



PATENTE DE INVENCION

A1 405.712 760116 C11D 1/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FLOTACION PARA CONCENTRAR COMPONENTES
VALIOSOS DE MINERALES"

Solicitante: CHEM-Y, FABRIEK VAN CHEMISCHE PRODUCTEN N.V.,
entidad holandesa, establecida en
BODEGRAVEN (Holanda), Noordstraat 49.

Prioridad: Solicitudes de Patentes Nos. 36042/1971 y
60755/1971, depositadas en Inglaterra
en 30 de Julio de 1971 y
en 30 de Diciembre de 1971, respectivamente.

La presente invención se refiere a un procedimiento de flotación para concentrar componentes valiosos de minerales, mediante empleo de una clase especial de agentes superficiactivos aniónicos.

5 Los procedimientos de flotación pueden clasificarse, en el sentido más amplio, en tratamientos de minerales de tipo sulfídico y de minerales de tipo no sulfídico. En el caso de minerales de tipo sulfídico se utilizan en el procedimiento de flotación un agente espumante y un
10 agente colector. El agente colector suele ser generalmente un compuesto de azufre, tal como por ejemplo un xantato. Para la flotación de minerales de tipo no sulfídico suele utilizarse generalmente sólo un agente colector o una
15 mezcla de agentes colectores, frecuentemente uno o varios agentes superficiactivos aniónicos, tales como jabones, por ejemplo ácido oléico en medio alcalino; cuando las propiedades espumantes son insuficientes, puede añadirse un agente
20 espumante adicional.

Tanto en el caso de minerales de tipo sulfídico como
20 de tipo no sulfídico, pueden emplearse aditivos adicionales, tales como agentes tensioactivos, activadores, y reguladores del pH. Naturalmente, existe una gran variedad de minerales de tipo no sulfídico, de modo que se elegirán diferentes condiciones de flotación para diferentes minerales, aunque
25 es preciso tener en cuenta, sin embargo, que la flotación suele realizarse generalmente en el lugar en que el mineral que deba tratarse es extraído, o bien en la proximidad de dicho lugar. Ello implica la necesidad de emplear el agua



disponible en el lugar, tratándose a menudo de agua dura. Como es bien sabido, los jabones y otros agentes superficiactivos convencionales forman jabones de calcio y similares escasamente solubles con sales de calcio y similares que determinan la dureza del agua. En su consecuencia, una porción considerable de los agentes superficiactivos no puede llevar a cabo su función, lo cual se traduce en la necesidad de utilizarlos en exceso. Naturalmente, es posible aplicar al agua un tratamiento de ablandamiento, pero ello resulta relativamente costoso.

La finalidad de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de flotación mediante empleo de una clase particular de agentes superficiactivos aniónicos. Este procedimiento puede emplearse tanto para la flotación de minerales de tipo sulfídico como de tipo oxídico y de tipo salino, así como para fines especiales en la flotación de minerales de tipo silicato.

Se ha descubierto que los compuestos de la fórmula general $RX-(C_xH_{2x}O)_n(CH_2)_pCOOM$ son excelentes agentes promotores de flotación, y que pueden emplearse ventajosamente como agentes colectores para los fines arriba indicados.

En la fórmula arriba citada, X es oxígeno o azufre, R es un residuo alifático, saturado o insaturado, de 6-22 átomos de carbono, o bien un residuo alquilarilo con 4-18 átomos de carbono en la parte de alquilo; x es un número entero con el valor de 2 ó 3, n es un número con un valor medio de 0-20, p es un número entero con el valor de 1 ó 2,

29 JUN 1972

y M es hidrógeno o un catión, generalmente un catión monovalente, aunque el producto puede estar presente, cuando se utiliza en agua dura, parcialmente en forma de una sal de un catión divalente.

5 Los agentes superficiactivos empleados de acuerdo con la presente invención se conocen como clase ya desde hace mucho tiempo, según se describe por ejemplo en la Patente británica Nº 874.186. Sin embargo, estos compuestos no se han empleado nunca en procedimientos de flotación, habiéndose
10 dose ahora descubierto sorprendentemente que resultan altamente apropiados para esta finalidad.

