

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	46 3382	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	19.10.1977		

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				estadounidense
	734.164		20.10.1976		

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C22B		

54	TITULO DE LA INVENCION
	UN METODO PARA BENEFICIAR UN CONCENTRADO DE ESPATO FLUOR, QUE CONTIENE APATITA COMO MINERAL DE GANGA.

71	SOLICITANTE (S)
	INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL CORPORATION.
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	IMC Plaza, Libertyville, Illinois - Estados Unidos.
72	INVENTOR (ES)
	Ernest R. Ground, de nacionalidad estadounidense.
73	TITULAR (ES)
	El mismo solicitante.
74	REPRESENTANTE
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UNE A-4 MOD. 3108

20 JUN 1978

1           Esta invención se refiere a un método para beneficiar  
un concentrado de espato flúor. Más especialmente, esta in-  
vención se refiere a un método para beneficiar un concentra-  
do de espato flúor que contiene apatita como mineral de la  
5           ganga, por un proceso de flotación de espuma.

          El mineral de espato flúor comúnmente contiene fluori-  
ta ( $\text{CaF}_2$ ), sílice, calcita, minerales arcillosos y, en cier-  
tos casos, apreciables cantidades del mineral apatita  
10           ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$ ). En la producción de calidades comerciales  
de mineral, tales como el espato flúor de calidad ácido, es  
necesario concentrar el espato flúor y separar cantidades  
sustanciales de los materiales de ganga. Por ejemplo, las es-  
pecificaciones actuales para el espato flúor calidad ácido  
15           requieren alrededor de 97 % de  $\text{CaF}_2$  con menos de alrededor  
de 1,5 % de  $\text{SiO}_2$  y menos de alrededor de 0,2 % y algunas ve-  
ces incluso solamente 0,06 % de apatita, calculado como  
 $\text{P}_2\text{O}_5$ .

          Se emplean técnicas convencionales de concentración,  
como concentración por la acción de la gravedad y flotación  
20           para reducir a niveles aceptables los minerales comunes de  
la ganga. Debido a las similares características de flotación  
del espato flúor y la apatita, es difícil reducir el conteni-  
do en apatita de los concentrados de espato flúor a un nivel  
tolerable. Marsh, G.B., patente estadounidense 3.928.019,  
25           ha descrito un método para reducir la apatita en la flotación  
de un concentrado de espato flúor utilizando, como depresor,  
un reactivo obtenido mezclando una solución que contiene ca-  
tiones metálicos polivalentes complejados con un silicato me-  
tálico alcalino para formar un hidrosol. Marsh indica que su  
30           método es útil para reducir el contenido en apatita a una con-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

centración de alrededor del 1,0 % en peso, calculado como  $P_2O_5$  (2,3 % en peso de  $Ca_5F(PO_4)_3$ ).

Un objeto de esta invención es proporcionar un método para beneficiar un concentrado de espato flúor. Otro objeto es proporcionar un método para beneficiar un concentrado de espato flúor, que contiene apatita como mineral ganga, mediante un procedimiento de flotación de espuma para obtener espato flúor de calidad ácido. Otros objetos y ventajas resultarán evidentes a los expertos en este campo mediante la descripción que sigue.

De acuerdo con esta invención, se describe un método para beneficiar un concentrado de espato flúor, que contiene apatita como mineral ganga, que consiste en concentrar más el espato flúor mediante un proceso de flotación de espuma utilizando un circuito de flotación ácido, la mejora que consiste en:

agregar un reactivo catiónico colector de apatita al circuito de flotación para recoger y flotar prácticamente la totalidad de la apatita;

agregar una fuente de iones fluoruro al circuito de flotación para deprimir el espato flúor;

separar la apatita por flotación y

recuperar el espato flúor de la corriente del fondo.

