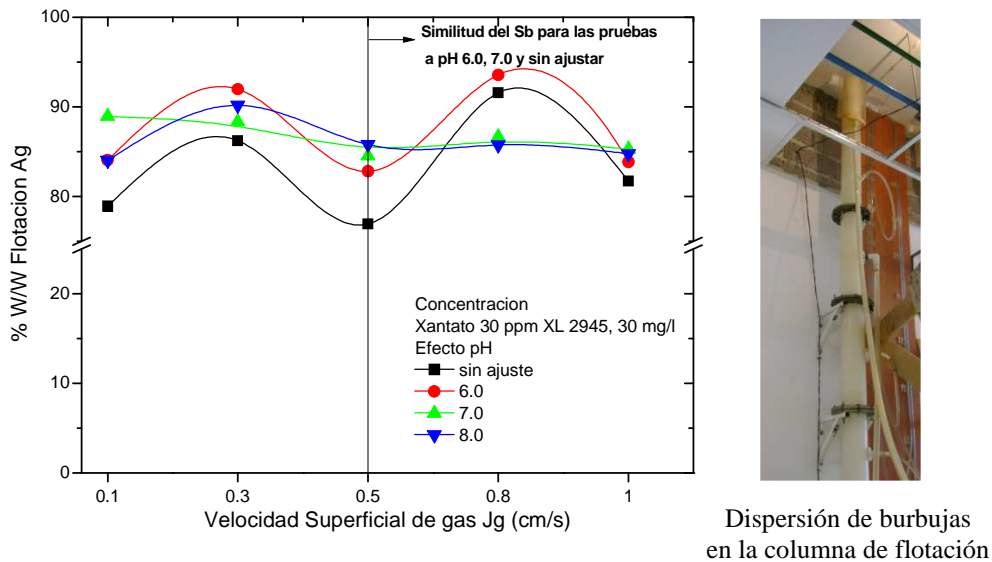


Figura IV.24 % W/W flotación Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y JI de 0.72 cm/s. Efecto pH.

Respecto a la curva obtenida para la prueba sin ajustar, el pH presenta cierta similitud a la lograda a pH constante de 6.0. Estas curvas presentan un comportamiento sinusoidal, resultado de la alteración de la hidrodinámica del sistema originada por la modificación de las propiedades de la dispersión (J_g , ϵ_g , D_b) y de estos se obtiene el S_b . La figura IV.25 muestra los valores de gas retenido, para estas pruebas se observa que el ϵ_g incrementa con el J_g y es ligeramente mayor para el sistema a pH 6.0 constante y menor para el pH 8.0 constante. La curva obtenida a pH 6 constante como se puede observar de la figura IV.24 presenta las mejores eficiencias de separación (94.0 % a J_g de 0.8 cm/s y 92 % a J_g de 0.5 cm/s).

Las variaciones del % W/W de flotación, son debido a los cambios del tamaño de burbuja por ejemplo a pH 6.0 y J_g 0.1cm/s, el D_b promedio es de alrededor de 0.38 mm también es sabido que burbujas de menor diámetro tienen bajas velocidades de ascenso, esto contribuye aún más a la presencia de gradientes de concentración en la columna, derivados también en parte por el modelo de mezclado tipo pistón o tapón. De las pruebas realizadas y observadas en la columna de flotación, se puede verificar que en la zona más alta de la columna (por encima de la alimentación y hasta la fase espuma) la solución se ve

de un color café pardo intenso, sin embargo conforme la solución se acerca a la base de la columna, esta se torna de un color transparente debido a los gradientes de concentración de los complejos plata orgánico, causados por la captura de las especies hidrofóbicas de plata – xantato, plata – XL 2945, dicha mezcla dan a la solución un color café – pardo.

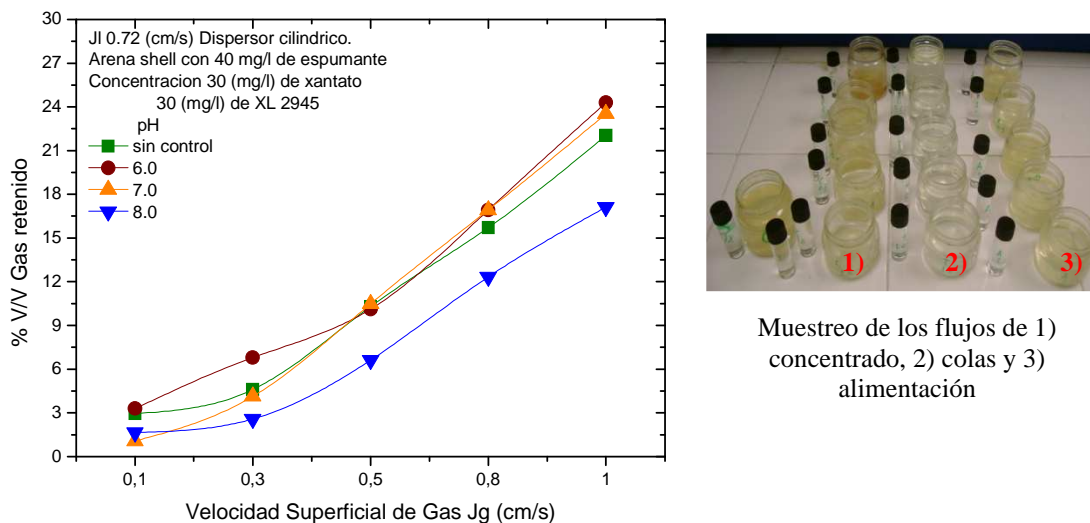


Figura IV.25 % v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas. Efecto pH de la solución.

Para el pH constante a 6.0 el incremento de J_g de 0.1 a 0.3 cm/s origina mayor eficiencia de separación del orden del 10 % (84 a 92%), no obstante que el diámetro de burbuja incrementa ligeramente como se muestra en la figura IV.26, inclusive incrementa con cada valor de J_g . Este incremento de D_b (en un 30% respecto al J_g de 0.1 cm/s). Por un lado se puede decir que disminuye el área superficial de burbujas disponible para la captura de las especies, sin embargo es necesario mencionar que también este incremento del D_b da mayor velocidad de ascenso a las burbujas con lo cual la transferencia de masa (plata – orgánico) de la zona de colección de espuma es significativamente mayor.

Mientras que para el J_g de 0.5 cm/s el D_b incrementa nuevamente y como ya se mencionó; la velocidad de transferencia de especies deseadas resulta que la eficiencia de separación vuelve a caer un 10% aproximadamente, esto es probablemente como una primera aproximación a los fenómenos hidrodinámicos del sistema ya que existe un periodo

de transición o equilibrio entre la química del sistema y la hidrodinámica, oponiéndose una con respecto a la otra, es decir; existe una competencia entre las propiedades hidrodinámicas de cierto sistema, los cuales tienden a producir corrientes de circulación de burbujas de menor tamaño hacia el fondo de la columna además del posible choque entre estos y su coalescencia liberando así las especies colectadas que debido a la química del sistema nuevamente son colectadas por más burbujas y haciendo cíclico el proceso.

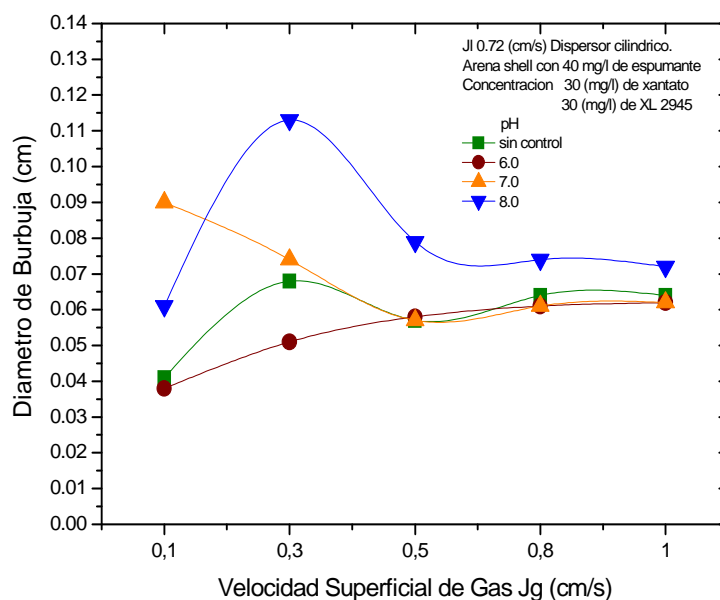


Figura IV.26 Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y JI de 0.72 cm/s. Efecto pH.

Continuando con el análisis de la curva a un pH constante de 6.0, se observa que continúa el incremento del Db (0.6 mm) con el J_g y con este, mayor cantidad de burbujas en el equipo de flotación, mejorando la eficiencia de flotación, tal como se aprecia en la figura IV.23. Un nuevo incremento de J_g a 1.0 cm/s a pesar de que el Db no varía significativamente, el % w/w de flotación de plata vuelve a disminuir por consecuencia de los efectos ya explicados.

Mientras que para las pruebas realizadas a pH 7.0 y 8.0 a pesar de que presentan buena recuperación a un J_g de 0.1 (89 y 84% respectivamente) pese a que para la de pH 8.0 la recuperación incrementa a un J_g de 0.3 cm/s (89%), después de este J_g y para ambos pH

estudiados (7.0 y 8.0) el comportamiento de la eficiencia de separación de plata tiende a disminuir con la velocidad superficial de gas. Este cambio es en parte a la competencia entre el movimiento de fases (hidrodinámica del sistema) continua y dispersa y a la química del sistema. Por otra parte también a las propiedades de la dispersión, resultado de las lecturas de la presión hidrostática obtenidas de los manómetros de agua instalados en la columna, los cuales como se puede ver en la figura IV.26 para el diámetro de burbuja y pH de 7.0, el Db disminuye con el Jg de (0.1 cm/s y 0.5 cm/s) a 0.9 mm a 0.5 mm, para después permanecer sin cambios notables; estas variaciones como ya se mencionó pueden influir en el proceso de colección de las especies hidrofóbicas. Sin embargo, la química del sistema ajustado con la dosificación de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) durante toda la prueba causa que las eficiencias de separación sean menores.

Caso similar sucede cuando el pH de 8.0 de la solución se mantiene constante, cabe mencionar que este se ajustó inicialmente, después de agregar todos los reactivos [M+], [e], [x], [XL]. El Db para estas pruebas se observa que incrementa con el Jg así, a Jg de 0.1 cm/s se tiene un Db de 0.6 mm, un aumento de Jg a 0.3 cm/s propicia como se ve en la figura, un incremento en la eficiencia de separación (% w/w flotación de plata), sin embargo el incremento de Jg causa que el Db disminuya nuevamente.

