

224184



PATENTE DE INVENCION

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Perfeccionamientos en la flotación de minerales
"de cinc oxidados".

=====

SOLICITANTE: SOCIEDAD MINERA Y METALURGICA DE PEÑARROYA, S.A.
entidad española, domiciliada en Madrid, Alfonso XIII, 30.

=====

La presente invención se relaciona con la
flotación de minerales de cinc oxidados por medio de
reactivos colectores constituidos por unas aminas no
salificadas.

5. La utilización de las aminas, en particular de
las aminas alifáticas, como reactivos colectores para
la concentración, por flotación, de minerales de cinc
oxidados, ha constituido ya el objeto de la patente
francesa nº 1.011.183 de 21 de Diciembre de 1948, a
10. nombre de la sociedad solicitante, así como de la solici-



- tud de Certificado de Adición referente a la misma, depositado el 24 de Abril de 1951, por: "Perfeccionamientos en la concentración de minerales de cinc por flotación. Con arreglo al procedimiento que constituye el objeto de esta patente y de esta solicitud de Certificado de Adición, estos reactivos se utilizan después o simultáneamente a una sulfuración de la pulpa de mineral por el sulfuro sódico. La expresada patente no introduce limitación en la forma bajo la cual las aminas pueden utilizarse, pero indica que las mismas pueden aplicarse particularmente, y de preferencia en forma de sus sales solubles en agua. La patente francesa nº 1.036.092 de 24 de abril de 1951 ha preconizado después la utilización de aminas no salificadas en solución en un disolvente orgánico.
- 15.
- 20.
25. Sin embargo, como se ha indicado particularmente en las patentes anteriormente mencionadas, así como en la patente francesa nº 1.011.166 de 17 de Diciembre de 1948, que se refiere a la flotación de los minerales, en particular los minerales oxidados de cinc por utilización de dos reactivos de los cuales uno es aniónico y el otro catiónico, ocasionando dificultades en el tratamiento, la presencia de arcillas o de hidróxidos de hierro coloidales, o de un modo general fangos finos denominados schlamms.
- 30.
35. En particular las arcillas absorben enérgicamente las aminas utilizadas en forma de sales solubles que, de este modo, no pueden actuar más sobre los minerales de cinc oxidados.
40. Estos constituyentes perjudiciales para los minerales se eliminan por lo general en la medida de lo



posible en una operación preliminar de "deschlammage". El efecto de las arcillas se neutraliza por otra parte en cierta medida por la adición de coloides.

45. Sin embargo, el deschlammage ocasiona pérdidas metálicas bastante importantes. Por otra parte, los coloides tienen solo, con frecuencia, una acción parcial.

50. Es preciso hacer notar, también, que ciertos minerales encierran sales solubles y particularmente sulfato de cal y que las aguas disponibles para el tratamiento de los minerales están con frecuencia cargadas de las mismas sales. La presencia de sales solubles de esta especie acentúa notablemente los efectos nocivos de los schlamms y una eliminación perfecta de estos por "deschlammage" con las pérdidas que ello lleva consigo, se hace entonces mucho más necesaria.

55. La Sociedad solicitante ha descubierto ahora que las arcillas y de un modo general, los schlamms, así como las sales solubles eran mucho menos nocivas cuando las aminas se utilizaban en forma de ciertas emulsiones obtenidas poniendo las aminas no salificadas en emulsión acuosa^o por medio de agentes emulgadores no iónicos o catiónicos.

60. Gracias a la utilización de tales emulsiones, se puede realizar operaciones de flotación satisfactorias, aun en presencia de cantidades notables de arcilla o en soluciones de salinidad bastante elevada, lo que no es con frecuencia realizable con sales solubles de las aminas. En este caso, es con frecuencia posible disminuir el grado de deschlammage, o muchas veces suprimir éste completamente.

70.

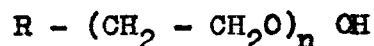


75. En todo caso, la utilización de las emulsiones antedichas permite, por regla general, en presencia de arcilla de schlamms y de sales solubles, extracciones más elevadas que por la utilización de sales de aminas solubles.

