

170598

P.- 4206.
=====
Case 10.294 - N° 34.594.



1945 170598

28 JUL. 1945

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller, Plaza, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE BENEFICIAR MINERALES DE HIERRO OXIDADOS".

====

Este invento se refiere a la flotación espumosa de minerales de hierro y más especialmente a procedimientos que usan reactivos de ácido carboxílico orgánico sulfonado.

5 El beneficio de mineral de hierro por flotación espumosa ha presentado un problema práctico de especial dificultad. Es cosa relativamente sencilla concentrar ciertos minerales de hierro por flotación espumosa con una gran serie de promotores, como, por ejemplo, el ácido oléico; sin embargo, la economía de la utilización del mineral de hierro es tal
10 que es necesario obtener a un tiempo buena recuperación de hierro y una graduación relativamente alta para que el procedimiento resulte económico, dado el bajo precio a que se ven-



170598

den los concentrados de mineral de hierro.

5 Según el presente invento, el mineral de hierro se
 sonete a flotación usando un reactivo de talloel sulfonado,
 con preferencia en presencia de un aceite no sulfonado, y pa-
 ra los mejores resultados es necesario tratar las cargas de
 mineral de hierro con una sustancia ácida cuyo anion sea capaz
 de formar un ácido con una constante de disociación mayor de
 10⁻⁷. No pueden obtenerse resultados comerciales sin el tra-
 10 tamiento ácido salvo cuando se usa talloel muy altamente sul-
 fonado, pues en tal caso el mismo promotor es probablemente
 lo bastante ácido, o cede ácido suficiente para efectuar el
 necesario cambio en la superficie de las partículas del mine-
 ral de hierro.

15 En toda la Memoria y en las reivindicaciones se usa-
 rán las palabras "talloel sulfonado" en su sentido comercial
 usual, para designar los productos obtenibles haciendo reac-
 cionar talloel con ácido sulfúrico concentrado. Es muy posi-
 ble que tenga lugar a un tiempo sulfonación y sulfatación, y
 no se desee que las palabras "talloel sulfonado" se restrinjan
 20 a una combinación en la cual todo el azufre ordinario esté
 presente en forma de grupos de ácido sulfónico.

25 Es una ventaja del presente invento que puedan obte-
 nerse resultados bastante satisfactorios con talloel de diver-
 sos grados de sulfonación, desde un 10-20% aproximadamente de
 ácido sulfúrico basado en el peso del talloel, hasta produc-
 tos tan altamente sulfonados como los que se obtienen tratan-
 do talloel con cantidades iguales de ácido sulfúrico. Otra
 ventaja del presente invento es que no es necesario usar nin-
 guna calidad particular de talloel. Así, es posible emplear



170598

talloeel bruto obtenido por tratamiento ácido de jabón de licor negro que contenga no sólo ácidos grasos no saturados y ácidos resinosos, sino también ligninas y otros productos, o también puede usarse talloeel refinado que se ha libertado de lignina; y es, por supuesto, posible usar talloeel altamente purificado obtenido por destilación y procedimientos similares para refinar el talloeel. Para el funcionamiento práctico preferimos emplear talloeel refinado sulfonado, porque los resultados son ligeramente mejores que con el producto bruto sulfonado, y no se obtiene una mejora importante cuando se usa talloeel destilado sulfonado, de manera que el mayor costo de este último producto no está normalmente justificado en el funcionamiento comercial. Esta flexibilidad con relación a la composición del reactivo es de importancia considerable, porque el talloeel no es una combinación química rígidamente normalizada. Por el contrario, la exacta composición del talloeel variará según la madera particular empleada en el procedimiento de hacer papel al sulfato del cual se obtiene el jabón de licor negro, de la parte del país en que se den los árboles y otros factores. En nuestra experiencia, cualquiera de los talloeles refinados comerciales ampliamente distribuidos puede sulfonarse para producir un reactivo que dé resultados satisfactorios en la explotación práctica. Aunque pueden obtenerse resultados comparables con talloeel sulfonado refinado o semirefinado y con talloeel destilado sulfonado, debe observarse que la cantidad de sulfonación no es necesariamente la misma. Por ejemplo, tratando talloeel destilado con una cantidad menor de ácido sulfúrico se obtendrá un producto que se conduce de manera análoga a un producto sul-



170598

fonado obtenido de talloel refinado o semirefinado que se ha tratado con una cantidad mayor de ácido sulfúrico. Por ejemplo, el talloel destilado tratado con 30% de peso de ácido sulfúrico da un producto cuya conducta en el procedimiento del presente invento se acerca mucho a la del talloel refinado ordinario que se ha tratado con 50% de ácido sulfúrico.

No es necesario aislar el talloel sulfonado. Por el contrario, puede usarse la misma mezcla de reacción, o puede neutralizarse total o parcialmente con álcali. No se observa diferencia importante en la eficiencia de la flotación, y creemos que las impurezas producidas en la reacción de sulfonación no ejercen ningún efecto perjudicial sobre la flotación. La posibilidad de emplear mezclas de sulfonación brutas que son, por supuesto, más baratas, es una valiosa ventaja del presente invento. Cualquier economía en el gasto de reactivo es de considerable importancia en la flotación de mineral de hierro, por razón de los bajos precios de venta del producto final.

Es otra ventaja del presente invento la de que no se limita a talloeles sulfonados producidos por ningún procedimiento especial de sulfonación, y puede emplearse cualquiera de los procedimientos de sulfonación ordinarios.