Como ya se explicó, diámetros de burbujas más pequeños tienen velocidades de ascenso más lentos disminuyendo la transferencia de especies de la zona de colección a la zona de espuma, además cabe mencionar que Db's menores tienen una densidad de burbuja menor y estas tienden a ser más bien recirculadas y enviadas hacia el fondo de la columna.

El análisis del flujo de superficie de burbujas para estas pruebas se presenta en la figura IV.27, esta confirma los resultados obtenidos en las graficas IV.24, IV.25, IV.26 como es de esperarse los sistemas con tamaño de burbuja mayores poseen Sb's (S-1) más bajos con pH 8.0 constante y valores de Sb's más altos a pH 6.0 constante, sin embargo se observa que para las pruebas a pH constante de 6.0, 7.0 y sin ajustar, que después del Jg 0.5 cm/s el Sb es similar.

La similitud de los datos de Sb para estas pruebas después del Jg de 0.5 cm/s da una información más clara de que el proceso es mayormente controlado más por la química del sistema que por el comportamiento hidrodinámico de las fases continua (líquido) y dispersor de burbujas de gas. De los resultados anteriores se puede establecer que el proceso de flotación iónica de soluciones diluidas de tiosulfato de plata se puede controlar y es más eficiente a pH ácido que a un pH neutro y/o básico.

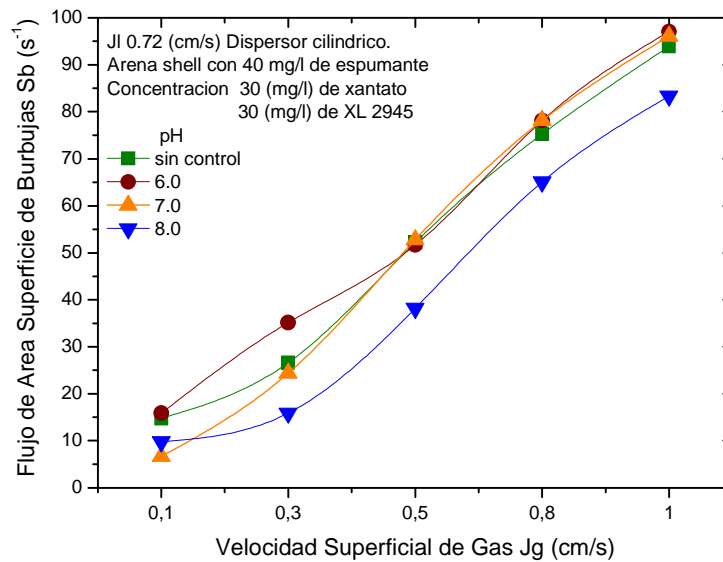


Figura IV. 27 Flujo de superficie de burbujas Sb (s-1) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y JI de 0.72 cm/s. Efecto pH.

IV.2.4 Concentración de espumante

Se ha visto de las primeras pruebas de caracterización de los dispersores usados, que la variación de la concentración de espumante influye directamente sobre las propiedades de la dispersión (Jg, ϵ_g , Db) y Sb. Así también se mencionó que la variación del tamaño de burbuja afecta principalmente al Jg óptimo de flotación. De esta manera la figura IV.28 muestra los resultados de la flotación iónica de plata, variando la concentración de espumante (40 y 20 mg/l) y manteniendo constante los siguientes factores:

- JL colas =0.72 cm/s
- Concentración de XIS=30 mg/l
- Concentración de promotor XL 2945 =30 mg/l
- pH variable durante toda la prueba
- Dispersor cilíndrico

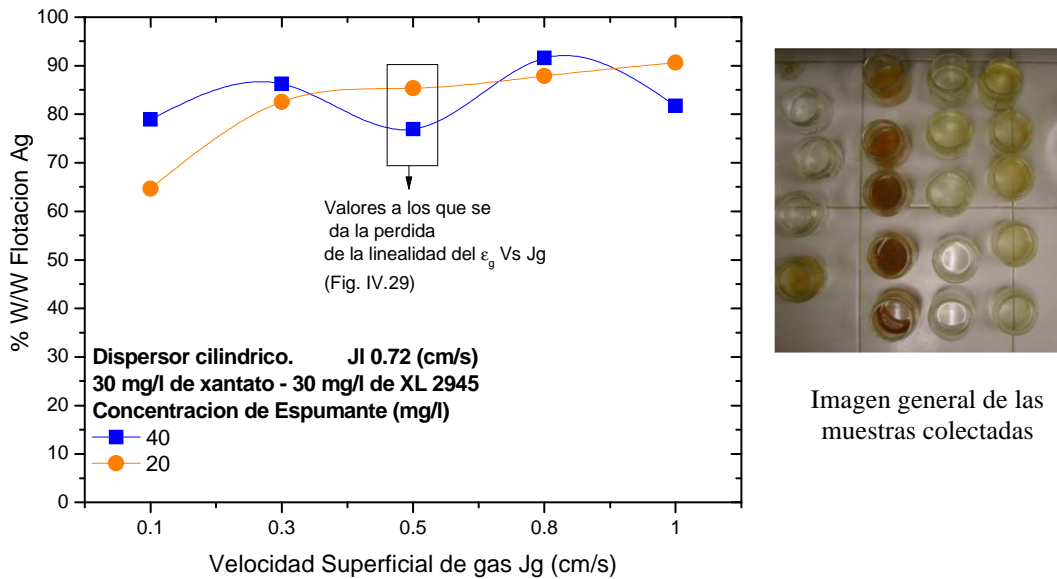


Figura IV.28 % W/W flotación Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y JI de 0.72 cm/s. Efecto concentración de espumante.

De la figura anterior se observa que para la prueba con 20 mg/l, la recuperación de plata de la solución madre incrementa con el J_g , así la máxima separación es alrededor del 90 % a un J_g 1.0 cm/s, se observa de las propiedades de la dispersión que el gas retenido ϵ_g sigue una trayectoria similar, incrementando con el J_g , el aumento es lineal hasta J_g de 0.5 cm/s después se desvía, tal como lo muestra la figura IV.29, esto se ha reportado en la literatura como un cambio en el régimen de flujo de burbujas, de homogéneo (en tamaño) a turbulento (burbujas chicas junto a burbujas grandes).

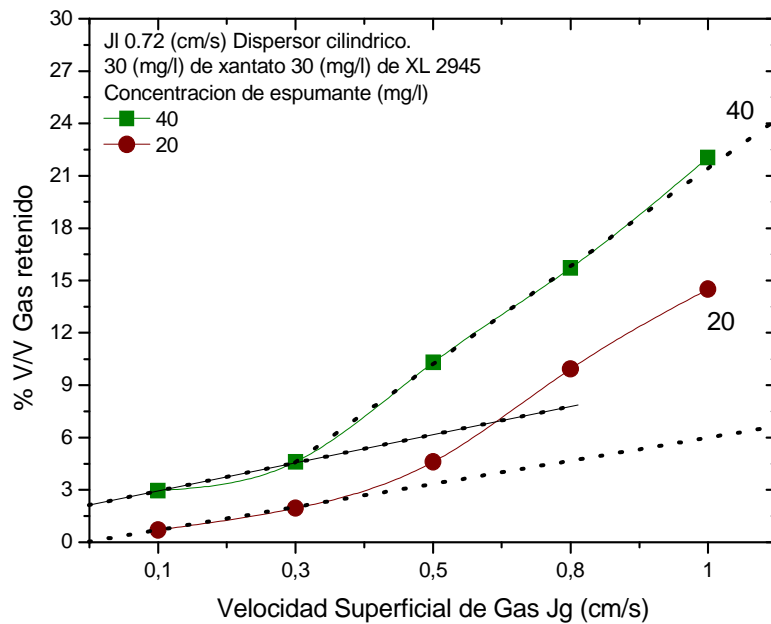


Figura IV.29 % v/v gas retenido vs velocidad superficial de gas.
Efecto pH de la concentración de espumante.

Estas variaciones en la linealidad como se observa en la figura IV.29, tienen explicación en la variación del tamaño de burbuja tal como lo muestra la figura IV.30, donde como se vió en la figura anterior la linealidad cambia a J_g 0.3 cm/s, así también la figura IV.30 presenta la variación del tamaño de burbuja, a este J_g el Db disminuye y continúa disminuyendo hasta el J_g de 0.1 cm/s con Db 's promedio de 0.8 mm.

De los datos obtenidos de recuperación y tamaño de burbuja, se tiene que el % w/w de plata flotada para la concentración de 20 mg/l, incrementa en un 5 % aproximadamente de J_g 0.3 cm/s a J_g 1.0 cm/s con una variación del tamaño de burbuja de casi el doble, a J_g de 0.3 cm/s el Db es de 1.5 mm y este disminuye en el J_g hasta 0.8 mm. Es decir el tamaño de burbujas menores a 1.5 mm y hasta 0.8 mm no repercute decididamente sobre el % w/w de flotación de plata, solo 5% más respecto al J_g de 0.3 cm/s, a J_g de 0.5 a 1.0 cm/s, sin embargo con cada incremento de J_g se generan mayor cantidad de burbujas, inclusive de menor diámetro. Por lo que se necesita valorar si mayor cantidad de gas (aire) inyectado, repercute en el grado necesario para la recuperación deseada o en su caso evitar inyectar gas en exceso.

El análisis de la curva obtenida para la prueba con 40 mg/l de espumante, muestra que un incremento del tamaño de burbuja de J_g 0.1 cm/s a 0.3 cm/s presenta mayores eficiencias de separación Figura IV.30, esto es congruente con las propiedades hidrodinámicas de burbujas de mayor tamaño respecto a las de menor tamaño, las primeras ascienden más rápido, además a J_g de 0.3 cm/s la cantidad de burbujas generadas es mayor, mientras que las más pequeñas ascienden a una mayor velocidad al tope de la columna aumentando así su tiempo de residencia y son más susceptibles al circular hacia el fondo de la columna.