Según es bien sabido, los compuestos según la invención, en los que p tenga el valor de 1, suelen prepararse condensando un compuesto apropiado de la fórmula RXH con
15 óxido de etileno y/o propileno en presencia de un catalizador apropiado, después de lo cual se hace reaccionar el producto obtenido de la fórmula $RX-(C_xH_{2x}O)_nH$ con una sal ácida halo-acética en medio alcalino, mientras que los compuestos en los que x tenga el valor de 2 pueden prepararse
20 se haciendo reaccionar un compuesto $RX-(C_xH_{2x}O)_nH$ por ejemplo con acrilonitrilo, seguido de hidrólisis. Los alcoholes y mercaptanos de partida pueden ser compuestos puros, pero en la práctica suelen emplearse generalmente productos disponibles en el mercado, tales como alcohol,
25 mezclas derivadas de ácidos grasos de aceite de coco, mezclas de alcoholes obtenidas mediante una oxo-síntesis, mezclas de mercaptanos obtenidas por adición de H_2S a fracciones olefínicas o similares. También pueden utilizarse

alcoholes insaturados per se, o bien formando parte de una mezcla comercial. También son apropiados alcoholes y mercaptanos, dentro de los límites indicados, conteniendo un núcleo cicloalifático de 4-8 átomos de carbono, pero estos productos se encuentran en el comercio mucho menos fácilmente que los alcoholes alifáticos, los fenoles y los mercaptanos.

La reacción del compuesto de partida RXH con óxido de etileno y/u óxido de propileno da lugar a una mezcla de productos $RX(C_xH_{2x}O)_nH$, en la que n corresponde al promedio de moles de óxido de etileno y/o de propileno empleados por mol de compuesto de partida RXH . La amplitud de la gama de productos puede variar.

Cuando se emplea un catalizador alcalino, suele obtenerse una amplia gama de productos, mientras que cuando se emplea un catalizador de ácido de Lewis (véase Patente norteamericana No 2.870.220) se obtiene una gama más reducida, siendo también posible recuperar una fracción reducida o un compuesto puro de una mezcla obtenida, por ejemplo mediante destilación. El valor óptimo o valor promedio de n dependerá de la naturaleza de la parte hidrófuga de la molécula del agente superficiactivo, de la elección de x y también de la naturaleza del mineral que deba tratarse y de la naturaleza de los componentes de este mineral que se deseen obtener por flotación. Las combinaciones óptimas de R , x y n para un mineral dado pueden determinarse fácilmente mediante ensayos de laboratorio corrientes, según se describirá a continuación.

El catión M estará constituido generalmente por un simple catión monovalente. Cuando los agentes surfactivos según la invención deban utilizarse en un medio ácido, pueden adicionarse en forma ácida. Ello también es posible
5 cuando deban emplearse en un medio que de por sí sea ya alcalino, incluso aunque la alcalinidad del medio se deba principalmente a hidróxido cálcico o similares, puesto que los compuestos en cuestión poseen una tolerancia al calcio mucho mejor que el ácido oléico y similares. Por regla
10 general, sin embargo, los agentes surfactivos suelen emplearse en forma de sales sódicas, las cuales resultan poco costosas. Sin embargo, también pueden emplearse en forma de otras sales de metales alcalinos (por ejemplo sales de litio o de potasio) o en forma de diversas sales aminas
15 (por ejemplo sales con monodietanolamina o trietanolamina, isopropilamina, dietilamina, ciclohexilamina, piperidina, morfolina y similares), mientras que para lograr ciertos efectos especiales es también posible utilizar los agentes surfactivos en forma de otras sales, tales como sales
20 de magnesio, zinc o cadmio.

La elección del catión M dependerá también, en parte, del pH más apropiado para llevar a cabo la flotación. El valor óptimo del pH variará también dentro de ciertos límites para diferentes minerales, y dependerá también de la
25 naturaleza del componente o de los componentes que deban concentrarse por flotación. El valor óptimo del pH puede determinarse también con la ayuda de los sencillos métodos de laboratorio corrientes arriba mencionados.



Los agentes superficiactivos en cuestión, en forma de ácidos libres; constituyen ácidos considerablemente menos débiles que los ácidos grasos superiores, tales como el ácido oléico, y que los ácidos de colofonia, tales como el ácido de aceite de resina. Sus constantes de disociación son del mismo orden de magnitud que las del ácido láctico. Ello significa que todavía proporcionan los aniones deseados en cantidad suficiente a valores pH muy inferiores a los valores en que lo hacen los ácidos tales como el ácido oléico, pudiéndose por tanto emplear en una gama de valores pH más amplia.

En el siguiente ejemplo, en el que se describen ensayos de laboratorio comparativos de flotación de fluorita (CaF_2), se demostrará la superioridad de los compuestos en cuestión con respecto a agentes colectores convencionales, tales como el ácido oléico.