El reactivo del talloel sulfonado del presente invento es algo diferente en sus características de los hidrocarburos de petróleo sulfonados. Aunque el presente invento comparte con el uso de los hidrocarburos de petróleo sulfonados la posibilidad de producir una graduación de concentrado de mineral de hierro comercialmente útil partiendo prácticamente de cualquier mineral de hierro de que se disponga, es



170598

un tanto diferente la conducta para con la neutralización ácida y otros factores. En general los hidrocarburos de petróleo sulfonados no dan resultados útiles - a no ser que el mineral de hierro se trate previamente con un ácido bastante fuerte.

5 Sin embargo, el talloel sulfonado puede usarse solo o con aceites no sulfonados adicionales sin tratamiento previo con ácido cuando se emplea material altamente sulfonado. Por otra parte, el talloel poco sulfonado no dará resultados útiles con mineral tratado por ácido sólo en ausencia de aceites no sulfonados, y de hecho con grados muy bajos de sulfonación el

10 tratamiento ácido puede realmente impedir la flotación práctica. Es evidente que la flotación espumosa del mineral de hierro empleando reactivos sulfonados con tratamiento previo ácido del mineral, ha de suponer un número de factores, cuya

15 plena medida no se ha determinado todavía. Sin desear limitar el presente invento a teorías no comprobadas, creemos que una razón para los resultados anómalos con el talloel de bajo grado de sulfonación puede residir en el hecho de que en tales casos la mayor porción del promotor está en forma de

20 un ácido graso o ácido resinoso no sulfonados y una de las distinciones definidas entre los reactivos sulfonados y los reactivos de ácido carboxílico es que el tratamiento previo ácido del mineral a menudo impide la flotación con el último.

25 Otro detalle distintivo entre el talloel sulfonado y los hidrocarburos sulfonados es que muchos de estos últimos dan resultados satisfactorios con un mineral de hierro tratado previamente con ácido incluso aunque el circuito de flotación se lleve al estado neutro o a una alcalinidad ligera con álcali ordinario tal como cenizas de sosa. Sin embargo, con



1945 170598

el talloel sulfonado no se han obtenido resultados comerciales a no ser que el mismo circuito de flotación permanezca ácido.

5 Es una ventaja del presente invento la de que el ácido especial empleado no parece ser crítico, aunque no se han obtenido resultados de utilidad práctica con ácidos más débiles que los que tienen una constante de disociación de 10^{-7} . Por supuesto, es necesario que el anion ácido no tenga un efecto depresivo conocido sobre el mineral de hierro. El ácido sulfúrico da resultados tan buenos como cualquier otro, y por su gran baratura constituye el ácido preferido para el funcionamiento práctico. Sin embargo, no es superior a otros ácidos fuertes en la calidad de los resultados obtenidos, y su elección es, por tanto, dictada primariamente por razones económicas mas bien que por la eficiencia de funcionamiento.

10
15 Es una ventaja del presente invento la de que se obtienen resultados satisfactorios con talloel sulfonado sólo cuando el mineral se ha tratado debidamente de antemano con ácido. Sin embargo, el talloel sulfonado, puede, por supuesto, mezclarse también con otros reactivos sulfonados tales como hidrocarburos de petróleo sulfonados, y en ciertas circunstancias estos reactivos mixtos tienen algunas ventajas económicas. También es posible combinar una flotación aniónica empleando talloel sulfonado con una flotación silicea del concentrado usando conocidos procedimientos catiónicos de flotación espumosa. Con los minerales de hierro ordinarios esta doble flotación no dá resultados mejorados, y por tanto no está justificado su coste adicional. Sin embargo, es aprovechable para el tratamiento de ciertos minerales singularmente refractarios.



170598

1945

El procedimiento de flotación espumosa del presente invento se conduce normalmente con respecto al lodo, es decir, que en común con muchas flotaciones aniónicas se puede tolerar una pequeña cantidad de lodo, pero cantidades mayores de este último disminuyen la graduación del concentrado y aumentan el consumo de reactivo. Es, pues, deseable desenlodar bastante a fondo, aunque no es necesario el grado extremo de desenlodamiento que es esencial en muchas flotaciones catiónicas. Puede, pues, seguirse la práctica ordinaria de un buen desenlodamiento, y es una ventaja del presente invento la de que el procedimiento no sea crítico a este respecto.

El procedimiento del presente invento da excelentes resultados con los minerales de hierro más comunes, tales como la hematita y la magnetita. Sin embargo, una ventaja del presente invento es que también se pueden someter a flotación con buen éxito por el procedimiento del mismo otros compuestos de hierro comúnmente presentes en los minerales de hierro, tales como martita, limonita, siderita, goethita etc.

Se describirá el invento más detalladamente en relación con los siguientes ejemplos específicos que se refieren al tratamiento de minerales de hierro típicos. En algunos casos se usan minerales de hierro de graduación baja que ofrecen un problema más difícil para obtener graduaciones altas con buenas recuperaciones. Las partes son por peso.

Ejemplo 1.

Un mineral de hierro de Minnesota refractario y de baja graduación, que era un deshecho de operaciones de beneficio del hierro y contenía como un 15% de Fe como hematita con alguna limonita mezclada con una ganga cuarzosa, se desen-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

8 -



170598

5 Iodó, se acondicionó a 60-65% de sólidos con varios talloeles sulfonados con ácido sulfúrico y sin él y aceites no sulfonados, se diluyó a 22% de sólidos, se sometió a flotación en una máquina de flotación normal de Fagergren y el concentrado se limpió una vez. El talloel usado fué talloel refinado ordinario virtualmente libre de lignina.