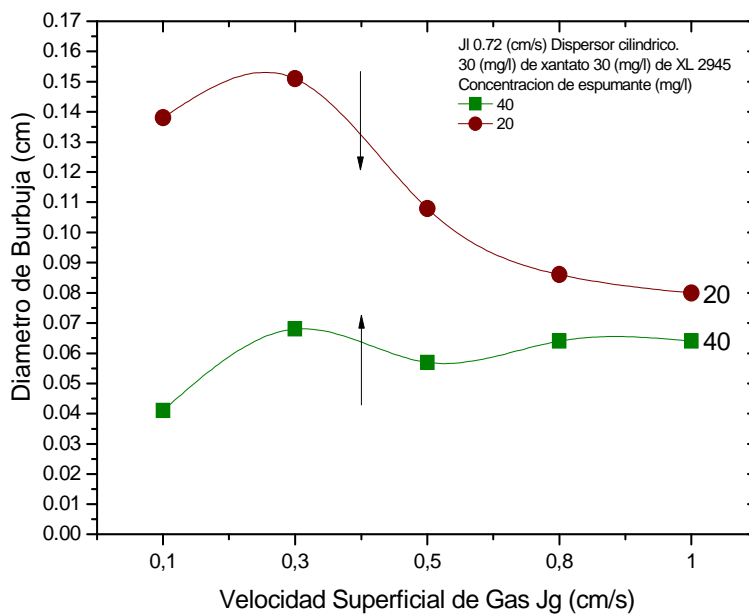


Figura IV.30 Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y J_l de 0.72 cm/s. Efecto [e].

Se observa de las figuras IV.28, IV.29 y IV.30, para la curva con 40 mg/l que la pérdida de linealidad detectada de la grafica del % v/v gas retenido vs el J_g , también se detecta cuando se grafica el D_b vs el J_g y el tamaño de burbuja a J_g de 0.5 cm/s, valor al cual la tendencia a incrementar del ϵ_g cambia y estos cambios influyen en la eficiencia de separación de la plata y la recuperación disminuye cuando el D_b es de alrededor de 0.57 mm, por lo que la flotación iónica de complejos plata – xantato – XL-2945 se ve favorecido

cuando los diámetros de burbuja son mayor a 0.6 mm tal como se observa en la figura IV.28.

Inclusive para esta concentración de espumante (40 mg/l) y un J_g de 0.8 cm/s se obtiene la máxima recuperación alrededor del 91.5 %. Por lo tanto se comprueba el efecto benéfico de mayor concentración de espumante, mientras tanto no es determinante ya que tiene más influencia si se usa solo xantato o combinaciones de xantato – promotor.

La figura IV.31 muestra los valores de S_b (s^{-1}) vs J_g , para las pruebas variando la concentración de espumante es muy clara la diferencia de la cantidad de superficies de burbuja para 40 y 20 mg/l de espumante, no obstante las diferencias de estas eficiencias de separación son muy similares. Esta gráfica también detecta el cambio de la linealidad o variación de las propiedades de la dispersión.

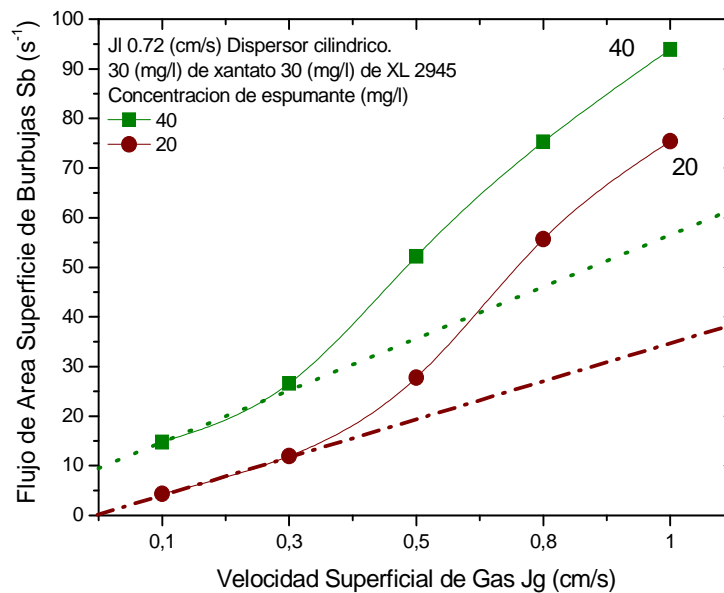


Figura IV. 31 Flujo de superficie de burbujas S_b (s^{-1}) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y J_l de 0.72 cm/s. Efecto [e].

IV.2.5 Efecto JI en la recuperación

Se ha mencionado que el JI es la velocidad superficial de líquido (cm/s), los flujos volumétricos de alimentación y descarga (colas) se hacen referencia en este trabajo de tesis, como velocidad de alimentación por unidad de superficie y por unidad de tiempo, esto con la finalidad de escalar a nivel piloto.

De los resultados anteriormente discutidos, se ha obtenido la importancia de la química del sistema; concentración de xantato. El uso de combinaciones xantato – promotor. Control del pH (constante). Dosificación de espumante, en cada una de estas variaciones se ha logrado incrementar la eficiencia de separación, paulatinamente y en poca proporción especialmente cuando se rebasa el 90% de recuperación, tal como lo muestra la tabla IV.1.

Tabla IV.2 Máximas recuperaciones en el proceso de flotación iónica de plata

Efecto	Máxima recuperación	Condición Jg
Concentración de xantato 60 mg/l	98	0.8
Combinación xantato – promotor XL 2945	93	0.8
pH (6.0) xantato XL 2945	95	0.8
Dosificación de espumante (20 mg/l)	92	1.0

Se menciona en la literatura que tanto el Jg como el JI son variables de maquina en el proceso de flotación iónica. La grafica IV.32 presenta los datos graficados de la eficiencia de separación de plata acomplejada en forma de compuestos hidrofóbicas en función de la variación del Jg a diferentes valores de JI, refiriéndose a la velocidad de descarga, se toman el valor de colas (descarga), puesto que del flujo de alimentación no se tiene conocimiento de cuanto permanece en la zona de colección y cuanto en la zona de espuma.

Se observa de esta figura que el incremento del JI de alimentación y descarga, permite reducir el Jg de óptima recuperación, así por ejemplo el JI de 1.13 cm/s se obtiene una máxima flotación de plata a Jg de 0.1 cm/s, mientras que para el JI de 0.72 cm/s, esta óptima separación esta para Jg de 0.8 cm/s, un descenso en el JI a 0.42 cm/s incrementa el Jg óptimo logrando la mayor recuperación (92 %) a Jg de 1.0 cm/s. Esto es debido principalmente a la mayor cantidad de material (solución conteniendo los complejos plata – xantato – promotor) alimentado no solo con velocidades superficiales de flujo más altos se recupera más, además de disminuir la cantidad de gas retenido, sino que también permite procesar mayor volumen en menor cantidad de tiempo.

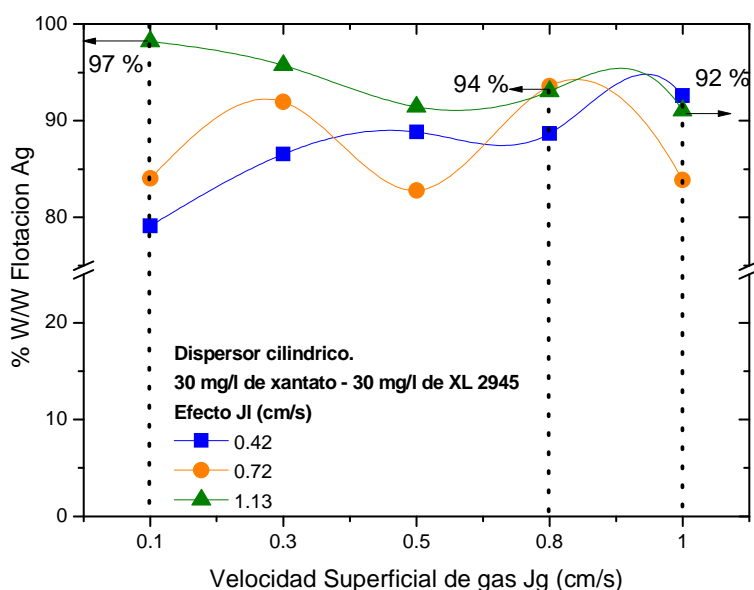


Figura IV.32 % W/W flotación Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945. Efecto JI (cm/s).

La figura IV.33 muestra el % w/w de flotación de plata vs. el tiempo de residencia del continuo, se observa claramente que el tiempo de residencia del continuo disminuye con el Jg esto ocasiona que la eficiencia de separación disminuya, debido a las siguientes razones; una que el tiempo de contacto entre la fase dispersa y fase continua disminuye a mayores Jg y dos el tamaño de burbuja incrementa con el Jg por lo tanto menor tiempo de residencia y mayor tamaño de burbuja disminuyen la eficiencia de separación.

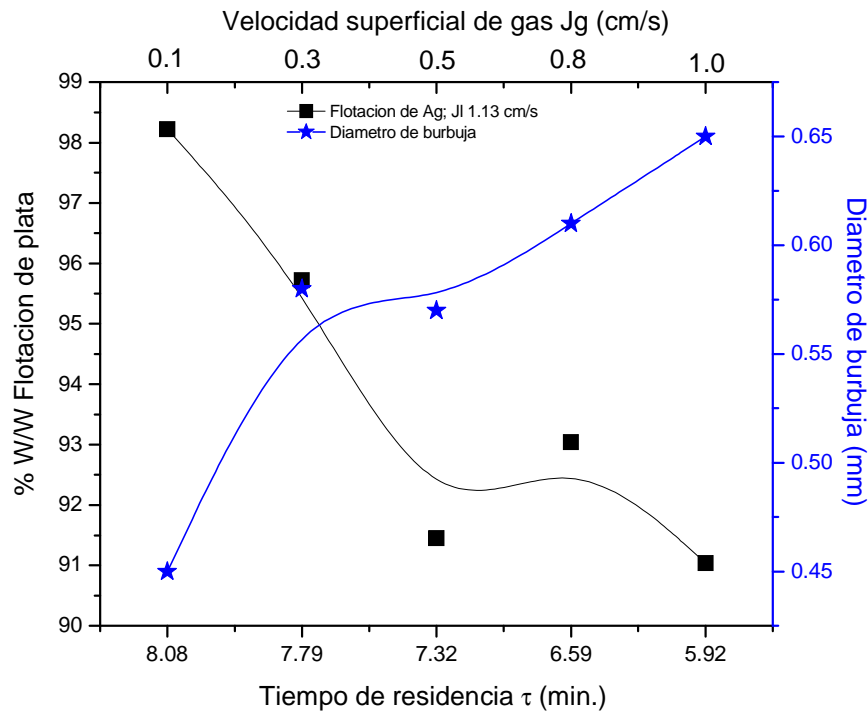


Figura IV.33 % W/W flotación Ag y Diámetro de burbuja (mm) vs Tiempo de residencia. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945. Efecto JI (cm/s).