Los ensayos se efectuaron mediante el conocido tubo de Hallimond, el cual consiste en un tubo que contiene dos tubos laterales de configuración esencialmente cónica, uno de los cuales contiene en su extremo inferior un elemento de vidrio poroso, a través del cual puede introducirse aire en forma de burbujas. Durante el empleo del aparato, los tubos laterales se hallan en posición esencialmente vertical. En el tubo dotado del dispositivo de burbujeo de aire se introduce una porción de peso determinado del mineral molido, se llena con agua el tubo dotado de los tubos laterales y se adiciona el agente colector que deba experimentarse en una cantidad de peso determinado. Después

se conecta el dispositivo de burbujeo a una fuente de aire y se introduce aire en forma de burbujas a través de la mezcla, a una velocidad constante, durante un cierto tiempo predeterminado. El material separado por flotación cae al interior del segundo tubo lateral, y después se extrae el agua con el material separado por flotación de este segundo tubo lateral y se pesa la cantidad de materia mineral así recuperada. Mediante variación de la cantidad de agente colector añadido puede determinarse fácilmente la cantidad mínima del mismo que se requiera para obtener un cierto porcentaje de flotación.

Estos ensayos se efectuaron con fluorita técnicamente pura, molida a un tamaño de partículas del orden de 100-200 micras. En cada ensayo se emplearon 250 mg de esta fluorita, a la cual se añadieron aproximadamente 90 ml de agua. Luego se añadió la cantidad deseada de agente colector, ajustándose después el volumen a 100 ml mediante una cantidad adicional de agua, la cual contenía, en caso necesario, la cantidad de NaOH ó de HCl requerida para alcanzar el pH deseado.

A continuación se sometió la mezcla durante 15 minutos a intensa agitación. Luego se hizo burbujear aire durante 15 segundos a través de la mezcla y después se midió el porcentaje de fluorita separada por flotación.

25 EJEMPLO 1

Los ensayos se efectuaron mediante agua de grifo con una dureza alemana de aproximadamente 29° (es decir 290 mg de compuestos causantes de la dureza, calculados como CaO,



por litro de agua). Como agentes colectores se emplearon oleato sódico y el compuesto $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2CH_2COONa$. Se hace constar aquí que para estos ensayos de laboratorio se eligieron los compuestos superficiactivos puros, pero
5 que los mismos principios son también válidos para los productos arriba mencionados de calidad comercial. Los ensayos se efectuaron con diferentes valores pH.

a) pH 11,5

El oleato proporcionó únicamente un 20 % de flotación
10 de la fluorita, utilizado en una cantidad de 40 mg/l, y un 60 % de flotación en una cantidad de 80 mg/l. El compuesto laurílico dió lugar a un 65 % de flotación, empleado en una cantidad de 40 mg/l, de manera que se comportó doblemente bien que el oleato.

15 b) pH 8,6

El oleato produjo aproximadamente un 50 % de flotación en una cantidad de aproximadamente 40 mg/l (lo cual es mejor que con el pH 11,5, pero todavía inferior al comportamiento del compuesto laurílico con el pH de 11,5). El
20 compuesto laurílico dió lugar a un 100 % de flotación en una dosis de 20 mg/l.

c) pH 7,2 (el pH natural del agua de grifo disponible)

El oleato produjo aproximadamente un 80 % de flotación en una cantidad de 60 mg/l. El compuesto laurílico
25 dió lugar a un 100 % de flotación en una dosis de únicamente 10 mg/l.

d) pH 6

El oleato produjo ahora sólo aproximadamente un



60 % de flotación. Este porcentaje se alcanzó a una dosis de aproximadamente 15 mg/l, y permaneció esencialmente inalterado al aumentarse la dosis a 40 ó 60 mg/l.

El compuesto laurílico dió ya lugar a aproximadamente un 85 % de flotación en una dosis de 5 mg/l; con 10 mg/l se alcanzó el 100 % de flotación.

e) pH 4,5

El oleato (que a este pH está presente en su mayor parte en forma de ácido oléico libre) dió lugar a aproximadamente un 25 % de flotación con una dosis de 10 mg/l. El porcentaje de flotación permaneció esencialmente constante (es decir entre 20 y 30 %) al aumentarse la dosis a 20 mg/l, 40 mg/l y 60 mg/l, respectivamente.

Con el compuesto laurílico se logró un 100 % de flotación ya a una dosis de únicamente 5 mg/l.