Los resultados metalúrgicos se dan en el siguiente cuadro, siendo el ácido sulfúrico de 95% de concentración y la cantidad del reactivo sulfonado de 1.62 kg/2ton.mt.

10 (Sigue el cuadro 1 en página aparte).

15 Se observarán ciertos resultados anómalos cuando se usó talloel sulfonado solo o con mineral tratado con ácido sulfúrico pero sin ningún aceite no sulfonado. El talloel sulfonado 80% dió una graduación más pobre que el de 70% y en unión con el ácido sulfúrico el de 60% fué más pobre que incluso el de 20%. Estos resultados de graduación no son significativos cuando caen insólitamente bajos porque en ausencia de aceite no sulfonado la espuma era muy intensa y una graduación insólitamente baja solo significa que había ganga arrastrada mecánicamente. El efecto adverso del ácido sulfúrico en el caso de talloel no sulfonado o de talloel sulfonado al 10% se ha expuesto arriba, y creemos que es debido al hecho de que en estos casos predominó el efecto normal del ácido con promotores ácidos carboxílicos.

25

Ejemplo 2.

Un estéril de lavadero de mineral de hierro de Minnesota de graduación algo más alta, que contenía como un 25% Fe principalmente como hematita asociada con una ganga cuarzosa se acondicionó con talloel destilado sulfonado al 30% con fuel-

170598

CUADRO 1º.



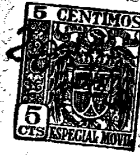
1945

| Promotor usado Talloel sulfonado | | Talloel sulfonado solo | | | | Con 1.62 kg/2ton. ácido sulfúrico | | | |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------|-------|---------------------|-----|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|-----|
| Partes Talloel | Partes áci- do sulfúrico. | Concentrado % Fe | | Estériles bastos | | Concentra- do % Fe | | Esteriles bastos En- sa- yo | |
| | | Ensa- yo | Dist. | Ensa- yo % Fe | pH | Ensa- yo | Dis- tr. | % Fe | pH |
| 100 | nada | 31.47 | 80.25 | 3.46 | 7.1 | Sin promoción | | | |
| 100 | 10 | 39.33 | 52.77 | 5.50 | 6.7 | Sin flotación útil | | | |
| 100 | 20 | 19.94 | 89.56 | 2.75 | 6.7 | 56.37 | 61.34 | 4.90 | 2.8 |
| 100 | 30 | 29.38 | 90.35 | 1.79 | 6.5 | 49.56 | 71.09 | 3.82 | 2.8 |
| 100 | 40 | 30.93 | 87.38 | 2.15 | 6.4 | 48.36 | 61.28 | 5.07 | 2.6 |
| 100 | 50 | 37.38 | 83.85 | 2.39 | 6.2 | 56.61 | 72.90 | 3.76 | 2.8 |
| 100 | 60 | 35.23 | 91.87 | 1.31 | 5.3 | 43.71 | 80.14 | 2.45 | 2.6 |
| 100 | 70 | 54.93 | 81.27 | 2.87 | 4.0 | 53.98 | 68.85 | 3.40 | 2.6 |
| 100 | 80 | 41.08 | 83.71 | 2.15 | 3.8 | 52.42 | 63.79 | 4.06 | 2.7 |
| 100 | 90 | 53.50 | 65.66 | 4.18 | 3.7 | 52.00 | 66.69 | 3.28 | 2.7 |
| 100 | 100 | 60.07 | 38.33 | 7.40 | 3.5 | 59.59 | 36.16 | 7.76 | 2.6 |

80

CUADRO 1º.

| <u>Con 3.23 Kg/2ton. Fuel-Oil</u> | | | | <u>Con 1.62 Kg/2 ton aceit. ácido sulf. y 3.23 Kg/2ton. Fuel-Oil</u> | | | |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------------|-----------|--|-----------------|-------------------------|-----------|
| <u>Concentrado</u> | | <u>Esteriles bastos</u> | | <u>Concentrado</u> | | <u>Esteriles bastos</u> | |
| <u>% Fe</u> | <u>Distrib.</u> | <u>Ensayo</u> | <u>pH</u> | <u>% Fe</u> | <u>Distrib.</u> | <u>Ensa- % Fe</u> | <u>pH</u> |
| 28.48 | 54.23 | 6.81 | 7.1 | Sin promoción | | | |
| 51.71 | 45.89 | 7.08 | 6.7 | Sin flotación útil | | | |
| 42.75 | 90.52 | 1.71 | 6.7 | 56.67 | 70.84 | 4.18 | 2.8 |
| 44.42 | 92.81 | 1.01 | 6.5 | 50.39 | 88.15 | 1.91 | 2.8 |
| 35.83 | 92.62 | 1.43 | 5.8 | 55.23 | 90.67 | 1.19 | 2.7 |
| 43.95 | 91.70 | 1.49 | 4.6 | 52.66 | 89.72 | 1.31 | 2.6 |
| 53.92 | 94.76 | 0.72 | 4.3 | 56.48 | 94.39 | 0.83 | 2.6 |
| 52.18 | 92.75 | 0.95 | 4.0 | 56.19 | 96.86 | 0.42 | 2.6 |
| 55.77 | 93.09 | 0.89 | 3.8 | 57.50 | 92.85 | 1.07 | 2.6 |
| 57.74 | 86.62 | 1.79 | 3.8 | 57.56 | 89.06 | 1.55 | 2.6 |
| 58.46 | 69.01 | 3.70 | 3.55 | 59.11 | 86.27 | 1.73 | 2.6 |



170598

oil añadido y sin él, con ácido sulfúrico y con ambos. La cantidad de reactivo sulfonado fué de 1 kg/ton.met. Los resultados aparecen en el siguiente cuadro. (Sigue el cuadro 2).