El método de esta invención se emplea ventajosamente para mejorar un concentrado de espato flúor que ha sido previamente tratado para separar la totalidad o la mayor parte de los constituyentes comunes de la ganga pero que todavía contiene cantidades inaceptables de apatita. Estos métodos de tratamiento son conocidos en general y habitualmente comprenden la molienda y clasificación del mineral, la concen-

1 tración del espato flúor en el mineral desmenuzado por con-  
centración por la acción de la gravedad y una nueva concen-  
tración mediante una o más etapas de flotación. Estas etapas  
5 de flotación frecuentemente implican el uso de reactivos de  
flotación aniónicos tales como los ácidos grasos o compuestos  
petroquímicos como reactivos de flotación. Cuando el concen-  
trado ha de ser sometido al método de esta invención, sin  
embargo, se prefiere que las etapas de concentración previas  
10 no utilicen ninguno de los reactivos que formen un recubri-  
miento sobre las partículas de mineral que sea impermeable a  
un reactivo catiónico o a los iones fluoruro. En este espec-  
to, se ha encontrado que el uso de productos del petróleo,  
como queroseno, está contraindicado y sólo deben emplearse  
ácidos grasos sustancialmente insaturados.

15 Por razones similares, deben evitarse las temperaturas  
de acondicionamiento elevadas, es decir, superiores a unos  
75°C. Se ha demostrado que estas condiciones producen un re-  
cubrimiento superficial insoluble sobre las partículas de  
mineral, que es perjudicial para la práctica de este método.

20 Si las partículas de concentrado de mineral llevan es-  
te recubrimiento perjudicial, puede incluirse una etapa de  
lavado. El término "lavado" en el sentido utilizado en la  
transformación de minerales en mojado significa agitación de  
25 los sólidos en forma de suspensión, empleando generalmente un  
contenido en sólidos de alrededor del 45 al 75 %. El líquido  
lavador puede ser agua o preferiblemente puede contener un  
agente seleccionado para favorecer la eliminación de los pro-  
ductos químicos de transformación anteriormente utilizados.  
30 La forma de realizar la etapa de lavado y de seleccionar los  
agentes lavadores es conocida en general por los expertos en

1 este campo. En este método, puede emplearse ventajosamente para limpiar el concentrado de mineral una solución lavadora ácida, por ejemplo conteniendo un ácido mineral como ácido sulfúrico o clorhídrico.

5 Al poner en práctica el método de esta invención, es preferible acondicionar primero el concentrado con iones fluoruro en una solución ácida. Este acondicionamiento puede consistir en tratar el mineral con iones fluoruro a un pH de 2,8 a 3,1 aproximadamente, durante unos 4-5 minutos como mínimo. Puede utilizarse para controlar el pH cualquier ácido mineral adecuado, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, etc. El ácido fluorhídrico puede emplearse ventajosamente tanto como fuente de iones fluoruro como para reducir el pH. Después de este acondicionamiento, el mineral se somete a la flotación con espuma empleando cualquiera de los equipos de flotación habituales conocidos. Resultará evidente que puede emplearse para la flotación una batería de unidades en paralelo o en serie. El número de fases de flotación a la que se somete el mineral, el tiempo de retención en cada célula, la temperatura de la pulpa y otras condiciones dependen de las características del mineral y de la pureza deseada del concentrado. La determinación de estos parámetros está al alcance de cualquier experto en el campo del procesado de minerales mojados.

25 El concentrado se activa empleando cualquier procedimiento adecuado de activación y cualquier agente de flotación catiónico o de ion positivo colector de la apatita. Muchos de estos procedimientos y reactivos de activación son conocidos en este campo. El reactivo catiónico se selecciona y utiliza en cantidad suficiente para recoger y hacer flotar

30

1 prácticamente la totalidad de la apatita presente en la pul-  
pa. Los reactivos catiónicos adecuados incluyen las aminas  
alifáticas superiores y sus sales con ácidos solubles en  
agua; los ésteres de aminoalcoholes con ácidos grasos de ele-  
5 vado peso molecular y sus sales con ácidos solubles en agua;  
las isoureas O-sustituídas con alquilo superior y sus sales  
con ácidos solubles en agua; las bases de amonió cuaternario  
alifático superior y sus sales con ácidos solubles en agua;  
el producto de reacción de polialquilenpoliaminas con ácidos  
10 grasos o con triglicéridos de ácidos grasos; las sales de  
alquil(superior)piridínio con ácidos solubles en agua; las  
sales de alquil(superior)quinolinio con ácidos solubles en  
agua y similares.