La figura IV.34 presenta los valores de gas retenido para las pruebas de flotación de plata variando el JI de esta, se observa que la cantidad de ϵ_g en la columna es muy similar para el JI de 1,13 y 0.72 cm/s especialmente a J_g de entre 0.1 a 0.5 cm/s. Después de este rango de J_g inclusive, el incremento lineal se pierde y las similitudes de ϵ_g para ambos JI's estudiados se empiezan a desviar siendo mayor para el JI 1.13 cm/s, este cambio en la linealidad indica el cambio de régimen de flujo como ya se ha mencionado y es constante para valores de J_g de entre 0.1 y 0.5 cm/s.

No obstante la similitud del ϵ_g en estas dos pruebas, la eficiencia de separación dista mucho, especialmente por los J_g óptimos obtenidos, así para el JI 1.13 cm/s es suficiente, un J_g de 0.1 cm/s con un ϵ_g de 2.8 %, mientras para el JI de 0.72 se necesita un J_g de 0.8 cm/s lo cual esto es seis veces más la cantidad de gas retenido (16.9 %). De la figura IV.34 además se observó que de los tres JI estudiados el de 0.42 cm/s no solo presentó eficiencias de separación menores, sino además los valores de ϵ_g son significativamente menores a los

de las pruebas a JI de 0.72 cm/s y 1.13 cm/s, por lo que la disminución del flujo de alimentación y descarga influye más drásticamente en las propiedades de la dispersión a JI mayores, por lo que de estas pruebas de flotación variando el JI, se puede especificar que conviene más trabajar a JI grandes respecto a JI pequeños (0.42 cm/s).

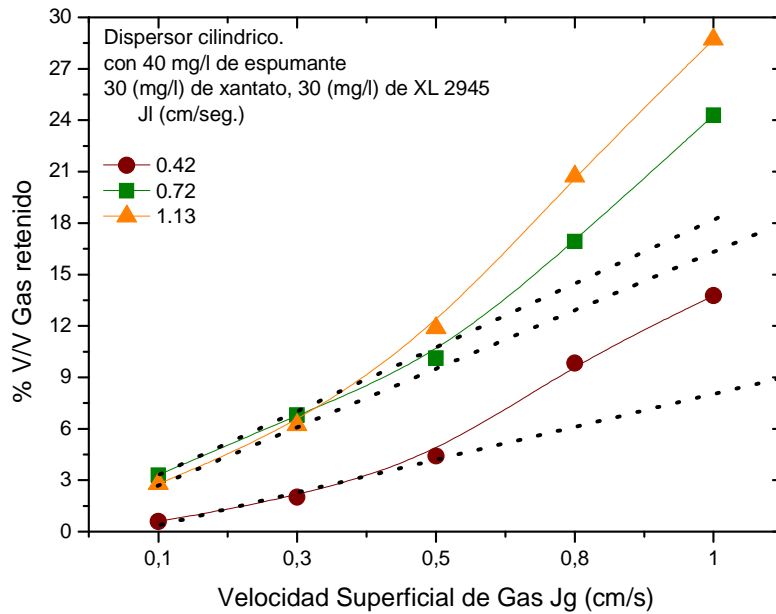


Figura IV.34 % V/V gas retenido vs velocidad superficial de gas.
Efecto de la velocidad superficial de líquido.

De esta figura además se observa que al igual para los datos a un JI de 0.72 y 1.13 cm/s hay un rango de J_g donde el gas retenido es lineal y es de J_g de 0.1 a 0.5 cm/s, después el ϵ_g pierde la linealidad con el J_g . Este cambio de linealidad del ϵ_g indica no solo el cambio de régimen de flujo sino además el rango de J_g de operación de la columna de flotación.

La figura IV. 35 presenta el diámetro de burbuja vs. el J_g , para las pruebas de flotación iónica de plata variando la velocidad superficial de líquido JI (cm/s), para el experimento a JI de 0.42 cm/s (1.77 lpm) se observa que el D_b disminuye con el incremento del J_g sin embargo el tamaño de burbuja respecto a las pruebas a JI de 0.72 y 1.13 cm/s (3.0 y 4.8 lpm) respectivamente es notablemente mayor especialmente a valores pequeños de J_g

(cm/s), el D_b a J_l de 0.42 cm/l disminuye un 48 % desde el J_g de 0.1 a 1.0 cm/s esta disminución del tamaño de burbuja es congruente con la curva de recuperación presentada en la figura IV.32 cm/s donde el % W/W de flotación de Ag aumenta progresivamente hasta lograr un máximo de 92 % a J_g de 1.0 cm/s.

Mientras los valores de D_b para las pruebas a J_l de 0.72 y 1.13 cm/s presentan cierta similitud y generalmente los D_b 's están entre 0.4 y 0.65 milímetros, esto implica grandes áreas superficiales específicas de burbujas disponibles para capturar el mayor porcentaje posible de especies en la zona de la colección de la columna, es evidente que demasiada área superficial de burbujas dentro de la columna la satura generando corrientes de recirculación y mezclado de fases continua y dispersa, esto causa que la eficiencia de separación disminuya, además también debido a que el diámetro de burbuja para estas pruebas tiende ligeramente a incrementar, como se aprecia en la figura IV.35.

Además no obstante que los diámetros de burbuja son muy similares para los experimentos a J_l de 0.72 cm/s y 1.13 cm/s, las recuperaciones logradas difieren mucho, esto es debido a que efectivamente las corrientes de líquido alimentadas causan corrientes de circulación las cuales provocan que las burbujas no emerjan y separen las especies colectadas.

Es recomendable operar la columna de flotación a J_g 's pequeños cuando los J_l 's son valores grandes esto es debido como se ve en la figura IV.32 a que los D_b 's son pequeños, tal como se muestra en la figura IV.35 donde se obtienen los tamaños más pequeños de burbuja 0.4 mm.

El sistema de formación de burbujas es el corazón del proceso de flotación iónica, de este depende primeramente la aireación en la columna de flotación, así como la distribución de gas (burbujas de aire) en el equipo. La mala distribución de gas y como se ha mencionado en la literatura, es la principal causa de corrientes de circulación de las fases presentes, zonas en el equipo con diferente densidad relativa es decir, por el incremento de

la modificación hidrodinámica de la columna se da la tendencia de tener regiones con mayor concentración de burbujas y zonas con menor cantidad de burbujas de una región de alta densidad.

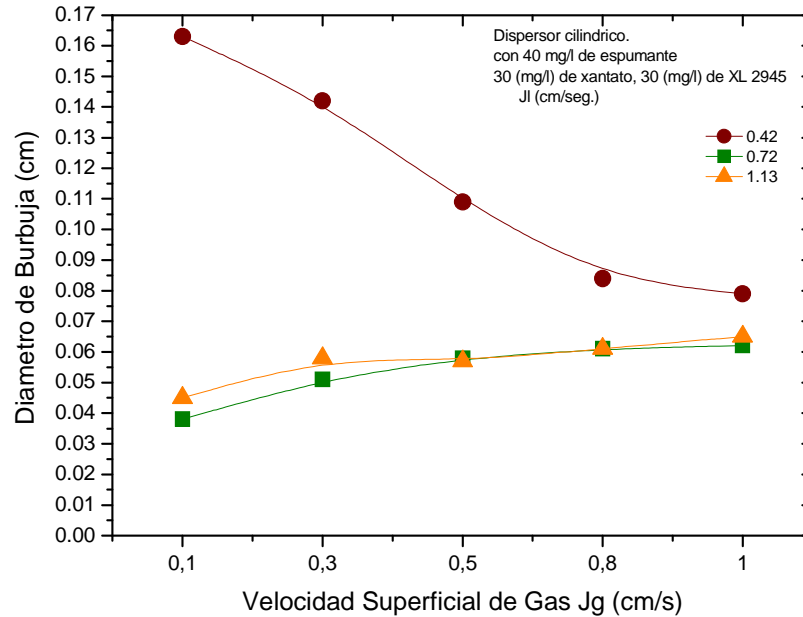


Figura IV. 35 Diámetro de burbuja (cm) promedio vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945. Efecto Jl.

IV.2.6 Geometría del sistema de dispersión

La figura IV.36 muestra el % w/w de flotación de plata en función del J_g , para los dos sistemas de dispersión empleados (plano y cilíndrico) con un área superficial para cada uno de $P= 24.81 \text{ cm}^2$, $C= 26.25 \text{ cm}^2$ respectivamente. Claramente se observa la ventaja de usar un dispersor cilíndrico, debido a su mayor área superficial.

De la figura se puede apreciar inclusive, que la máxima recuperación lograda es del 98%, es la mejor eficiencia de separación de todas las pruebas realizadas, así también a un J_l 1.13 cm/s, es decir mayor solución con contenidos de metales pesados puede ser tratado en menor tiempo posible. La recuperación que más se acerca a la lograda en la prueba de J_l

1.13 cm/s y con dispersor cilíndrico es la que evalúa el efecto de la concentración de xantato y 60 mg/l es la cantidad más eficiente.

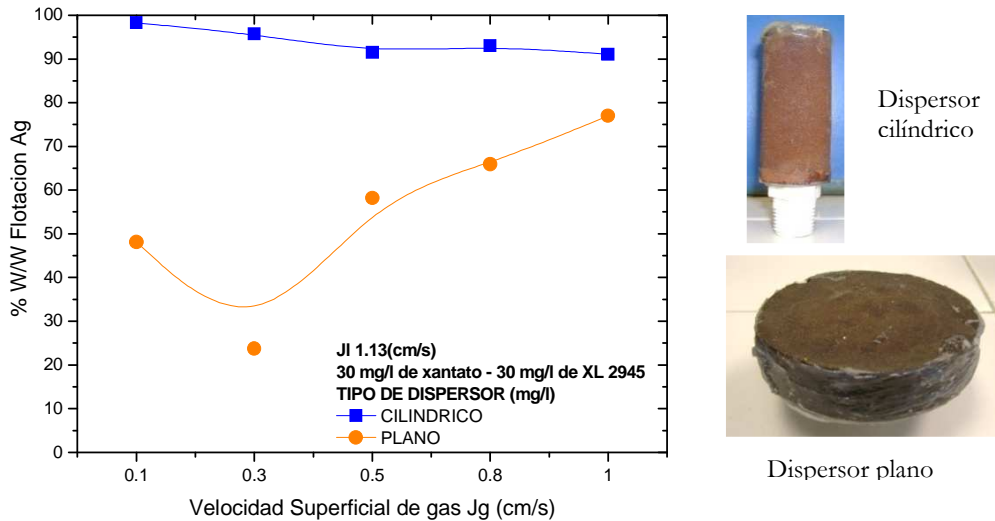


Figura IV. 36 % W/W flotación de Ag vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y Jl de 1.13cm/s. Efecto de la geometría del dispersor.