5 Se observará que cuando se usaron juntos fuel-oil y ácido sulfúrico con el reactivo se obtuvieron buenos resultados comerciales aun con talloel sulfonado al 30%.

Ejemplo 3.

10 Se empleó mineral del ejemplo 1 para la sulfonación de ensayo de diferentes talloeles, el acondicionamiento y procedimiento de flotación fueron los mismos que en el ejemplo 1. La cantidad de reactivo sulfonado fué de 1.62 kg/2 ton. mt. salvo en el caso del ensayo 3, en que fué de 1.08, y el ensayo 7 en que fué de 1.35. En cada caso se hicieron tentativas para operar en condiciones óptimas para el talloel especial
15 empleado.

170598



1945

CUADRO 2º.

| Promotor usado | | Talloel sulfonado solo Concentrado | | | | Con 2.00/2 ton. de ácido sulf. Concentrado | | | |
|----------------|--------------------|------------------------------------|--------|---|----------|--|-----------------------------------|-----|--|
| Partes talloel | Partes ácid. sulf. | Ensa- yo. | Distr. | Estériles más bas- tos/Ensa- yo/ % Fe/ pH | Ensa- yo | Distrib. | Estériles más bastos Ensa- yo %Fe | pH | |
| 100 | 30 | 24.12 | 92.96 | 3.94 6.5 | 38.09 | 80.14 | 5.37 | 2.8 | |
| 100 | 20 | 22.10 | 88.62 | 8.80 6.7 | - | - | - | - | |
| 100 | 10 | 38.12 | 86.44 | 4.49 6.8 | - | - | - | - | |
| 100 | nada | 39.17 | 79.87 | 6.89 7.1 | - | - | - | - | |

82-071

CUADRO 2º.

| <u>Con 5.00 Kg/2ton. Fuel-oil</u> | | | | <u>Con 2.00 Kg/2ton. ácido sulfúrico</u> | | | |
|-----------------------------------|-----------------|--------------|-----------|--|-----------------|--------------|-----------|
| <u>Estériles más bastos</u> | | | | <u>y 5.00 kg/2ton. /Fuel-oil/</u> | | | |
| <u>Concentrado</u> | | | | <u>Concentrado</u> | | | |
| <u>% Fe</u> | | <u>Ensa-</u> | | <u>% Fe</u> | | <u>Ensa-</u> | |
| <u>Ensayo</u> | <u>Distrib.</u> | <u>yo</u> | <u>pH</u> | <u>Ensayo</u> | <u>Distrib.</u> | <u>yo</u> | <u>pH</u> |
| | | <u>% Fe</u> | | | | <u>% Fe</u> | |
| 43.59 | 96.45 | 0.95 | 6.4 | 58.69 | 91.90 | 2.15 | 2.8 |
| - | - | - | - | 61.16 | 80.57 | 4.37 | 2.8 |
| - | - | - | - | Sin flotación útil | | | |
| - | - | - | - | Sin promoción | | | |



170598

1945

| | | | | | | | |
|--|-----|---------------------|------|------|-------|-------|------|
| a naranja de metilo con sosa cáustica | 100 | 25 (como 98% ácido) | 1.21 | 1.62 | 60.68 | 78.87 | 2.57 |
| Talloeel destilado, después de la sulfonación neutralizado a naranja de metilo con sosa cáustica | 100 | 11 (como 98% ácido) | 1.21 | 1.62 | 60.80 | 70.99 | 2.57 |

Se observará que algunos talloeles brutos dan excelentes resultados y que los talloeles destilados, salvo en un caso, no dieron resultados tan buenos como el talloeel refinado ordinario sulfonado. Sin embargo, todos los talloeles dieron resultados que pueden considerarse satisfactorios.

Ejemplo 4.

El mineral del ejemplo 2 se usó con varias cantidades de diferentes aceites no sulfonados. El talloeel estaba sulfonado al 50% en los dos primeros ensayos y al 30% en los demás. La cantidad fué de 1 kg/ton.met. de talloeel sulfonado y de 1 kg/ton.met. de ácido sulfúrico salvo en el caso del talloeel saponificado en que se usaron 2 kg. de ácido sulfúrico. Los procedimientos de acondicionamiento y flotación fueron los mismos que los de los dos ejemplos anteriores. Los resultados metalúrgicos aparecen en el siguiente cuadro.

| Reactivo adicional | Tipo | Kg/2ton.met. | Concentrado % Fe | | Esté- les más bastos | |
|--------------------|------|--------------|------------------|----------|----------------------------|-----|
| | | | Ensayo | Distrib. | Ensayo % Fe | pH |
| Talloeel | | 4.58 | 58.40 | 92.53 | 1.25 | 2.8 |
| Acido oléico | | 4.47 | 59.23 | 91.00 | 1.91 | - |
| Aceite bruto | | 5.13 | 56.48 | 95.21 | 0.83 | 2.8 |