15 Los reactivos catiónicos preferidos son las aminas  
alifáticas superiores, es decir, las que contienen alrede-  
dor de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alrededor  
de 8 a 18 átomos de carbono. Estas aminas se emplean venta-  
josamente a una concentración del orden de 0,05 a 1,0 li-  
bras (22,7 a 454 g), preferiblemente alrededor de 0,1 a 0,5  
20 libras (45,4 a 227 g) por tonelada de concentrado acabado.

Los iones fluoruro se emplean a una concentración su-  
ficiente para deprimir al espato flúor y provocar la flota-  
ción de la apatita. Puede utilizarse cualquier fuente adecua-  
da de iones fluoruro. Por ejemplo, puede utilizarse el ácido  
25 fluorhídrico o los fluoruros solubles en agua. Puede emplear-  
se ventajosamente el ácido fluorhídrico como fuente de iones  
fluoruro y para mantener un pH bajo; sin embargo, la fuente  
económicamente preferida de iones fluoruro pueden ser sus sa-  
les, tales como fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro  
30 amónico, bifluoruro amónico, etc. Se emplean ventajosamente

1 unas concentraciones de ion fluoruro del orden de 1 a 7 li-  
bras (454 a 3175 g), preferiblemente alrededor de 3,5 a 5  
5 libras (1588 a 2268 g) de flúor por tonelada de concentrado  
de espato flúor. Las concentraciones de fluoruro inferiores  
a 1 libra (454 g) por tonelada de concentrado de espato flúor  
son generalmente insuficientes para deprimir cantidades sus-  
tanciales de espato flúor y las concentraciones superiores  
a unas 7 libras (3175 g) por tonelada son habitualmente anti-  
económicas.

10 El pH del circuito de flotación se mantiene dentro de  
un intervalo de 2 a 5 aproximadamente, preferiblemente alre-  
dedor de 3 a 4. El pH puede ser controlado mediante la adición  
de ácido fluorhídrico o, en el caso de que se utilicen fluo-  
15 ruros solubles en agua como fuente de iones fluoruro, el pH  
puede ser controlado con un ácido mineral adecuado como los  
descritos anteriormente.

20 La flotación es eficaz para separar, como concentrado  
de rebose, una cantidad sustancial de la apatita. El concen-  
trado de espato flúor sustancialmente exento de apatita se  
recupera así en la corriente del fondo.

Por lo tanto, el método satisface los objetivos y las  
ventajas antes indicados, al proporcionar un espato flúor de  
calidad ácido a baja concentración de apatita.

25 La invención es ilustrada además mediante los siguien-  
tes ejemplos, que no se pretende que sean limitativos.

EJEMPLO 1

30 En una célula de flotación de laboratorio normal  
(célula Denver tipo Sub A) se introducen 325 g de una muestra  
combinada de mineral de espato flúor que ha sido previamente  
beneficiado mediante un proceso convencional de flotación

1 con ácido graso. El concentrado se acondiciona en ácido  
fluorhídrico a un pH de 3 a 4 aproximadamente, durante unos  
4 minutos. Después se agrega a la célula de flotación una  
5 mezcla de aminas que comprende aminas alifáticas normales  
de 8 a 18 átomos de carbono. La pulpa se acondiciona con la  
amina durante unos 3 minutos, después de los cuales se rea-  
liza la primera flotación. Se toman para análisis muestras  
de las colas de flotación y del concentrado de la corriente  
del fondo. El procedimiento se repite para cuatro flotacio-  
10 nes. La Tabla I indica el proceso de flotación y de activa-  
ción empleado. La Tabla II contiene los resultados de los  
análisis de las colas de flotación y de los concentrados de  
la corriente del fondo. Los resultados indican que, después  
de cuatro flotaciones, se han expulsado del concentrado más  
15 del 90 % del  $P_2O_5$ , dejando en el mismo una concentración de  
 $P_2O_5$  del 0,06 %.