De la figura IV.36 se pueden observar las bajas recuperaciones para el dispersor plano, menores al 80% de separación. No obstante que ambos dispersores fueron sinterizados por dos horas y media a 250 °C, del área superficial de cada uno dependen las propiedades de la dispersión (J_g , ϵ_g , Db) y de estas deriva S_b (s^{-1}) tal como se puede observar en la figura IV.37, la cual muestra los valores de gas retenido globales en la columna de flotación, las diferencias entre el dispersor plano y cilíndrico son ampliamente distintos y son mayores para el sistema de dispersión cilíndrico.

Se observa además que la transición de un régimen de flujo homogéneo a otro turbulento se da a J_g de 0.5 cm/s, para ambos sistemas de dispersión el incremento proporcional entre el ϵ_g y J_g se da a J_g menores de 0.8 cm/s, esto sigue sosteniendo la teoría del rango de J_g de operación de la columna, para llevar a cabo operaciones relacionadas con el medio ambiente tal como lo es la flotación iónica.

La aplicación de valores de J_g pequeños, además de disminuir el consumo de gas comprimido, también permite tener un control más homogéneo en el tamaño de burbuja, tal como se observa de la figura IV.38, donde se grafica el diámetro de burbuja (cm) vs. el J_g , para el dispersor cilíndrico se observa que la homogeneidad del tamaño de burbuja de 0.1 a 1.0 cm/s el D_b sufre variaciones de 0.2 mm esto puede considerarse como despreciable, con el incremento del J_g el D_b incrementa para el dispersor plano a J_l 1.13 cm/s.

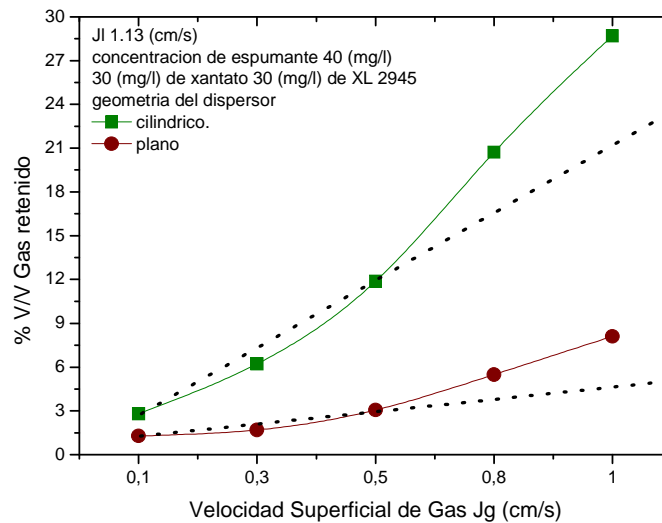


Figura IV. 37 % V/V Gas retenido vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y J_l de 1.13 cm/s. Efecto geometría del dispersor.

Para la curva obtenida por el dispersor plano se observa que a J_g de 0.1 cm/s, el D_b es de 0.3 mm, sin embargo un incremento del J_g de 0.3 cm/s el D_b sufre un repentino incremento de burbuja hasta un 100% más grande, el aumento del D_b afecta principalmente la eficiencia de separación tal como lo muestra la figura IV.36, donde a este J_g la eficiencia sufre una drástica caída del 48 % a J_g de 0.1 cm/s a 23 % a J_g de 0.3 cm/s.

Después del J_g de 0.3 el D_b tiende a disminuir con cada incremento del J_g y esto permite que la eficiencia de separación aumente hasta lograr un 77 % de recuperación de plata a J_g de 1.0 cm/s. Los valores de S_b calculados permiten observar como lo muestra la figura IV.38, por lo que el S_b incrementa proporcionalmente con el J_g .

Se ha reportado que el S_b puede representar adecuadamente los factores de máquina y físicas del proceso de flotación de minerales, sin embargo como ya se mostró en la figura IV.38 a J_g de 0.3 cm/s, este presenta un incremento en el tamaño de burbuja y repercute directamente en la eficiencia de separación siendo así explícito este fenómeno.

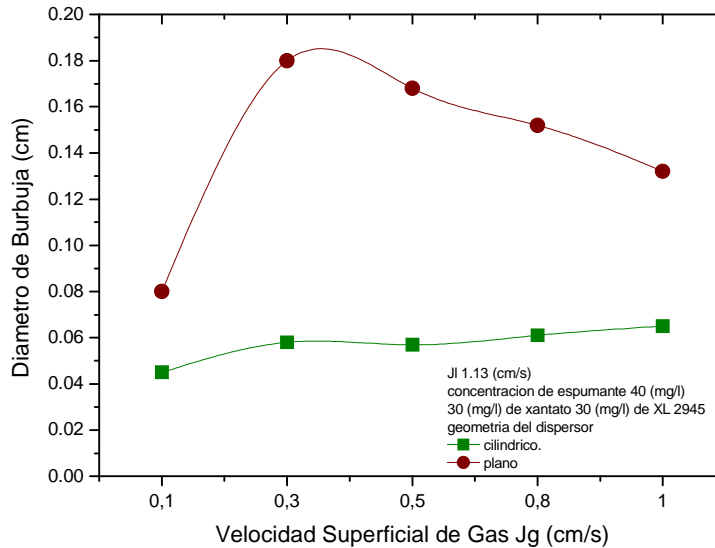


Figura IV. 38 Diámetro de burbuja (cm) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y J_l de 1.13 cm/s. Efecto geometría del dispersor.

Mientras si se usara solo la figura IV.39, que representa gráficamente los valores de S_b , en esta no se observa ninguna variación que pueda explicar la disminución de la eficiencia de separación presentada a J_g de 0.3 cm/s en el gráfico IV.36. Otra característica importante de este gráfico IV.39 es que a J_g de 0.1 cm/s se obtiene un S_b (s^{-1}) de 13.25 mientras que a J_g de 1.0 cm/s, el valor de es de 92.0 (s^{-1}), aunque las recuperaciones son excelentes a este J_g de 1.0 cm/s con estos valores de S_b .

Sin embargo, un S_b siete veces menor permite lograr eficiencias más grandes, esto puede ser debido a varios factores, uno de ellos el tamaño de burbuja de 0.45 mm. Mientras a J_g de 1.0 el D_b es de 0.65mm, otro factor son los gradientes de concentración que se presentan en la columna de flotación y estos son visibles debido al color de la solución,

conforme nos acercamos a la zona de burbujeo en la columna de flotación la solución tiende a ser nítida, clara y transparente, mientras conforme asciende a lo largo de la zona de colección la solución se torna de café primero y va variando a un café pardo y teñido ligeramente a un color café intenso. Se ha observado que J_l de 1.13 cm/s y usando el dispersor cilíndrico permite homogeneizar el tamaño de burbuja y se esperaría que también el % w/w de eficiencia fuera homogénea, sin embargo existen variaciones de hasta un 8 % de separación.

Por lo tanto de los resultados aquí presentados, el flujo de superficies de burbujas específicas que fluyen por unidad de área de sección transversal por unidad de tiempo no puede relacionar y representar los fenómenos que ocurren durante el proceso de colección de iones de metales acomplejados con orgánicos tipo xantato y ditiofosfato.

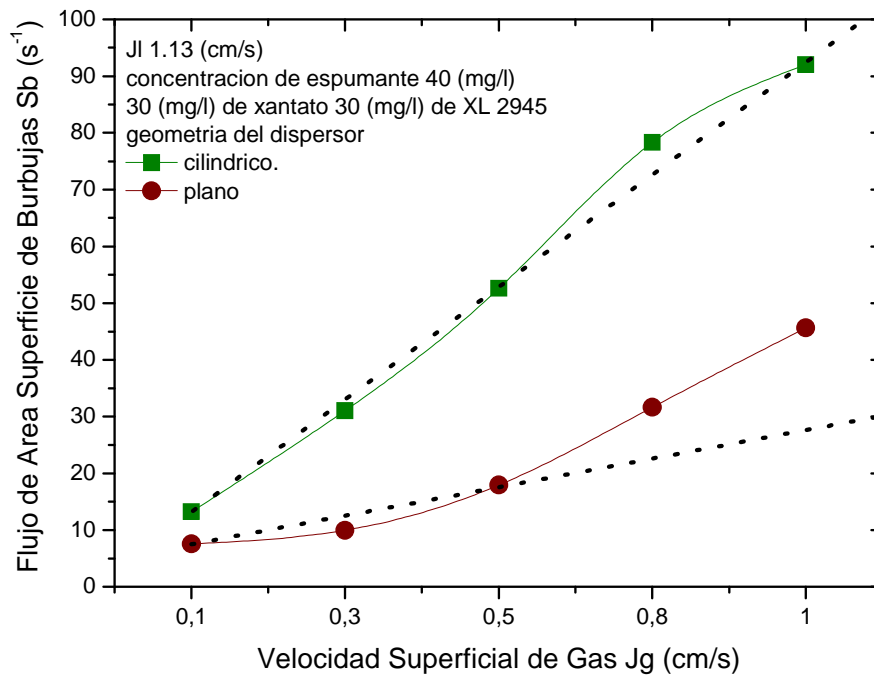


Figura IV. 39 Flujo de área superficial de burbujas S_b (S^{-1}) vs velocidad superficial de gas. 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de ditiofosfato XL 2945 y J_l de 1.13 cm/s. Efecto geometría del dispersor.

IV.3 Caracterización instrumental MEB y EDS

En las muestras colectadas en el flujo de concentrado fueron caracterizadas por MEB y EDS, donde se observó la presencia de partículas aglomeradas de los complejos plata – xantato. Estas muestras fueron filtradas y el sólido se secó a temperatura ambiente en un desecador por varios días, después del proceso de eliminación de agua las muestras fueron colocadas en un porta muestras y analizadas en el microscopio electrónico de barrido en combinación con microanálisis por dispersión de energías.

La tabla IV.3 muestra un EDS típico de la muestra plata – xantato isopropílico, se observan los elementos característicos del xantato que en su estructura poseen azufre y oxígeno. Como elemento mayoritario se tiene a la plata con 41%, se observan otros elementos los cuales se encuentran presentes en el líquido fijador diluido usado tal como, el aluminio el cual también es adsorbido por la molécula de xantato flotado y separado de la fase acuosa, en este presente trabajo, solo se decidió darle seguimiento a la cinética de eliminación de plata de la fase acuosa. Trabajos futuros se enfocaran en estudiar la selectividad y el grado de separación de otros elementos tal como sucede en este caso, esto es debido a que en muchas de las soluciones residuales no solo traen un metal iónico sino una variedad extensa de ellos.