170598

| | | | | | |
|------------------------------------|------|-------|-------|------|-----|
| Keroseno clorado | 3.88 | 60.66 | 83.93 | 3.28 | - |
| Aceite de coc | 3.24 | 60.07 | 92.14 | 1.37 | - |
| Aceite de semi- llas de algodón | 3.03 | 59.47 | 86.12 | 2.15 | - |
| Acidos nafténicos | 4.11 | 56.25 | 85.35 | 2.45 | - |
| N-heptaldehido | 4.20 | 54.57 | 82.70 | 2.81 | - |
| Ester metílico de talloel | 4.47 | 59.59 | 84.23 | 2.89 | - |
| Lauril-mercaptan | 3.56 | 59.83 | 83.68 | 3.22 | 2.8 |
| Talloel saponifi- cado | 4.00 | 55.89 | 90.54 | 1.91 | 2.6 |
| Fuel-oil 22 ^a Bé | 5.02 | 58.69 | 91.90 | 2.15 | 2.8 |

Se verá que se obtienen buenos resultados con todos los aceites no sulfonados y son comerciales con la posible excepción del n-heptaldehido, en que el concentrado estuvo algo más bajo de la graduación comercial usual. Se obtienen excelentes resultados con talloel y aceite de coco como agentes modificantes no sulfonados. Buenos resultados se obtienen también con fuel-oil ordinario, y la elección será determinada en gran parte por las consideraciones económicas, y en primer lugar por el coste relativo de los materiales. La gran posibilidad de elección de agentes modificantes no sulfonados baratos representa una ventaja por la mayor flexibilidad de la operación. Es posible, por supuesto, usar mezclas de aceites no sulfonados cuando dichas mezclas pueden ser deseables por razones económicas.

15

Ejemplo 5.

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 usando el mineral del ejemplo 2 y determinando el efecto de varios ácidos sobre el mineral de hierro. En cada caso el talloel sulfo-



170598

1945

nado fué talloel destilado sulfonado al 30% y las cantidades empleadas fueron de 1.62 kg/2ton.met. salvo en el cuarto ensayo en el que se usaron 2.7 kg y en el undécimo en que se usaron 2.16 kg. En el tercer ensayo se usaron 3.48 kg. por 2 ton. met. de talloel (no sulfonado) en vez del fuel oil usado en todos los demás ensayos. Los resultados aparecen en el siguiente cuadro:

Colas bastas

| <u>Acido usado</u> <u>Tipo</u> | <u>Kg/2ton.met.</u> | <u>Fuel oil</u> <u>kg/2ton.</u> | <u>Concentra-</u> <u>do % Fe</u> | | <u>Ensayo</u> | | <u>pH</u> |
|-----------------------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------|-----|-----------|
| | | | <u>Ensa-</u> <u>yo.</u> | <u>Dis-</u> <u>trib.</u> | <u>%</u> | | |
| Sulfúrico | 1.62 | 4.07 | 58.69 | 91.90 | 2.15 | 2.8 | |
| Nítrico | 1.62 | 3.80 | 56.37 | 96.51 | 0.83 | 2.9 | |
| Clorhídrico | 2.16 | 3.48 (*) | 58.87 | 91.12 | 1.67 | 2.4 | |
| Fosfórico | 2.48 | 5.60 | 59.71 | 73.55 | 6.45 | 3.0 | |
| Acético | 3.24 | 3.80 | 53.14 | 96.31 | 0.83 | 3.9 | |
| Sulfuroso | 5.07 | 3.80 | 57.56 | 94.24 | 1.19 | 4.0 | |
| P-tolueno-sulfónico | 2.16 | 3.80 | 56.37 | 96.20 | 0.83 | 3.6 | |
| Carbónico | Saturado | 4.06 | 54.57 | 96.16 | 0.95 | 6.1 | |
| Bórico | 5.41 | 3.54 | 42.77 | 96.66 | 1.07 | 6.5 | |
| Oxálico | 3.25 | 3.54 | 59.83 | 77.00 | 4.90 | 2.9 | |
| Cítrico | 3.25 | 4.07 | 57.92 | 91.72 | 1.31 | 3.3 | |
| Sulfámico | 3.25 | 3.80 | 58.51 | 95.72 | 1.07 | 2.7 | |
| Ninguno | Ninguno | 4.07 | 43.59 | 96.45 | 0.95 | 6.4 | |

(*) Talloel no sulfonado usado en lugar de fuel-oil

Se verá que se obtienen apreciables resultados prácticamente con cualquier ácido fuerte. El ácido carbónico que tiene una constante de disociación apenas superior a 3×10^{-7} empezó a mostrar una ligera caída, y el ácido bórico que tiene



L. 1945 170598

una constante de disociación inferior a 10^{-7} es definitivamente inferior. Como el ácido sulfúrico da resultados tan buenos como otro cualquiera es preferible por su baratura.

Ejemplo 6.