Los ensayos arriba citados demuestran claramente la excelente eficacia de los compuestos en cuestión como agentes colectores.

Naturalmente, un agente colector no solamente debe ser eficaz, sino también selectivo, es decir debe ser capaz de separar por flotación preferentemente un componente de un mineral, de manera que una gran cantidad de este componente quedese separada por flotación, mientras que los demás componentes permanezcan esencialmente sin separar. Es evidente que los agentes colectores de máxima eficacia no poseerán siempre una selectividad óptima. Sin embargo, variando adecuadamente los significados de X y R, x y n, y eligiendo un valor pH óptimo, puede obtenerse con los

29 JUN 1972

compuestos en cuestión el óptimo efecto de flotación deseado. Para cada tipo de mineral puede además variar este efecto óptimo deseado en dependencia de la composición exacta de cada mineral, así como de las instalaciones disponibles para transformar el concentrado de flotación y/o el residuo de flotación. Así pues, en determinadas circunstancias puede resultar deseable separar por flotación el componente de mineral deseado con una elevada eficacia, pero con una selectividad moderada, mientras que en otros casos puede resultar preferible efectuar una flotación de alta selectividad, sacrificando cierta eficacia. En muchos casos pueden realizarse dos o más etapas de flotación, mediante el empleo de diversos compuestos $RX-(C_xH_{2x}O)_n(CH_2)_pCOOM$ y/o mediante variación del valor pH.

Así por ejemplo, puede ser deseable llevar a cabo una primera etapa de flotación de alta eficacia, en la que dos o más componentes deseados resulten separados de los materiales de ganga, después de lo cual se separarán entre sí, en una o varias etapas subsiguientes de flotación, con otro agente según la presente invención y/o a un valor pH diferente, los componentes separados en la primera flotación. Para todas estas posibilidades pueden establecerse el agente y las condiciones óptimas mediante sencillos ensayos.

La flotación de fluorita a partir de mezclas que la contengan juntamente con otros componentes minerales, se ha estudiado detenidamente, y particularmente se ha llevado

a cabo un estudio de la flotación de mezclas de fluorita y calcita. Esta investigación se ha traducido en los siguientes resultados:

5 a) La selectividad aumenta a medida que disminuye el pH; el valor pH mínimo que deba utilizarse es aproximadamente 6, ya que a valores pH inferiores la calcita tiende a descomponerse;

10 b) la selectividad disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono en el residuo hidrófugo R. Sin embargo, un límite inferior práctico del número de átomos de carbono en R es aproximadamente 8, ya que la eficacia tiende a disminuir a medida que aumenta el número de átomos de carbono en R;

15 c) la selectividad aumenta a medida que aumentan los valores de n , mientras que la eficacia disminuye a medida que aumentan dichos valores de n .

Según resultará evidente de lo antedicho, el compuesto laurílico empleado en el ejemplo 1 presenta una elevada eficacia de flotación pero no es particularmente selectivo.

20 Barita y cuarzo suelen también presentarse a menudo con fluorita. Debido a que la naturaleza de estos materiales difiere mucho más de la naturaleza de la fluorita que en el caso de la calcita, la separación de fluorita de estos materiales por flotación es más fácil, según resultará evidente de los siguientes ejemplos.

25 Los ensayos de los ejemplos 2, 3 y 4 que se describen a continuación se efectuaron en un tubo Hallimond ligera-



mente modificado, en el cual se puede emplear un mayor contenido de minerales sólidos, estando dotado el mismo de un agitador magnético.

En cada ensayo se introdujeron primero 3 g de la mezcla mineral en el tubo provisto del dispositivo generador de burbujas de aire, después de lo cual se añadieron 350 g de una solución de agente colector en agua de 29° de dureza alemana, y la flotación se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo 1. La mezcla mineral se había molido cada vez a un tamaño de partículas del orden de 100-200 micras.

Debe tenerse en cuenta que los ensayos realizados en tubos Hallimond se traducen en realidad en una imagen excesivamente pesimista del proceso de flotación, debido a que las partículas que resultan sólo apenas separadas por flotación - y que por tanto pertenecerán generalmente al mineral que no se desea separar por flotación - volverán a descender rápidamente y luego a caer al interior del segundo tubo, en el cual se acumula el material separado por flotación, mientras que en una célula de flotación, del tipo empleado en la práctica, estas partículas retornarán a la pulpa, no siendo por tanto contadas como separadas por flotación.