Tabla IV.3 Composición semicuantitativa de los productos flotados.

Elemento	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Elemento Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Mn-K	0.0038	1.152	0.26	0.43	+/- 0.22	0.107
Fe-K	0.0028	1.105	0.19	0.31	+/- 0.23	0.076
O -K	0.0481	5.880	58.72	28.30	+/- 1.12	---
Mg-K	0.0013	2.316	0.42	0.31	+/- 0.12	0.173
Al-K	0.0083	1.810	1.84	1.50	+/- 0.11	0.754
P -K	0.0124	1.306	1.74	1.62	+/- 0.15	0.711
S -K	0.1486	1.161	17.86	17.25	+/- 0.34	7.299
Ca-K	0.0030	1.262	0.31	0.38	+/- 0.12	0.128
Ag-L	0.3317	1.245	12.71	41.30	+/- 1.08	5.195
Cu-K	0.0572	1.116	3.33	6.38	+/- 0.46	1.363
Na-K	0.0000	3.242	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
K -K	0.0000	1.101	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
Si-K	0.0153	1.446	2.61	2.21	+/- 0.11	1.067
Total			100.00	100.00		16.872

La figura IV.40 muestra el espectro de EDS característico de los organometálicos plata - xantato, se observa como principal característica la presencia de plata así como los constituyentes principales de la molécula de xantato y como impureza el aluminio el cual inevitablemente se adsorbe junto con la plata, por lo que como se vió anteriormente la cantidad necesaria de xantato es mayor a la estequiométricamente requerida y esto es debido a que las moléculas de xantato y/o promotores se absorben a metales indeseables como el aluminio, cobre entre otros.

En el espectro de EDS también se observa la presencia de silicio, esto es debido como ya se ha visto a que los dispersores están hechos de arena sílica de moldeo la cual está compuesto principalmente de óxido de silicio.

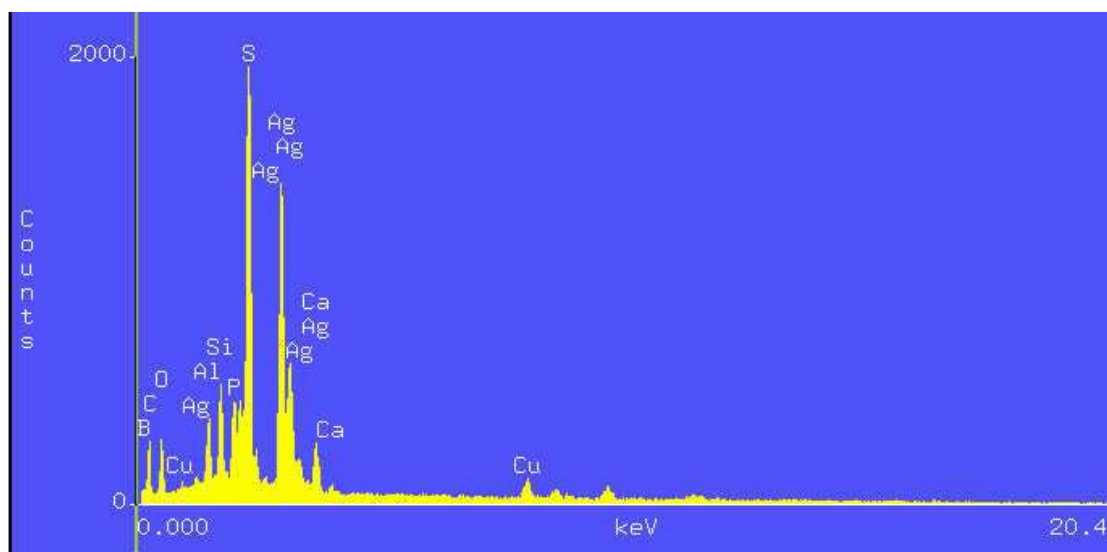


Figura IV.40 Espectro de EDS de los organometálicos plata – xantato – ditiofosfato.

La figura IV.41 muestra la morfología de los productos flotados de plata orgánico, se observa que consiste de masas irregulares de apariencia de compuestos tipo hidróxido, un análisis a detalle (6500X), muestra que los productos están formados por estructuras en forma de hilos o tubos microscópicos tal como se aprecia en la figura.

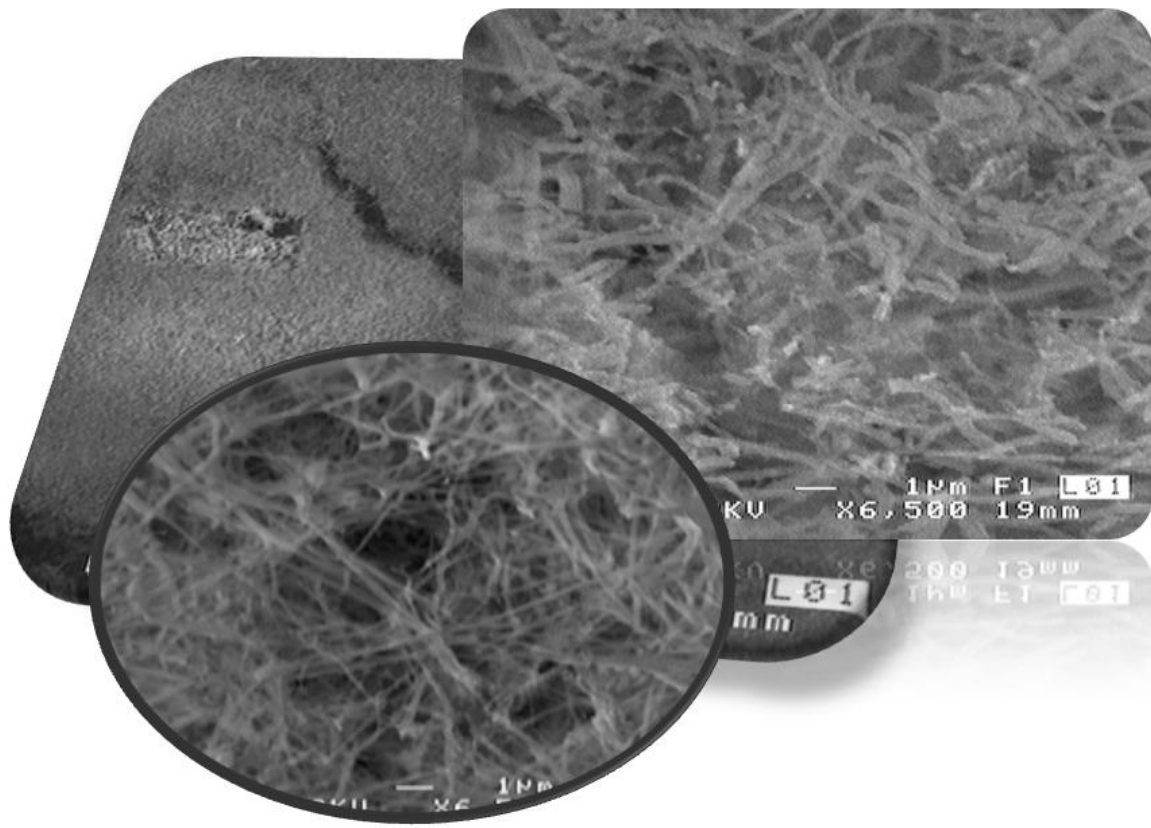


Figura IV.41 Morfología de los organometálicos plata – xantato – ditiofosfato.

Sistema con solo espumante

- La dispersión de burbujas de gas generada por los dispersores sinterizados bajo diferentes condiciones, generalmente presentan tamaños de burbuja menores a 1 mm.
- La caracterización hidrodinámica de los dispersores mostró que el gas retenido incrementa con la velocidad superficial de gas.
- El gas retenido incrementa con la concentración de espumante y es mayor para ambos dispersores cuando se tienen 50 mg/l de espumante.
- El diámetro de burbuja tiende a incrementarse ligeramente con el J_g , esto para ambos sistemas de dispersión.
- El cambio de linealidad (incremento proporcional del ε_g con el J_g) se debe a la pérdida del régimen de flujo de burbujas estables y la aparición del flujo turbulento.
- El flujo de superficie de burbujas incrementa con la velocidad superficial de gas y se tienen S_b de hasta 115 cm/s/cm para la concentración de 50 mg/l de espumante a J_g de 1.3 cm/s.
- La velocidad superficial de líquido (cm/s) afecta la hidrodinámica del sistema y las burbujas generadas a un J_g determinado, son recirculadas a lo largo de todo el eje de la columna incrementando para todos los casos el gas retenido.
- El gas retenido incrementa notablemente cuando se tienen altas velocidades de líquido en los diferentes J_g estudiados (0.5, 1.0 y 1.5 cm/s) para ambos dispersores.
- El diámetro de burbuja tiende a mantenerse prácticamente sin cambios con el incremento del J_l a determinado J_g .
- De la caracterización hidrodinámica de los sistemas de dispersión utilizados se decidió aplicar el dispersor dos (mayor tiempo de sinterizado), por las características de la dispersión de burbujas generadas (J_g , ε_g , Db y S_b).
- El J_l utilizado para llevar a cabo la mayoría de los experimentos de flotación iónica fue el de 0.72 cm/s (3.0 lpm).
- La concentración óptima de espumante seleccionada fue la de 50 mg/l de espumante.

Sistema flotación iónica

- Se comprobó que la flotación iónica de plata de soluciones diluidas base tiosulfato provenientes de efluentes industriales de laboratorios de Rx se puede llevar a cabo eficientemente en equipos de flotación tipo columnares.
- La recuperación de plata en forma de complejos orgánicos incrementa generalmente con la concentración de xantato isopropilico de sodio (XIP). Logrando 97 % de separación de plata – xantato con una concentración de 60 mg/l de (XIP).
- En algunas de las pruebas se observa un comportamiento sinusoidal de la recuperación en función de la velocidad superficial de gas y las propiedades de la dispersión.
- A concentraciones mayores de XIP, la eficiencia de separación disminuye por efecto del cambio de régimen del flujo de burbujas de estable a turbulento.
- El gas retenido para los sistemas con espumante y xantato pierde a linealidad generalmente a J_g de 0.3 cm/s.
- Se comprobó que los sistemas combinando xantato y promotor XL 2945 presenta las mejores eficiencias de separación.
- El uso de solo promotores para llevar a cabo la flotación iónica no es recomendable.
- El tiempo de residencia del continuo en los sistemas de flotación iónica disminuye con el J_g , generalmente 1.5 minutos desde el inicio.
- La constante cinética de flotación aparente, presenta un comportamiento similar al obtenido en la eficiencia de separación.
- Las propiedades de la dispersión afectan considerablemente la eficiencia de separación en los sistemas xantato – promotor.
- El pH de la solución en las pruebas de flotación iónica tuvo la tendencia a incrementarse con el J_g , iniciando generalmente en 7.25 a J_g de 0.1 cm/s y terminado en 8.15 a J_g de 1.0 cm/s.
- Los estudios del pH constante (6.0, 7.0 y 8.0) realizados tienden a mantener la eficiencia de separación (mayor a 80 %) casi uniforme en todo el rango de J_g estudiado.