5 Se siguió el procedimiento de flotación de los ejemplos 1 y 2 usando el mineral del ejemplo 2. En cada caso se usó un talloel refinado sulfonado al 30%, empleándose en los ensayos 1º. y 3º. 3.34 kg/2ton.met. y en el 2º, 4 kg/2ton.met.. Se emplearon sales ácidas típicas en lugar de ácidos y los resultados metalúrgicos aparecen en el siguiente cuadro.

| Tipo | Sal ácida usada Kg/2ton.met. | Fuel-oil kg/2ton. | Concentrado | | Estériles más bastos | |
|-----------------------|---------------------------------|----------------------|-------------|----------|----------------------|------|
| | | | Ensayo | Distrib. | Ensayo % Fe | pH |
| Clorosulfonato sódico | 8.00 | 5.96 | 59.23 | 90.72 | 2.34 | 2.4 |
| Bisulfato potásico | 13.3 | 6.91 | 59.35 | 90. | 2.75 | 2.3 |
| Silicofluoruro sódico | 4.40 | 5.65 | 56.72 | 94.52 | 0.83 | 3.45 |

15 Se observará que las sales ácidas fuertes, tales como el clorosulfonato sódico o el bisulfato potásico dan virtualmente los mismos resultados que el ácido sulfúrico, pero se necesitan mayores cantidades. Pueden usarse cantidades menores de silicofluoruro sódico con algún sacrificio de la graduación. En cada caso se usó una cantidad de sal ácida que se comprobó dar buenos resultados.

Ejemplo 7.

20 El mineral y el procedimiento de flotación fueron los del ejemplo 1, usando un talloel destilado sulfonado al 30% como promotor, juntamente con ácido sulfúrico. Parte del mine-

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

15 -



1945 170598

ral se desenlodó completamente con arreglo a la buena práctica de preparar el mineral, parte se desenlodó parcialmente y otra parte no se desenlodó en absoluto. Los resultados aparecen en el cuadro siguiente:

| <u>Producto</u> | <u>% peso</u> | <u>Ensayo</u> | | <u>% Fe Distrib.</u> | <u>Kgs./2 ton.met.</u> | | |
|---|---------------|---------------|---------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------|
| | | <u>% Fe</u> | <u>Insol.</u> | | <u>Promotor</u> | <u>H₂SO₄</u> | <u>Fuel-oil</u> |
| <u>Esencialmente desenlodado del todo</u> | | | | | | | |
| Cabeza-calc. | 100.00 | 14.33 | - | 100.00 | | | |
| Lodo | 5.84 | 36.78 | - | 14.99 | | | |
| Conc. limpio | 19.54 | 57.20 | 9.74 | 78.01 | 1.50 | 1.50 | 3.76 |
| Estériles limpios | 7.10 | 3.94 | - | 1.95 | | | |
| Es-tériles más bastos | 67.52 | 1.07 | - | 5.05 | | | |
| <u>Parcialmente desenlodado.</u> | | | | | | | |
| Cabeza-calc. | 100.00 | 14.16 | - | 100.00 | | | |
| Lodo | 5.36 | 26.57 | - | 10.10 | | | |
| Conc. limpio | 17.04 | 53.30 | 17.28 | 64.39 | 1.50 | 1.50 | 5.17 |
| Estériles limpios | 4.47 | 6.23 | - | 1.97 | | | |
| Estériles más bastos | 73.13 | 4.54 | - | 23.54 | | | |
| <u>No desenlodado</u> | | | | | | | |
| Cabeza-calc. | 100.00 | 14.21 | - | 100.00 | | | |
| Conc. limpio | 12.42 | 52.60 | 17.80 | 45.96 | 2.50 | 2.50 | 9.40 |
| Estériles limp. | 2.85 | 10.33 | - | 2.07 | | | |
| Estériles más bastos | 84.73 | 8.72 | - | 51.97 | | | |



1945

170598

Se verá que aunque el desenlodamiento es deseable, no necesita ser llevado a un grado extremo. En cada caso la cantidad de reactivo empleada fué la que da resultados óptimos, y se verá que cuando el mineral no está desenlodado se consigue una graduación inferior, aunque se use una cantidad de reactivo considerablemente aumentada.

Ejemplo 8.

Se empleó el mineral del ejemplo 1, pero parte de él se acondicionó a 65% de sólidos y parte a 22% de sólidos. Los reactivos usados fueron 1.62 kg/2 ton. met. de talloel destilado sulfonado al 30%, 1.62 kg/2ton.met. de ácido sulfúrico y 3.05 kg/2ton.met. de fuel-oil. Los resultados aparecen en el siguiente cuadro:

| <u>Concentrado % Fe</u> <u>Ensayo</u> | <u>Distribución</u> | <u>Estériles</u> | | <u>Densidad de pulpa</u> <u>% sólidos</u> | |
|--|---------------------|------------------------------|-----------|--|------------------------------|
| | | <u>Ensayo</u> <u>% Fe</u> | <u>pH</u> | <u>Acondiciona-</u> <u>miento</u> | <u>Flota-</u> <u>ción</u> |
| 54.75 | 90.43 | 1.19 | 2.6 | 65 | 22 |
| 40.36 | 71.29 | 4.89 | 2.6 | 22 | 22 |

Se verá que el acondicionamiento a altos sólidos parece ser necesario para conseguir los resultados máximos. Esto está de acuerdo con nuestra experiencia con hidrocarburos sulfonados como reactivos promotores, y a este respecto el presente invento no se aparta de las condiciones óptimas determinadas para el uso de los hidrocarburos sulfonados.

Ejemplo 9.