Según se ha indicado, el agente emulgador utilizado debe ser no-iónico^{o catiónico.} Los emulgadores aniónicos cuyo tipo se representa por los jabones $\text{RCOO}^- \dots \text{Na}^+$ (siendo R un radical alifático) no pueden, en efecto, 80 utilizarse porque flocculan las aminas y no permiten obtener emulsiones estables.

Los agentes emulgadores no-iónicos, utilizables según la invención, se obtienen muy frecuentemente, añadiendo a una molécula orgánica, grupos de óxido de 85 etileno $\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O}$ que, por polimerización, forman cadenas más o menos largas.

Por ejemplo, partiendo de un alcohol alifático, se obtiene un compuesto:



90. En estos compuestos, el grupo hidrófilo está constituido por la cadena de óxido de etileno y por el grupo hidroxilado terminal y la cadena debe ser suficientemente larga para equilibrar el grupo hidrófobo. Otras moléculas que presentan la función alcohol pueden con- 95 densarse con el óxido de etileno.

Por ejemplo, se pueden utilizar los productos conocidos en el comercio con las marcas de fábrica "CELANOL A" (Consortium de Produits Chimiques et de Synthèse) o "LENETOL" (Société Francolor) que son 100. productos de condensación de óxido de etileno en

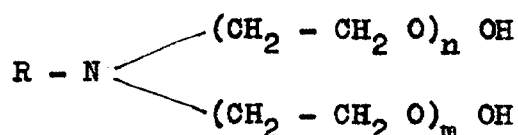


alcohol oleico "DOWFROTH 250" (Dow Chemical Company y "ENKANYLS" (Etablissements Kuhlmann) que son ésteres de glicol, "BRIJ" (Atlas Power Co) "LUBROL MO" y "LUBROL W" (Imperial Chemical Industries).

105. Como agentes emulgadores catiónicos, se pueden utilizar, ya sean los productos de condensación de óxido de etileno en aminas o productos similares, o ya sean sales de amonio cuaternarias.

Los primeros, tales como

110.



pueden utilizarse ya sea tal cual son o bien en forma de sales solubles, tales como acetatos.

115.

En el caso en que se utilicen tal cual son, es necesario para que sean suficientemente solubles y que actúen eficazmente como emulgantes, que el número de óxidos de etileno fijados sobre la molécula, sea por lo menos igual a 5 o a 10. Por el contrario, cuando estos compuestos se utilizan en estado de acetato, solo se precisan de 2 a 3 moléculas de óxido de etileno fijadas para que el emulgante sea suficientemente soluble y sea eficaz.

120.

Resultados satisfactorios se han obtenido particularmente con los productos conocidos en el comercio con las marcas de fábrica "ETHOMEEN" (Armour and Co) y "NORAMOX" (Prochinor) que son productos de condensación de óxido de etileno en aminas alifáticas ^{primarios} así como con los acetatos de estos productos.

125.

130.

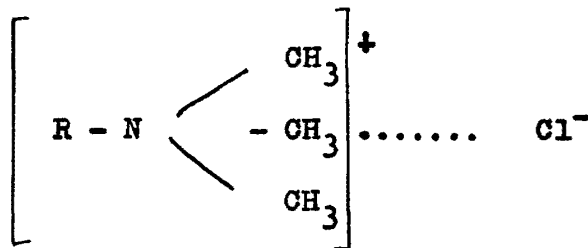
Se han obtenido igualmente resultados intere-



santes con la ambramina que es una polietanolamina y que es de constitución análoga.

Entre las sales de amonio cuaternario utilizables segun la invención y que responden a la fórmula:

135.



a una fórmula análoga en la cual los radicales CH₃ se reemplazan por unos grupos más complejos; se puede citar, como habiendo dado resultados particularmente interesantes, los productos conocidos en el comercio con las marcas de fábrica "ENCOL 607" (Emulsol Corporation) "ARQUAD 7" (Armour and Cy) y "CEQUARYL M2S" (Consortium de Produits Chimiques et de Synthèse).