EJEMPLO 2

Mezclas de 1,5 g de fluorita técnicamente pura con 1,5 g de calcita técnicamente pura se sometieron a flotación de acuerdo con el proceso general arriba descrito. El material separado por flotación se secó y pesó y luego

se trató con ácido clorhídrico, a fin de disolver la calcita. La parte sólida restante se secó y se pesó. De esta manera se obtuvieron la cantidad total de material separado por flotación y los porcentajes en peso de fluorita separada por flotación (F) y de calcita separada por flotación (C), ilustrando por tanto estos ensayos tanto la eficacia de flotación como también la selectividad de flotación.

10 a) Ensayos con $C_{10}H_{21}O-(C_2H_4O)_{5,5}CH_2COOH$ (y su sal sódica, respectivamente) como agente colector.

Serie 1: pH 6,0

Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
5	0,22	10/5
10	0,31	15/6
15 20	1,38	78/14
40	1,71	90/24
60	2,03	90/45
100	2,76	92/92

20 Según puede apreciarse de los resultados precedentes, la selectividad alcanza un valor óptimo con una cantidad de 20-40 mg/l de este agente colector. A mayores concentraciones, la eficacia para la flotación de calcita aumenta excesivamente.

Serie 2: pH 7,3



	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
	20	0,34	7/16
	40	1,07	46/25
	60	1,67	81/30
5	100	2,70	90/90

Resulta evidente de estos datos que a este valor pH superior se requiere aproximadamente doble cantidad de agente colector para lograr más o menos el mismo resultado óptimo.

- 10 b) Ensayos con $C_{14}H_{29}O-(C_2H_4O)_6CH_2COOH$ (y su sal sódica, respectivamente) como agente colector (el valor 6 en la fórmula es un valor promedio).

Serie 1: pH 6,0

	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
15	1	1,02	54/14
	2,5	2,60	90/83

Aparentemente, el valor óptimo en este caso se halla en un punto alrededor de 1,5 mg/l.

Serie 2: pH 8,0

	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
20	1	0,07	1,4/3
	2,5	0,27	10/8
	5	2,07	87/51
	10	2,78	92,5/92,5

Con este valor pH superior se obtienen resultados aceptables, pero mediante concentraciones de agente colector considerablemente superiores.

c) Ensayos con $C_{14}H_{29}O-(C_2H_4O)_{10}CH_2COOH$ (o su sal sódica) (el valor 10 en la fórmula es un valor promedio).

Serie 1: pH 6,0

	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
	1	0,34	19/4
	5	1,59	80/26
10	10	2,43	81/81

El valor óptimo en este caso se halla alrededor de 5 mg/l; compárese con la Serie 1 del apartado b).

Serie 2: pH 8,0

	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
15	2,5	0,19	6/7
	5	1,85	71/52
	10	2,28	83/69

Debido a una combinación de un pH relativamente elevado y de un R relativamente elevado, los resultados de esta serie son claramente inferiores a todas las series precedentes.

d) Ensayos con $RO-(C_2H_4O)_nCH_2COOH$ (o su sal sódica), consistiendo R en el residuo de un alcohol laurílico comercial (aproximadamente 70 % C_{12} y aproximadamente 30 % C_{14}) y siendo el valor promedio de n igual a 10.

29 JUL 1972

Serie 1: pH 6,0

	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
	5	0,87	55/3
	10	1,59	92/14
5	20	2,63	94/81

Serie 2: pH 7,3

	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
	5	0,10	2/5
	10	1,34	72,5/17
10	20	1,53	88/14
	40	2,36	83/74

Serie 3: pH 9,5

	Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
	10	0,10	2/5
15	20	0,24	10/6
	40	1,38	62/30
	60	1,71	78/36

Mediante este agente colector se obtienen resultados muy buenos, comparables a los del apartado a).

20 e) Ensayos comparativos con oleato sódico, el cual es un agente colector comúnmente empleado para fluorita-calcita.

Los ensayos con oleato sódico se llevaron a cabo a un pH 7,2.

Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso C de flotación.
5	0,60	26/14
10	0,78	30/22
20	1,04	36/33
5 40	2,00	64/69
60	2,00	64/49
100	2,52	83/85

Según puede apreciarse de estos resultados, apenas se obtuvo selectividad alguna.

10 EJEMPLO 3

Los ensayos se llevaron a cabo al igual que en el ejemplo 2, pero esta vez con mezclas de 1,5 g de barita técnicamente pura (B) con 1,5 g de fluorita técnicamente pura (F). Se utilizó el mismo agente colector que en el apartado a) del ejemplo 2, a un pH de 7,3. La composición del concentrado de flotación se determinó por análisis espectroscópico.