El mineral del ejemplo 1 se desenlodó a 25% de sólidos, luego se lavó por agitación en una máquina de flotación de Pagergren con el aire cortado a 25% de sólidos, se desenlodó otra vez, se condensó y acondicionó a 65% de sólidos con



170598

0.81 kg/2ton.met. de talcoel destilado sulfonado al 30%, 1.62 kg/2ton.met. de ácido sulfúrico y 2.03 kg/2ton.met. de fuel-oil 22º Bé. El mineral acondicionado se diluyó luego a 22% de sólidos y se sometió a flotación en una máquina de flotación de Fagergren. Los resultados aparecen en el siguiente cuadro.

| Producto | % peso | Ensayo | | % distrib. de Fe. |
|----------------------|--------|--------|----------|-------------------|
| | | % Fe | % insol. | |
| Cabeza calc. | 100 | 14.28 | - | 100.00 |
| Lodo primario | 6.19 | 34.39 | - | 14.91 |
| Lodo secundario | 3.51 | 34.87 | - | 8.57 |
| Conc. lim. | 16.73 | 59.59 | 7.08 | 69.82 |
| Estériles limp. | 4.12 | 5.19 | - | 1.50 |
| Estériles más bastos | 69.45 | 1.07 | - | 5.20 |

Se verá que con un mineral de hierro blando se forma en el lavado considerable lodo secundario. Sin embargo, en muchos casos es deseable quitar este lodo porque se observará que se hizo una excelente recuperación, el 69.82% que realmente ascendía a más del 90% del hierro en la carga de flotación, rechazándose como lodo como un 23% de hierro de la muestra original.

La deseabilidad de lavar para quitar lodos secundarios depende en gran manera de la naturaleza de la superficie de las partículas del mineral, y es deseable en algunos minerales y no en otros. Comparando los resultados del ejemplo 9 con los obtenidos en el ejemplo 7 con mineral virtualmente desenlodado por completo, se verá que se obtuvo considerable ahorro en reactivos por el uso del procedimiento del lavado.



170598

Ejemplo 10

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, pero los diversos talloeles sulfonados se usaron en tres porciones, inmediatamente después de la preparación, una hora después de la misma, y 24 horas después de ella. El talloel sulfonado para la primera serie de tres ensayos fué talloel destilado sulfonado al 30% al paso que el que se empleó para las series 2a. y 3a. fué talloel refinado sulfonado al 50%. En la tercera serie el talloel sulfonado se diluyó tan pronto como se hizo y se dejó en reposo en forma de una solución acuosa al 7.5%. El reactivo en el caso de las dos primeras series se empleó en cantidad de 1.62 kg/2 ton.met. y en la última serie de 3.24 kg/2ton.met. Los resultados aparecen en el siguiente cuadro:

| Momento de uso | kg/2 ton. met. | | Conc. % Fe | | Estériles más bastos | |
|--|--------------------------------|----------|------------|----------|----------------------|------|
| | H ₂ SO ₄ | Fuel-oil | Ensayo | Distrib. | Ensayo % Fe | pH |
| Inmediatamente después de la preparación | 1.62 | 4.07 | 57.20 | 91.77 | 1.07 | 2.65 |
| 1 hora después de id. | 1.62 | 4.07 | 59.59 | 90.57 | 1.31 | 2.7 |
| 24 horas después de id. | 1.62 | 4.07 | 60.43 | 46.77 | 6.69 | 2.6 |
| ----- | | | | | | |
| Inmediatamente después de la preparación | 1.62 | 5.07 | 57.54 | 93.83 | 0.83 | 2.6 |
| 1 hora después de id. | 1.62 | 5.07 | 58.40 | 92.93 | 0.95 | 2.65 |
| 24 horas después de id. | 1.62 | 5.07 | 42.99 | 38.16 | 9.25 | 2.7 |
| ----- | | | | | | |
| Inmediatamente después de la preparación | 1.62 | 5.07 | 53.92 | 91.46 | 0.95 | 2.6 |
| 24 horas después | 1.62 | 5.07 | 52.66 | 89.07 | 1.07 | 2.6 |



170598

Se verá que el talloel sulfonado se mantiene durante un tiempo suficiente para permitir un suministro satisfactorio en la explotación comercial, pero no dura un día. Sin embargo, si se desea conservar el talloel en periodos más largos esto puede efectuarse disolviendo el talloel sulfonado en agua tan pronto como se prepara.

Los resultados anteriores se obtuvieron con talloeles sulfonados que no se habían neutralizado, y estas observaciones no son completamente aplicables a talloeles neutralizados o parcialmente neutralizados.

Ejemplo 11.

Varios minerales de hierro se sometieron a flotación por el procedimiento del ejemplo 1. El talloel sulfonado en el caso de los cuatro primeros ensayos fué talloel destilado sulfonado al 30% y en los cuatro últimos ensayos fué talloel refinado sulfonado al 50%. En cada caso las cantidades elegidas fueron las que daban condiciones óptimas. La magnitud de la limpieza fué diferente, refiriéndose C-1 a una sola limpieza y C-2 a una limpieza doble.

| Promotor usado kg/2ton.met. | Kg/2 ton.met. H ₂ SO ₄ | ton.met. fuel-oil. | Procedencia del mineral | Ensayo suministro %Fe | Concentrado % Fe | | |
|--------------------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|------------------|-----------|-----|
| | | | | | Ensayo. | Dis-trib. | |
| 3.48 | 2.64 | 4.96 | Minnesota, estériles de lavadero que contenían principalmente hematita y cuarzo | 43.28 | 58.67 | 89.85 | C-2 |
| 2.11 | 2.11 | 3.72 | Minnesota, mineral de taconita que contenía principalmente hematita y cuarzo | 22.76 | 54.45 (2) | 96.29 | C-2 |