- El mejor pH para llevar a cabo flotación iónica fue de 6.0 y a un Jg de 0.8 cm/s, JI 0.72 cm/s y con 30 mg/l de xantato, 30mg/l de XL 2945 y con 40 mg/l de espumante.
- Se comprobó que la concentración de espumante en los sistemas de flotación iónica de plata tiene poco efecto en la eficiencia de separación.
- El sistema con 20 mg/l de espumante generó menor cantidad de gas retenido y por lo tanto tamaños de burbuja más grandes y valores de Sb más pequeños.
- La máxima recuperación obtenida para los sistemas con 30 mg/l de xantato, 30 mg/l de XL 2945, JI de 0.72 cm/s y con 20 y 40 mg/l de espumante fueron 90.6 % y 91.6 % respectivamente a Jg de 1.0 y 0.8 cm/s.
- La velocidad superficial de líquido influye notablemente en la eficiencia de separación a JI de 1.13 cm/s, se obtuvieron los mayores porcentajes de extracción de plata de este trabajo experimental 98.2 %.
- El gas retenido es notablemente menor para los sistemas con JI de 0.42 cm/s, por lo tanto el Db será mayor a las pruebas realizadas a JI de 0.72 y 1.13 cm/s.
- La geometría del sistema de dispersión influye notablemente en la eficiencia de separación así, es preferible utilizar un sistema de dispersión cilíndrico a uno plano.
- Las propiedades de dispersión son de mejor característica para el dispersor cilíndrico respecto a las del plano así, el gas retenido es mayor, el diámetro de burbuja menor y el Sb mayor para todos los Jg estudiados utilizando el dispersor cilíndrico.
- De los análisis de MEB y EDS se pudo comprobar que el XIP agregado a la solución así como los promotores no sólo absorben la plata si no otros elementos como el aluminio presentes en las soluciones residuales utilizadas.

1. Rezza Editores. **Tratado universal del medio ambiente**. Tomos 4 y 8. pp. 31 - 37: 489 -512.
2. D. E. Kimbrough, W. P. Wong and J. Kim. **A critical review of photographic and radiographic silver recycling**. Journal of solid waste Technology and Management, vol. 23, 4, pp. 197 – 207 (1996).
3. **Norma técnica ecológica NTE-CCA 031/91**. Diario oficial de la federación.
4. Environmental information from Kodak. **Recovering Silver from photographic processing solutions**. Eastman Kodak company, No. J-215. 1999.
5. Facultad de ciencias departamento de Metalurgia. **“Recuperación de plata de líquidos de fotografía y procedimiento pirometalúrgico para obtener plata del sulfuro de plata”** universidad de Barcelona España
6. J.R. Roos, J.P. demaerel and P. wollants. **Hydrometallurgical recovery of silver from the ash of burned photographic materials**. Journal of TMS The Metallurgy Society AIME. Vol. 59 pp.1 -16
7. Environment information from Kodak. **The technology of silver recovery for photographic processing facilities**. Eastman Kodak company 1999.
8. Environment information from Kodak. **Refining silver recovered from photographic processing facilities**. Eastman Kodak company 1999.
9. The Dow Chemical Company. **Flotation fundamentals. Key to effective economical modern mining practice**. pp 1-16, 1981.
10. Suoninen E.J., Forssberg K.S.E. y Buckley A. N. (editors). **Applications of surface science to advancing flotation technology**. Int. J. of Min Processing. Amsterdam, Elsevier 1997.
11. Finch J. A. and Dobby G. S. **Column flotation**. Pergamon Press, Oxford first edition 1990.
12. Engel M.D., Moxon N.T., Nicol S.K., **Process economics of gold ion flotation from alkaline cyanide solutions**. Proceedings, Randol Gold Conference '92, Vancouver. Randol International Ltd., Golden, CO, pp. 305–313, 1992.
13. Habashi F. 1980. **Principles of extractive metallurgy. Ed Gordon & Breach Science publishers Ltd**. Volume 2 (hydrometallurgy). pp. 289-295.

14. Doyle F. 2003. **Ion flotation-its potential for hydrometallurgical operations.** Int. J. Miner. Process. No.72. pp. 387– 399.
15. Bernasconi, P., Poirier, J.E., Bouzat, G., Blazy, P., Bessiere, J., Durand, R. **Zirconium ion flotation with long-chain alkylsulfates from nitric acid and uranyl nitrate solutions.** International Journal of Mineral Processing. 23, 293– 310, 1988.
16. Doyle, F.M., Fuerstenau, D.W., Duyvesteyn, S., Sreenivasarao, K., **The use of ion flotation for removing trace metals from waste water.** In: Henein, H., Oki, T. (Eds.), Proceedings First International Conference on Processing Materials for Properties. TMS, Warrendale, PA, pp. 105– 108, 1993.
17. Reyes M... **Tratamiento continuo de aguas contaminadas con Cu y Pb, por flotación iónica en celdas con dispersores porosos; efecto de las propiedades de la dispersión gas-líquido en la recuperación.** Tesis Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Instituto de investigaciones metalúrgicas. UMSNH. Morelia Michoacán. México, 2005..
18. Kinoshita T., Akita S., Ozawa S., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K.. **A Study on Gold (III) Recovery via Foam Separation with Nonionic Surfactant in Batch Mode.** *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, 2, pp 71-82, 2003.
19. S. Jeyaseelan* and S. Sathananthan. Clean technology for treatment of photographic wastes and silver recovery. Environmental monitoring and assessment Vol. 44 219-229 1997.
20. Escudero R. **Tópicos Selectos de metalurgia extractiva.** Notas de curso, IIM. Morelia México. 2004.
21. -Torres Delgado Ramón junio. **Características de Dispersión generadas por dos tipos de burbujeadotes empleados en columnas de flotación.** Tesis. Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo. Morelia Michoacán México. 2002.
22. Doyle Fiona M. **Ion flotation—its potential for hydrometallurgical operations.** Int. J. Miner. Process. No.72 pp. 387– 399. 2003.
23. Sebba, F. **Concentration by ion flotation.** Nature No. 164 pp. 1062 -1063. 1959.

24. The Dow Chemical Company. *Flotation fundamentals. Key to effective economical modern mining practice.* pp 1-16. 1981.
25. Sebba, F. **Ion Flotation.** Elsevier, New York. 1962.
26. Filippov L. O., Hout R., Joussement R. **Physicochemical mechanisms and ion flotation possibilities using columns for Cr⁶⁺ recovery from sulphuric solutions. Applications of surface science to advancing flotation technology.** Suoninen E.J., Forssberg K. S. E. y Buckley A. N. (editors). Int. J. of Min Processing. Amsterdam, Elsevier, pp. 229 - 239. 1997.
27. Martínez Luévanos A. **Tratamiento de un efluente del proceso de cianuración mediante flotación: remoción de cobre y cinc.** 2º encuentro Regional de metalurgia. Editores F. Raúl Carrillo P. & M. J. Soria Aguilar Monclova, Coahuila. 2003.
28. Hualing, D., Zhide, H. **Ion Flotation Behavior of thirty-one metal ions in mixed hydrochloric/nitric acid solutions.** Talanta No. 36 pp. 633 – 637. 1989.
29. Zhendong Liu, Fiona M. Doyle. **The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of Cu²⁺ and Ni²⁺.** Journal of Colloids and interface Science, No.258 pp. 396 – 403. 2003.
30. Zhendong Liu, Fiona M. Doyle. **A thermodynamic approach to Ion flotation. I Kinetics of cupric ion flotation with alkyl sulfates.** Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects. No.178 pp. 79 – 92. 2001.
31. Zhendong Liu, Fiona M. Doyle. **A thermodynamic approach to Ion flotation. II Metal ion selectivity in the SDS-Cu-Ca and SDS-Cu-Pb systems.** Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects. No.178 pp. 93 - 103. 2000.
32. Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Lazaridis, N.K. **Removal of metal ions from simulated waste water by Sccharomyces yeast biomass: combining biosorción and flotation processes.** Separation Science and Technology, 36 (3), pp. 349 -365. 2001.
33. Tavera F. J., Escudero R., Uribe A. & Finch J. A. **Flotación de Ni – DETA en medios acuosos: aplicación de columnas de flotación.** Afinidad LVII, 490, pp. 415-423. Noviembre-Diciembre 2000.
34. Ityokumbol. M. T. **Maximum gas velocity in column flotation.** Minerals Engineering, Vol. 6, No. 12 pp 1279 – 1286. 1993.

35. Tavera M. F. **Temas Selectos de Metalurgia Extractiva**. Notas de curso. IIM, Morelia Michoacan, México. 2003.
36. Errol G. Kelly. **Introduction to mineral processing**. Ed John Wiley & Sons. Pp 52 - 55. 1982.
37. Lelinski, D., Allen, J., Redden, L. & Web, A. **Analysis of the residence time distribution in large flotation machines**. Minerals Engineering. (15) pp. 499 - 505. 2002.
38. Xu Manqiu, Finch, J. A. **Effect of sparger surface area on bubble diameter in flotation columns**. Canadian Metallurgy Quarterly. Vol. 28, No. 1 pp 1 - 6. 1989.
39. F. J. Tavera, R. Ramiro, C.O. Gomez and J.A. Finch., **Gas Hold-up in flotation column: laboratory measurements**. Int. J. Miner Process. Vol. 61, pp. 23-40. 2001.
40. Klimpel, R.R., Dhansen, R., Fee, B.S., **Selection of flotation reagents for improved sulphide mineral flotation**. In: Mular, A.L., Anderson, M.A. (eds) Design and installation of concentration and dewatering circuit. Pp 384 - 404, Chap 26. 1986.
41. Dobby, G.S., Yianatos, J.B. and Finch.J.A. **Estimation of bubble diameter in flotation columns from drift flux analysis**. Canadian Metallurgy Quarterly. Vol. 27, No. 2 pp 85 - 90. 1988.
42. Tavera, F.J. Escudero, R. **On the downcomer behaviour of the jameson cell**. Comunicación personal IIM, UMSNH, Morelia Michoacán, México. 2003.
43. Yianatos, J.B. Finch, J.A. Dobby G.S. and Manquiu Xu. **Bubble Size Estimation in a Bubble Swarm**. Journal of colloid and interface Science. Vol. 126, No. 1 pp 37 - 44. 1988.
44. Escudero Ramiro, Gómez O.Cesar, Finch James. **Determining Equivalent pore diameter for rigid porous spargers**. The Canadian journal of Chemical Engineering, Vol. 78, pp 785 - 792. 2000.
45. Yianatos, J.B., Finch, J.A. and Laplante A. R. **Holdup profile and bubble size distribution of flotation columns froths**. Canadian Metallurgical Quarterly. Pp 1 - 7. 1986.