Concentración del agente colector, mg/l	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso B de flotación.
20	0,11	7/0
20 40	0,78	46/6
100	1,55	90/13

EJEMPLO 4

Los ensayos se llevaron a cabo también de igual forma que en los ejemplos 2 y 3, pero esta vez con mezclas de 1,5 g de cuarzo técnicamente puro (Q) con 1,5 g de fluorita



técnicamente pura (F). La composición del concentrado de flotación se determinó espectroscópicamente. El pH era de 7,3. Esta vez se mantuvo constante la concentración del agente colector al valor de 40 mg/l, pero se varió el agente colector. Se emplearon compuestos de fórmula (laurilo comercial)-O-(C₂H₄O)_nCH₂COOH, siendo el residuo de laurilo comercial el mismo que en el apartado d) del ejemplo 2, y variándose el valor de n. Se obtuvieron los siguientes resultados:

10	Valor promedio de <u>n</u>	Materiales separados por flotación, g	% en peso F de flotación/ % en peso Q de flotación.
	1	2,60	90/83
	2,5	2,78	92/93
	4,5	2,20	90/57
	7	1,34	85/4

15 De los resultados precedentes se desprende claramente el aumento de la selectividad a medida que aumenta el valor de n.

EJEMPLO 5

En este ejemplo se empleó una célula de flotación de carga discontinua, de tamaño de laboratorio. El material de partida era una mezcla de 146,4 g de fluorita (F), 61 g de calcita (C), y 36,6 g de cuarzo (Q), todos ellos técnicamente puros. Aunque esta mezcla se había hecho en el laboratorio, la composición de la misma corresponde aproximadamente a minerales que se encuentran en la naturaleza. Además, la célula contenía 900 ml de agua y 45 mg (50 mg/l)

29 JUN 1972

del agente colector decyl-0-(C₂H₄O)_{5,5}CH₂COOH. El pH era igual a 6.

Deberá tenerse en cuenta que en una célula de flotación, en la que la proporción en peso entre los minerales
5 que deban separarse por flotación y el agua es mucho mayor que en un dispositivo del tipo de un tubo Hallimond, el contenido de agente colector deberá ser naturalmente también mayor.

Sin embargo, también es preciso tener en cuenta que
10 en la práctica (en la que suele aplicarse oleato como agente colector) suelen añadirse otros agentes adicionales, tales como agentes tensioactivos y a veces agentes espumantes, siendo la función del agente tensioactivo reducir la cantidad de constituyente no deseado que resulta separado
15 por flotación. En el presente ensayo no se empleó aditivo adicional alguno de este tipo. El agente colector según la invención ejerce una acción espumante, pero normalmente ésta se considera insuficiente para fines de flotación, por lo que este ensayo se llevó a cabo en condiciones des-
20 favorables.

La mezcla se dejó reposar durante 15 minutos y luego se efectuó la flotación durante 4 minutos.

El material separado por flotación se analizó espectroscópicamente. La cantidad de material separado por flota-
25 ción (concentrado) fue de 119,56 g, resultando del análisis un 95,9 % de fluorita, un 3,6 % de calcita, y un 0,5 % de cuarzo. Ello significa que el material obtenido mediante esta sencilla técnica de flotación, sin empleo de agente

29 JUL 1972

espumante separado alguno y sin empleo de agentes tensioactivos ni agentes activadores, es una fluorita de una pureza tal que se aproxima a las especificaciones de grado ácido.

5 EJEMPLO 6

En los siguientes ensayos se demuestra que los agentes colectores según la invención pueden emplearse en agua de cualquier grado de dureza, debido al hecho de que sus sales de calcio y de magnesio (así como las sales de varios otros metales multivalentes) son solubles en agua. Los ensayos A, B, C y D se efectuaron en el tubo Hallimond, y el ensayo E en la célula de carga discontinua del ejemplo 5. Estos ensayos quedan resumidos en la siguiente tabla. En esta tabla, la dureza del agua se ha indicado en 15 grados de dureza alemana (°GH). Los minerales empleados fueron fluorita (F) y calcita (C). Los agentes colectores empleados fueron los siguientes:

- I : $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{5,5}CH_2COOH$
- II : $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{1,0}CH_2COOH$
- 20 III : $C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_{2,0}CH_2COOH$

Estos compuestos se añadieron en forma de ácidos libres.