140.

145.

De un modo general, el agente emulgante utilizado no debe presentar, de preferencia ni un poder espumoso exagerado, ni un poder antiespumoso marcado.

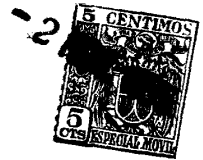
La proporción del agente emulgante necesario es variable, segun los casos, pero en general está comprendida entre 5 y 30 con relación a la amina. Por lo general, es satisfactoria una proporción de 10%.

150.

La cifra de 30% no constituye sin embargo, un límite superior absoluto.

155.

En efecto, el procedimiento conforme a la invención permite, por la elección de la proporción de agente emulgante y por el de la naturaleza del referido agente, regular las condiciones en las que se desarrolla la flotación, con mayor facilidad que en el caso en que se utilizan sales de amina en solución, debiendo



160. efectuarse estas elecciones por experiencia, en cada caso particular.

Por lo que afecta a la elección de la proporción de agente emulgador, se ha comprobado que un aumento de esta proporción aumentaría la proporción de cinco de los concentrados, a la vez que disminuiría el grado de recuperación.

165.

Por ejemplo, en una serie de ensayos comparativos efectuados con un mineral de 5% de arcilla con 100 g./ton. de amina de sebo, emulgada con "NORAMOX S2" se han obtenido los siguientes resultados:

170.

Porcentaje de emulgante con relación a la amina	Concentrado % en Zn.	Recuperación %
10	36,65	86,55
50	41,60	58,20
200	43,30	45,30

175.

Ahora bien, se sabe que la proporción en cinco de los concentrados tiene gran importancia en la flotación de las calaminas. Del examen de la tabla antedicha se observa que puede ser interesante, en un circuito de flotación industrial, utilizar emulsiones de calidad diferente en diversos puntos del circuito, a saber, una emulsión de gran poder colector para la preparación y, por el contrario, para la limpieza de los concentrados, una emulsión más rica en agente emulgador y que dá concentrados muy valiosos.

180.

185.

Para la ejecución práctica de la presente invención se prepara previamente una emulsión introduciendo en ella la amina o aminas en presencia del agente emulgador, en la cantidad de agua necesaria para obtener

190.



la emulsión deseada, y después se introduce esta emulsión en las células de flotación. Se puede, convenientemente, utilizar a los fines de la preparación de emulsiones, una mezcla obtenida de antemano, de una o varias aminas y agente emulgador.

195.

Debe hacerse observar que la utilización de las emulsiones no excluye, por el contrario, la utilización de coloides para distinguir el efecto nocivo de las arcillas, como ya se ha indicado en las patentes anteriores citadas al principio de esta descripción.

200.

Por otra parte, en ciertos casos y particularmente cuando las proporciones de arcilla y de sales solubles son muy elevadas se puede reforzar aún el efecto de protección contra las arcillas los schlamms y la

205.

salinidad de las aguas, añadiendo, ya sea a la emulsión o ya sea directamente a las células de flotación mismas, un compuesto aniónico tal como los que se han preconizado en la patente francesa nº 1.011.166 anteriormente citada. Los xantogenatos obtenidos por reacción del

210.

sulfuro de carbono con alcoholes superiores, son particularmente interesantes desde este punto de vista. Se han obtenido particularmente muy buenos resultados con un xantogenato preparado partiendo de "CELANOL A" mencionado anteriormente a título de agente emulgante.

215.

También se han obtenido buenos resultados, con ditiocarbonatos preparados a partir de aminas de largas cadenas.

Cuando el compuesto aniónico, por ejemplo, el xantogenato o el ditiocarbonato, debe introducirse

220.

directamente en la emulsión de amina, se puede utilizar



ventajosamente de modo análogo al que se ha indicado anteriormente respecto a las aminas solas, una mezcla preparada de antemano de una o varias aminas, de agente emulgador y de compuesto aniónico.