TABLA I

Temperatura de la pulpa: 25°C

	Tiem- po, mi- nutos	pH	Adición de HF	Adición de amina
20 Comienzo	0	7,60	1320 mg	
Acondicionamiento con ácido	1	-		
Acondicionamiento con ácido	2	3,10		
25 Acondicionamiento con ácido	3	3,50		
Acondicionamiento con ácido	4	3,80		
Acondicionamiento con amina	5	3,20	60 mg	50 mg
30 Acondicionamiento con amina	6	3,40		



TABLA II

	Peso, g	Porcentaje en peso	Porcentaje de $P_2O_5$	Porcentaje de $P_2O_5$ re-chañado	Porcentaje acumulativo de $P_2O_5$ re-chañado
Cabezas	325	100	0,46	100	
Primera flotación	6,0	1,85	4,17	16,65	16,65
Concentrado	319	98,15	0,39		
Segunda flotación	10,5	3,23	7,47	52,19	68,84
Concentrado	308,5	94,92	0,15		
Tercera flotación	20,0	6,15	1,06	14,11	82,95
Concentrado	288,5	88,77	0,09		
Cuarta flotación	55,5	17,08	0,21	7,75	90,70
Concentrado	233,0	71,69	0,06	9,30	

1

5

10

15

20

25

30

TABLA II

		<u>Peso, g</u>	<u>Porcentaje en peso</u>	<u>Por de</u>
1				
5	Cabezas	325	100	
	Primera flotación			
	Colas de flotación	6,0	1,85	
	Concentrado	319	98,15	
	Segunda flotación			
	Colas de flotación	10,5	3,23	
	Concentrado	308,5	94,92	
10	Tercera flotación			
	Colas de flotación	20,0	6,15	
	Concentrado	288,5	88,77	
	Cuarta flotación			
	Colas de flotación	55,5	17,08	
	Concentrado	233,0	71,69	