Ensayo	Mineral	Dureza del agua	Agente colector	Concentración agente colector mg/l	pH	% de flotación
A	F	5°GH	I	20	3	100
B	F	30°GH	I	20	3	100
25 C	F		II	40	11,6 (con NaOH)	5

29 JUL 1972

Ensayo	Mineral	Dureza del agua	Agente colector	Concentración agente colector mg/l	pH	% de flotación
D	F		II	40	11,6 (con CaO)	100
E	30%F+55%C 1)	84°GH	III	30	6,5	90F/7C

5 1) Muestra de mineral de South Pennine (Gran Bretaña) del cual se habían extraído ya los sulfuros mediante un tratamiento previo de flotación. El 15 % restante de esta muestra era principalmente ganga.

10 Los ensayos precedentes demuestran que mediante el empleo de los agentes colectores según la invención, la presencia de cantidades excesivas de compuestos de calcio puede incluso constituir una ventaja, en marcado contraste con el oleato convencional.

EJEMPLO 7

15 Varios ensayos se efectuaron en un tubo Hallimond mediante el empleo de varios minerales y varios agentes colectores de la fórmula $RX-(C_xH_{2x}O)_n(CH_2)_pCOOM$. Los agentes colectores se añadieron siempre ya sea en forma de ácidos libres o en forma de sales sódicas, según resulta
20 evidente de los valores pH de la siguiente tabla, excepción hecha del último ensayo, en el que el pH deseado se ajustó con CaO. En todos los ensayos, los minerales presentaban tamaños de partículas del orden de 100-200 micras.

EO significa oxietileno; PO significa oxipropileno.

29 JUL 1972

Ensayo	Agente Colector	RX-(C _x H _{2x} O) _n (CH ₂) _p COOM	R	X	(C _x H _{2x} O) _n	P
	a	octilo		O	EO _{3,0}	1
	b	estearilo		O	EO _{6,0}	1
5	c	oleilo		O	EO _{14,0}	1
	d	C ₁₂ + C ₁₃ alcoholes; 25 % cadenas ramifi- cadas (producto comercial)		O	EO _{8,0}	1
	e	nonilfenilo		O	EO _{4,0}	1
	f	nonilfenilo		O	EO _{4,0}	1
10	g	tert.-dodecilo		S	EO _{5,0}	1
	h	decilo		O	PO _{2,0} EO _{3,0}	1
	i	decilo		O	PO _{2,0} EO _{3,0}	1
	j	decilo		O	PO _{2,0} EO _{3,0}	1
	k	laurilo		O	nada	1
15	l	70 % laurilo + 30 % miristilo (mezcla comercial)		O	EO _{16,0}	1
	m	laurilo		O	EO _{4,5}	2
	n	laurilo		O	EO _{4,5}	2
	o	decilo		O	EO _{5,5}	1
20	p	70 % laurilo + 30 % miristilo		O	EO _{10,0}	1
	q	70 % laurilo + 30 % miristilo		O	EO _{10,0}	1
	r	70 % laurilo + 30 % miristilo		O	EO _{2,5}	1
	s	decilo		O	EO _{5,5}	1

28 JUL 1972

Ensayo Agente Colector $RX-(C_xH_{2x}O)_n(CH_2)_pCOOM$

	R	X	$(C_xH_{2x}O)_n$	P
	t	decilo	O EO _{5,5}	1
	u	decilo	O EO _{5,5}	1
5	v	decilo	O EO _{5,5}	1
	w	decilo	O EO _{5,5}	1
	x	decilo	O EO _{5,5}	1
	y	miristilo	O EO _{4,0}	1
	z	miristilo	O EO _{4,0}	1
10	aa	miristilo	O EO _{4,0}	1
	bb	miristilo	O EO _{4,0}	1
	cc	70 % dodecilo + 30 % miristilo	O EO _{2,5}	1
	dd	nonilfenilo	O EO _{4,0}	1
	ee	miristilo	O EO _{4,0}	1
15	ff	miristilo	O EO _{4,0}	1
	gg	70 % laurilo + 30 % miristilo	O EO _{2,5}	1
	hh	70 % laurilo + 30 % miristilo	O EO _{2,5}	1

20	Ensayo	Concentración mg/l	pH	Mineral	% de flo- tación
	a	100	6	fluorita/calcita	60/15
	b	40	9,5	fluorita	67
	c	40	9,5	fluorita/calcita	30/5
	d	10	7,3	fluorita/calcita	100/60
25	e	40	4,5	esquelita	100
	f	40	6	esquelita	80