225. Los ejemplos de aplicación dados a continuación demuestran la calidad de los resultados obtenidos según la invención, con diversos agentes emulgadores en comparación con los que se han obtenido en las mismas condiciones con una amina salificada. Demuestran igualmente la influencia de la elección del agente emulgador así como la acción obtenida por la adición de compuestos aniónicos .
- 230.

EJEMPLO 1 . Ensayo sobre un mineral sintético.

- 235, El mineral tratado era una composición de diversos minerales de calamina de Cerdeña que encierran la smithsonita (carbonato de cinc). Su proporción era de 16,5 por ciento en cinc. Se añadió 5 % de arcilla roja de modo que se demostrara con toda claridad el efecto de la arcilla.

240. La flotación tuvo lugar en agua permutada, con dos kilogramos por tonelada de sulfuro de sosa y 100 g/ton. ya sea de amina de sebo en forma de acetato, o sea, la amina misma, no salificada, emulgada por 10 g. por ton. de agente emulgador.

245. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla:



Naturaleza del agente colector.	Concentrado. % en Zn.	Recuperación %
<u>Amina en forma de acetato</u>	42,20	28,30
250. <u>Emulsión de amina con agentes no iónicos.</u>		
"Celanol A"	39,10	70,30
"Dowfroth 250"	40,20	51,50
255. <u>Emulsión de amina con agentes catiónicos (alcohol alifático condensado con óxido de etileno)</u>		
"Ethomeen C 12"	40,70	47,30
"Ethomeen C 15"	39,80	66,30
"Ethomeen C 20"	40,75	69,60
260. Acetato de "Ethomeen C 15"	40,00	67,1
Acetato de "Ethomeen C 20"	39,25	70,4
"Noramox S 11"	40,40	60,2
Acetato de "Noramox S 2"	36,20	88,4
Acetato de "Noramox S 4"	39,3	60,5
265. "Ambramina"	38,2	72,9
<u>Emulsión de amina con sales de amonio cuaternarias</u>		
"Emcol 607"	36,80	74,20
"Cequaryl M2 S"	36,40	55,10

270. Se comprueba pues que la amina en forma de acetato solamente ha dado una extracción reducida, lo cual es debido a la proporción de arcilla en la mezcla, mientras que las emulsiones han dado resultados bien superiores.

275. Los grados de recuperación indicados en la Tabla corresponden a una primera adición de reactivo. Una segunda adición ha permitido ,cuando se trata de

2 4 1 8 4



emulsiones, poner el grado de recuperación a un 85%.

EJEMPLO 2 - Ensayo con un mineral natural.

280. Los ensayos se efectuaron sobre cargas de 500 g. de mineral, en agua de la Villa de Paris, y utilizando una amina de sebo, ya sea en forma de acetato, o en forma de emulsión con 10% de acetato de "Noramox S2" (amina de sebo condensada con 2 mols. de óxido de etileno).

285. Se obtuvieron los resultados que se indican en la Tabla siguiente:

Naturaleza del mineral.	Forma de la amina	Sulfuro Kg./t.	Amina Kg./t.	Concentrado % Zn.	Recuperación %.
Masa Idina (Cerdeña)(1)	Acetato	3,0	0,2	33,10	48,6
Id.	Emulsión	3,0	0,2	32,65	66,0
Djbel Gustar (Argelia)(2)	Acetato	4,0	0,3	36,05	27,4
Id.	Emulsión	4,0	0,3	40,35	57,6

295. (1) No "Deschlamme"
(2) Parcialmente "Deschlamme".

Se comprueba una ventaja muy neta, para las emulsiones, particularmente en el caso del mineral de Djbel Gustar.

300. EJEMPLO 3 - Ensayos semi-industriales.

Los ensayos se efectuaron en los lavaderos de San Giovanni (Cerdeña), sobre masas de mineral o ganga, es decir, residuos de antiguas explotaciones, denominada Crudo Waelz.

310. Se ha utilizado una amina estearica, ya sea en forma de acetato, o ya sea en forma de emulsión. El



mineral se ha "deschlamme" particularmente.