170598

1945

| | | | | | | | |
|------|------|------|--|-------|----------|-------|-----|
| 3.17 | 4.22 | 5.46 | Nueva Jersey, concentrado de hierro magnético | 64.22 | 68.43 | 96.81 | C-1 |
| 2.50 | 2.50 | 3.52 | Nueva Jersey, concentrado de mena de magnetita-martita | 67.47 | 70.32 | 76.41 | C-1 |
| 2.64 | 2.64 | 4.96 | Minnesota, mineral de taconita con hematita y cuarzo | 37.88 | 55.89 | 97.58 | C-2 |
| 2.64 | 2.11 | 4.9 | Minnesota, desecho de lavadero de un mineral de hematita | 30.28 | 59.83 | 89.77 | C-1 |
| 2.11 | 2.11 | 4.46 | Minnesota, estériles de lavadero, que contenían hematita | 18.38 | 54.69(*) | 92.97 | C-1 |
| 1.50 | 1.50 | 3.29 | Nueva Jersey, mineral que contenía martita y cuarzo | 22.75 | 67.09 | 91.61 | C-2 |

(*) Refractario por causa de esta el Fe y el SiO₂ encerrados en tamaños pequeños.

Se verá que se obtienen resultados apreciables con distintos minerales de hierro, dando los minerales menos refractarios productos de graduación comercial y aun dando los minerales altamente refractarios productos que pueden utilizarse. Aunque los mejores resultados se obtienen cuando se usan talloeles sulfonados en unión con otras sustancias ácidas tales como el ácido sulfúrico, se obtienen buenos resultados con algunos talloeles sulfonados particularmente cuando se asocian con aceite no sulfonados sin ácido adicional. Es difícil determinar si la acción puede ser debida en parte a que algo del talloel sulfonado actúe como agente ácido y



1945 170598

algo como promotor. Sin embargo, el invento, no se limita en sus aspectos más amplios al uso de una sustancia ácida añadida aunque esto constituye el procedimiento preferido y en la mayoría de los casos de los mejores resultados comerciales.

En la Memoria y en las reivindicaciones se ha descrito el talloel natural, es decir, la mezcla de resina y ácidos grasos no saturados que se obtiene acidificando jabón de líquido negro del procedimiento de pulpa de papel al sulfato. En ciertas localidades, en que no se dispone fácilmente de talloel, se han hecho mezclas sintéticas de ácidos resinosos y ácidos grasos no saturados que se conducen de la misma manera que el talloel natural, y que en la técnica se llaman talloel sintético. El término según se usa en la presente Memoria y reivindicaciones se propone cubrir la mezcla de resina y de ácidos grasos no saturados sin tener en cuenta el procedimiento de producir esta mezcla, y por tanto abarca los talloeles sintéticos lo mismo que los talloeles naturales. Desde el punto de vista de la flotación espumosa no hay diferencia perceptible entre los talloeles naturales y sintéticos de la misma composición.

En las reivindicaciones los términos "minerales" de hierro oxidados" se usan en su significación comúnmente aceptada para incluir no sólo minerales de óxido de hierro tales como los que contienen magnetita, hematita etc. sino también hidróxidos, carbonatos etc.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de Agosto de 1943, bajo el Número 498.254, se acoge a los beneficios del artícu-



1941 70598

lo 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

=====
---- N O T A ----
=====

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en
5 España, son los siguientes:

1º. Un procedimiento de beneficiar minerales de
hierro oxidados por flotación espumosa, caracterizado por
acondicionar el mineral con un colector que tiene como com-
ponente colector eficaz talloel sulfonado, siendo la canti-
10 dad de colector suficiente para permitir la eficaz flotación
espumosa y someterlo a flotación espumosa para producir un
concentrado relativamente rico en hierro y estériles relati-
vamente pobres en hierro.

2º. Un procedimiento de beneficiar minerales de
15 hierro oxidados por flotación espumosa, caracterizado por
acondicionar el mineral con un colector y una sustancia áci-
da añadida, cuya anión es un componente de un ácido que tie-
ne una constante de disociación no muy inferior a 10^{-7} , y
que no afecta adversamente a la flotación, siendo suficien-
20 te la sustancia ácida para modificar las partículas de mine-
ral de hierro para aumentar la formación de complejo con el
colector, teniendo el colector como componente colector efi-
caz talloel sulfonado, siendo suficiente la cantidad de co-
lector para permitir la eficaz flotación espumosa, y someter-
25 lo a flotación espumosa para producir un concentrado relati-
vamente rico en hierro y estériles relativamente pobres en
hierro.



170598
1945

3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., caracterizado por el hecho de que la sustancia ácida es ácido sulfúrico.

5 4º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º., 2º. o 3º., caracterizado por el hecho de que el colector está asociado con un aceite no sulfonado.

10 5º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º., caracterizado por el hecho de que dicho aceite es un aceite de hidrocarburo no sulfonado o un aceite de glicérido no sulfonado.

6º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º., 2º. o 3º., caracterizado por el hecho de que el colector está asociado con talcoel no sulfonado.

15 7º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que el mineral se desmenua antes de acondicionarlo.

20 8º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que el mineral se acondiciona a altos sólidos, por ejemplo 60-65% de sólidos y se diluye a densidad de flotación antes de la flotación espumosa.

25 9º. Un procedimiento de beneficiar minerales de hierro oxidados por flotación de espuma en presencia de un colector y virtualmente como antes se describe con referencia a los ejemplos.

10º. Un procedimiento de beneficiar minerales de hierro oxidados.

Tal y como

170598

- 24 -



se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara, incluyendo las cuatro, dos del cuadro 1º. y otras dos del cuadro 2º.

Madrid a

28 JUL. 1945

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

M/L/L.