	Ensayo	Concentración mg/l	pH	Mineral	% de flo- tación
	g	10	7,3	fluorita	90
	h	100	7,3	barita	55
	i	100	7,3	esquelita	60
5	j	20	7,3	fluorita/calcita	85/60
	k	20	3	fluorita	100
	l	40	6	fluorita/calcita	90/17
	m	20	7,3	barita	100
	n	20	7,3	esquelita	90
10	o	100	7,3	dolomita	55
	p	40	7,3	dolomita	85
	q	20	4,5	barita	78
	r	40	4,5	magnesita	65
	s	60	5	apatita	50
15	t	100	6	yeso	60
	u	30	7,3	esfalerita	90
	v	30	8,5	galenita	60
	w	30	7,3	calcopirita	100
	x	30	4,5	pirita	82
20	y	50	7,3	hematita	70
	z	40	9,2	ilmenita	100
	aa	50	7,5	crisocola	15
	bb	20	6	malaquita	50
	cc	40	7,3	cuarzo	90
25	dd	100	6,0	cuarzo	0
	ee	10	4,5	berilo	95
	ff	40	6	espodumeno	79

Ensayo	Concentración mg/l	pH	Mineral	% de flo- tación
gg	50	8,5	feldespato potásico	69
hh	50	11,6	feldespato potásico (con CaO)	100

EJEMPLO 8

5 Un ensayo de flotación se efectuó en una célula de carga discontinua igual a la descrita en el ejemplo 5. El mineral era una muestra de una fluorita alemana conteniendo 55 % de fluorita y 30 % de calcita. El agente colector era decil-O-EO_{5,5}CH₂COOH, el cual se utilizó en una con-

10 centración de 40 mg/l. El pH era de 6. El resultado de este ensayo consistió en que se separaron por flotación 80 % de la fluorita y solamente 30 % de la calcita.

EJEMPLO 9

Se efectuaron ensayos con una muestra de mineral

15 extraída del residuo del tratamiento de PbS de un mineral de Northern Pennine (Gran Bretaña). La composición aproximada de este mineral era: 70 % de fluorita; 23 % de silicatos; 4 % de calcita. Después de algunos ensayos a pequeña escala a fin de determinar la cantidad conveniente del

20 agente colector elegido, se efectuó el siguiente ensayo:
 Aparato: célula de carga discontinua del tipo de impulsor (aproximadamente 1 litro).
 Alimentación: 244 g de residuo de PbS.
 Agente colector: 125 g/tonelada métrica de miristilo-

25 O-EO_{2,0}CH₂COOH, preparado de una mezcla de miristilo-O-(EO)_{2,0}H, elaborada mediante empleo de un ácido de Lewis



descrita en las Solicitudes de Patentes Nos. 36042/1971 y 60755/1971, depositadas en Inglaterra en 30 de Julio de 1971 y en 30 de Diciembre de 1971, respectivamente, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones.

1^a.- Procedimiento de flotación para concentrar componentes valiosos de minerales, caracterizado porque como agente colector se utiliza un producto de la fórmula $RX-(C_xH_{2x}O)_n(CH_2)_p-COOM$, en la que X se selecciona del grupo que comprende oxígeno y azufre, R se selecciona del grupo que comprende residuos hidrocarburos alifáticos de 6-22 átomos de carbono y residuos alquilarilos con 4-18 átomos de carbono en la parte de alquilo, x es un número entero con el valor de 2 ó 3, n es un número con un valor medio de 0-20, p es un número entero con el valor de 1 ó 2, y M es hidrógeno o un catión.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el componente que debe someterse a la flotación es un mineral de tipo salino.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el componente que debe someterse a la flotación es un mineral de tipo sulfídico.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el componente que debe someterse a la flotación es un mineral de tipo oxídico.

29 JUL 1972

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el componente que debe someterse a la flotación es un mineral de tipo silicato.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque X es oxígeno, x es 2 y p es 1.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la flotación se efectúa en presencia de un elevado contenido de iones de calcio.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el mineral destinado a ser tratado contiene CaF₂, conjuntamente con CaCO₃ y SiO₂.

9^a.- PROCEDIMIENTO DE FLOTACION PARA CONCENTRAR COMPONENTES VALIOSOS DE MINERALES, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de treinta hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 29 de Julio de 1972.

CHEM-Y, FABRIEK VAN
CHEMISCHE PRODUCTEN N.V.
P.P.