46. Finch, J.A. Dobby G.S. **Particle collection in columns – gas rate and bubble size effects.** Canadian Metallurgical Quarterly. Vol (25) No. 1. pp. 9 – 13. 1986.
47. Gorain, B. K. Manlaping, E.V., Franzidis, J. P. **The effect of gas dispersion properties on the kinetics of flotation.** In: Gomez C. O., Finch, J. A. (Eds.), COLUMN 96, Proc Int. SYMP Column Flotation. The Met. Soc. of CIM, Montreal, pp. 299 – 313. 1996.
48. Gorain, B. K. **The effect of bubble surface area flux on the kinetics of flotation and its relevance to scale up.** PhD thesis, University of Queensland, Australia. 1997.
49. Alkemin S. De R.L. de C.V. **Xantatos en sistemas de flotación. Reacciones, fenómenos y mecanismos.** Morelia, Michoacán, México. 2003.
50. Crozier Ronald D. **Frother function in sulphide flotation.** Mining magazine. 1980.
51. Crozier Ronald D. **Changing Patterns in the Supply of flotation Reagents.** Notes. The Dow Chemical Company.
52. Salager Jean Louis. **Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos.** Cuaderno FIRP S122-N. Universidad de los Andes. Mérida Venezuela. 2002.
53. Booth R.B. Freyberger and W.L. **Froths and Frothing Agents.** Notes By. Mining Chemicals Research Laboratory American Cyanamid Co., Stamford, Conn., pp. 258 -275.
54. Laskowski, J.S. **Frothers and flotation froth.** Mineral processing and extractive metallurgy. Vol. 12, pp 61 -89. 1993.
55. García Trejo O. J. **Eliminación de hierro (III) de soluciones acidas conteniendo zinc (II) mediante técnicas de flotación iónica.** Tesis de Licenciatura IMM, 2008.

**ALKEMIN, S. de R.L. de C.V.**

Martín Monge 307 Col. Nueva Valladolid
Morelia, Michoacán C.P. 58190
Tel. (443) 316-30-49, 316-36-44, 316-36-97
Fax 316-30-51

HOJA TÉCNICA

COLECTOR XL 2945

APLICACIÓN

El colector XL 2945 es una solución acuosa de dialkil ditiofosfato y fosfinato. El colector XL 2945 prácticamente no tiene propiedades espumantes. Es un colector rápido, comparado con otros colectores tiol por la asociación con fosfina, además de ser más selectivo en la flotación de sulfuros de plomo y cobre en presencia de sulfuros de zinc y hierro activados con cobre. También mejora la recuperación de metales preciosos como oro, plata y platino. El colector XL 2945 podría tener aplicación para flotar minerales oxidados de cobre en complejos oxido-sulfuros. Ha encontrado aplicación en la flotación bulk de minerales cobre-cobalto junto con otros colectores sulfurados, usualmente a pH neutro.

El colector XL 2945 requiere periodos cortos de acondicionamiento por lo que puede dosificarse en cualquier punto del proceso. Puede emplearse solo o en algunos casos en combinación con un colector auxiliar, como el xantato, obteniéndose mejores resultados metalúrgicos.

Puede adicionarse sin diluir o preferentemente diluido al 5-20% con agua clara, agitándose antes de usarse.

La dosificación del colector XL 2945 usualmente es menor que la de otros colectores de sulfuros y varía con el tipo de mineral, generalmente en el rango de 10 a 50 gr/t de mineral.

El colector XL 2945 tiene buen comportamiento en el rango de pH de 4-12. Debido a su selectividad hacia los sulfuros de hierro puede trabajarse a pH ligeramente menor que si se usara xantato.

COMPOSICIÓN

Nombre químico:	i-butil-dtf-Na y fosfinato
Ingrediente activo:	20% y 30 % en peso respectivamente

PROPIEDADES FÍSICAS

Apariencia:	Ligeramente café
Forma:	Líquida (solución acuosa)
Punto de ebullición:	107° C
Punto de congelación:	menos 11° C
Gravedad específica:	1.13 g/l

SEGURIDAD Y MANEJO

Causa irritación a ojos y piel.

Para el manejo seguro, se requieren goggles, guantes de hule y ropas protectoras.

ALMACENAMIENTO

- + Almacene en lugares secos y bien ventilados, lejos de fuentes de calor y luz solar directa.
- + Evite el congelamiento.
- + Almacene en tambores de plástico o tambos de acero recubiertos.

IMPACTO AMBIENTAL

Es biodegradable. La mayor parte del colector tiende a irse con el concentrado y es destruido en subsecuentes procesos de manejo. El remanente es transferido a la presa de jales. La liberación en corrientes de agua deberá ser evitada.

EMPAQUE

El colector XL 2945 es suministrado en tambores de plástico con un peso neto de 225 kg.

**ALKEMIN, S. de R.L. de C.V.**

Martín Monge 307 Col. Nueva Valladolid
Morelia, Michoacán C.P. 58190
Tel. (443) 316-30-49, 316-36-44, 316-36-97
Fax 316-30-51

HOJA TÉCNICA**COLECTOR XL 245****APLICACIÓN**

El colector XL 245 es una solución acuosa de dialkil ditiofosfato.

El colector XL 245 prácticamente no tiene propiedades espumantes. Es un colector rápido, comparado con otros colectores tiol, además de ser más selectivo en la flotación de sulfuros de cobre en presencia de sulfuros de zinc y hierro activados con cobre. Otras aplicaciones son en la flotación de sulfuros de hierro activados con cobre, flotación de minerales de níquel, antimonio, calcocita. También mejora la recuperación de metales preciosos como oro, plata y platino. El colector XL 245 flota minerales oxidados de cobre en complejos oxido-sulfuros. Ha encontrado aplicación en la flotación bulk de minerales cobre-cobalto junto con otros colectores sulfurados, usualmente a pH neutro.

El colector XL 245 requiere periodos cortos de acondicionamiento por lo que puede dosificarse en cualquier punto del proceso. Puede emplearse solo o en algunos casos en combinación con un colector auxiliar, como el xantato, obteniéndose mejores resultados metalúrgicos.

Puede adicionarse sin diluir o preferentemente diluido al 5-20% con agua clara, agitándose antes de usarse.

La dosificación del colector XL 245 usualmente es menor que la de otros colectores de sulfuros y varía con el tipo de mineral, generalmente en el rango de 10 a 50 gr/t de mineral.

El colector XL 245 tiene buen comportamiento en el rango de pH de 4-12. Debido a su selectividad hacia los sulfuros de hierro puede trabajarse a pH ligeramente menor que si se usara xantato.

COMPOSICIÓN

Nombre químico:	i-butil-dtf-Na
Ingrediente activo:	49-51% en peso

PROPIEDADES FÍSICAS

Apariencia:	Ligeramente café
Forma:	Líquida (solución acuosa)
Punto de ebullición:	107° C
Punto de congelación:	menos 11° C
Gravedad específica:	1.13 g/l

SEGURIDAD Y MANEJO

Causa irritación a ojos y piel.

Para el manejo seguro, se requieren goggles, guantes de hule y ropas protectoras.

ALMACENAMIENTO

- + Almacene en lugares secos y bien ventilados, lejos de fuentes de calor y luz solar directa.
- + Evite el congelamiento.
- + Almacene en tambores de plástico o tambos de acero recubiertos.

IMPACTO AMBIENTAL

Es biodegradable. La mayor parte del colector tiende a irse con el concentrado y es destruido en subsecuentes procesos de manejo. El remanente es transferido a la presa de jales. La liberación en corrientes de agua deberá ser evitada.

EMPAQUE

El colector XL 245 es suministrado en tambores de plástico con un peso neto de 225 kg.

**ALKEMIN, S. de R.L. de C.V.**

Martín Monge 307 Col. Nueva Valladolid
 Morelia, Michoacán C.P. 58190
 Tel. (443) 316-30-49, 316-36-44, 316-36-97
 Fax 316-30-51

HOJA TÉCNICA**XANTATO ISIPROPÍLICO DE SODIO (XIS)****APLICACIÓN**

El Xantato es el más ampliamente utilizado en la flotación de minerales sulfurados por su excelente poder colector y bajo costo. Usado principalmente para procesar minerales complejos de plomo – zinc y cobre – hierro, donde los minerales básicos son calcopirita, calcocita, galena y marmatita.

COMPOSICIÓN

Pureza base seca (Hirschkind)	85% min.
Humedad (Karl Fisher)	12% máx.

PROPIEDADES FÍSICAS

Fórmula	$C_3H_7OCS_2Na$
Solubilidad	38 g/100 ml de agua @ 35 °C
Gravedad específica	0.8 – 0.825
Presentación	Pellet o polvo
Color	Amarillo – Verde

EMPAQUE

Fibrotambor con 100 kg netos y Tambor metálico con 150 kg netos.

CLASIFICACIÓN

Clasificado como 4.2 (sólido espontáneamente combustible), UN3342.

SEGURIDAD Y MANEJO

El contacto con las soluciones del producto puede provocar irritación en la piel y los ojos.

El contacto con el producto puede provocar irritación en los ojos, piel o vías respiratorias.

Evitar calor y humedad que podrían liberar bisulfuro de carbono, el cual es muy tóxico e inflamable. Almacenarlo en área fresca, seca y bien ventilada.

PRIMEROS AUXILIOS

En caso de contacto con la piel quitar la ropa contaminada, lavar con agua y jabón el área afectada. En caso de contacto con los ojos lavarlos con agua limpia durante 15 minutos.

Para mayor información relativa a la seguridad consultar la Hoja de Seguridad del Material.

En caso de emergencia llamar:

ALKEMIN, PLANTA MORELIA: (43) 273266 o 01 8001124766