Los resultados fueron los siguientes:

	Acetato de amina	Emulsión con Acetato de Noramox S2	Emulsión con Noramox S 11
310. Alimentación % Zn	14,7	13,5	15,0
315. Concentrado % Zn	38,0	38,3	38,0
Residuo % Zn	5,10	3,20	2,80
Recuperación %	75,40	83,30	87,90

320. En este caso tambien los resultados son netos, y gracias a la utilización de las aminas en emulsión.

EJEMPLO 4 - Ensayos en presencia de xantatos de largas cadenas.

325, El mineral tratado era el mismo compuesto de minerales de calamina que en el Ejemplo 1, tambien adicionado de un 5% de arcilla roja. El agua que servía para la flotación estaba saturada de sulfato cálcico, lo cual tuvo por objeto hacer las arcillas mucho más nocivas. La flotación se ejecutó con 2 kg./ton. de sulfuro de sosa y 100 g. por tonelada de amina de sebo emulgada por 10 g. por ton. de agente emulgante (acetato de "Noramox S₂" antedicho), por una parte sin otra adición y, por otra parte, añadiendo 500 g./ton, ya sea de xantato oléico o ya sea de xantato de "Celanol A".

330

335.

Se obtuvieron los resultados siguientes:



	Agente aniónico añadido.	O	Xantato oléico	Xantato de "Celanol A"
	Peso en flotación %	4,0	19,9	28,8
340.	Contenido del concentrado % en Zn	31,75	37,2	37,5
	Recuperación %	7,7	44,8	65,0

345. Se vé que en condiciones muy difíciles de estos ensayos, la emulsión de amina sola dió solamente una extracción muy reducida, mientras que la mezcla con el xantato de larga cadena dió una extracción importante. En otros ensayos, se ha podido reducir la dosis de xantato de cadena larga a 100 o 250 g. por tonelada.

N O T A

350. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También

355. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 25 de Febrero de 1955, nº 8136 P. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido

360. invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, en España: "Perfeccionamientos en la flotación de minerales de cinc oxidados"; caracterizándose por lo siguiente:

365. 1º.- Perfeccionamientos en la flotación de minerales de cinc oxidados, o calaminas, por medio de



370. aminas , caracterizándose porque se utilizan las aminas en estado no salificado, en forma de emulsiones en el agua, obtenidas por la adición de un agente emulgante no iónico o catiónico, mezclándose después la emulsión con el material a tratar en presencia de agua y de otros ingredientes de sulfuración y de neutralización, continuándose después el tratamiento del modo en sí conocido.
375. 2^a.- Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizándose porque la proporción de agente emulgante está comprendida entre 5 y 30% y de preferencia próxima a 10%.
380. 3^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque el agente emulgante es un agente no iónico obtenido por la condensación de óxido de etilna sobre un alcohol.
385. 4^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizándose porque el agente emulgante es un agente catiónico que se obtiene por condensación de óxido de etileno sobre una amina alifática primaria.
- 5^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizándose porque el agente emulgante catiónico se utiliza tal cual es , en estado de acetato.
390. 6^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizándose porque el agente emulgante es una sal de amonio cuaternaria.
395. 7^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizándose porque el agente emulgante se utiliza en proporciones variables, de modo que constituya dos emulsiones, una mas pobre en emulgante, de poder



selector elevado empleada al principio y la otra más rica en emulgante que dá concentrados más ricos, utilizados en la limpieza.

400.

8^a.- Perfeccionamientos, segun reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizándose porque se añade ,ya sea a la emulsión de amina , o ya sea a las células de flotación, un coloide y/o un compuesto aniónico, tal como un xantogenato o un ditiocarbamato.

405.

9^a.- Perfeccionamientos, segun reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la emulsión se obtiene utilizando un producto preparado de antemano constituido por una o varias aminas y un agente emulgante al que se le añade, eventualmente un compuesto aniónico.

410.

10^a.- Perfeccionamientos en la flotación de minerales de cinc oxidados; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 de Noviembre de 1955.

SOCIEDAD MINERA Y METALURGICA DE
PEÑARROYA.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. R.