15

20

25

30

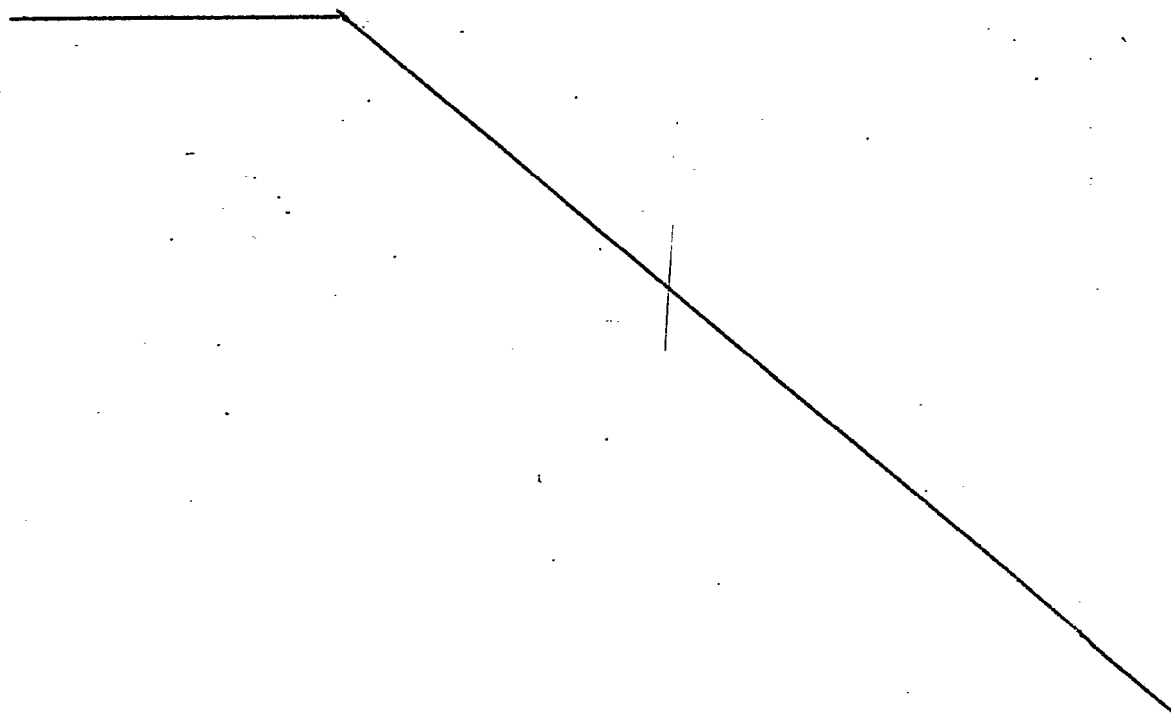


TABLA II

<u>Peso, g</u>	<u>Porcentaje en peso</u>	<u>Porcentaje de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>	<u>Porcentaje de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rechazado</u>	<u>Porcentaje acumulativo de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rechazado</u>
325	100	0,46	100	
6,0	1,85	4,17	16,65	16,65
319	98,15	0,39		
10,5	3,23	7,47	52,19	68,84
308,5	94,92	0,15		
20,0	6,15	1,06	14,11	82,95
288,5	88,77	0,09		
55,5	17,08	0,21	7,75	90,70
233,0	71,69	0,06	9,30	

EJEMPLO 2

Se repitió el experimento del Ejemplo 1 en todos los detalles esenciales, a excepción de que se utilizaron 972,5 g de concentrado y se utilizó el procedimiento de flotación y activación indicado en la Tabla III. Los resultados se encuentran en la Tabla IV, indicando que, al cabo de seis flotaciones, más del 92 % del  $P_2O_5$  había sido rechazado del concentrado, dejando una concentración de 0,06 % en este último.

TABLA III

Temperatura de la pulpa: 25°C

	Tiempo, min.	pH	Adición de HF	Adición de amina
	0	7,80		
	1	2,60	1800 mg	
	2	2,90		
	3	3,50		
	4	4,00		
	5	3,10	120 mg	50 mg
	6	3,30	60 mg	
	7	3,20	60 mg	
	8	3,40		
	9	3,80		
	10	3,25	60 mg	25 mg
	11	3,15	60 mg	
	12	3,20	60 mg	
	13	3,40		
	14	3,80		
	15	3,20	60 mg	25 mg
	16	3,60		
	17	3,00	60 mg	

TABLA III (continuación)

		Tiempo, min.	pH	Adición de HF	Adición de amina
1	Tercera flotación	18	3,45		
5	Tercera flotación	19	3,80		
	Acondicionamiento con amina	20	3,20	60 mg	25 mg
	Acondicionamiento con amina	21	3,55		
	Acondicionamiento con amina	22	3,20	60 mg	
	Cuarta flotación	23	3,35		
10	Cuarta flotación	24	3,60		
	Acondicionamiento con amina	25	3,20	60 mg	25 mg
	Acondicionamiento con amina	26	3,50		
	Acondicionamiento con amina	27	3,70		
	Quinta flotación	28	3,85		
15	Quinta flotación	29	4,00		
	Acondicionamiento con amina	30	3,20	60 mg	25 mg
	Acondicionamiento con amina	31	3,50		
	Acondicionamiento con amina	32	3,70		
	Sexta flotación	33	3,90		
20	Sexta flotación	34	4,10		
	Sexta flotación	35	4,20		
	Sexta flotación	36	4,45		
25					
30					

TABLA IV

	Peso, g	Porcentaje en peso de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Porcentaje de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rechazado	Porcentaje acumulativo de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rechazado
Cabezas	972,5	100	0,52	100
Primera flotación	15,0	1,54	2,67	7,89
Concentrado	957,5	98,46	0,49	
Segunda flotación	18,0	1,88	4,28	15,17
Concentrado	939,50	96,61	0,42	23,06
Tercera flotación	29,0	3,09	5,27	30,10
Concentrado	910,50	93,62	0,26	
Cuarta flotación	41,00	4,50	3,02	24,38
Concentrado	869,50	89,41	0,13	77,54
Quinta flotación	64,0	7,36	0,73	9,20
Concentrado	805,50	82,83	0,08	
Sexta flotación	158,5	19,68	0,18	5,62
Concentrado	647,0	66,52	0,06	7,64

1

5

10

15

20

25

30

TABLA IV

		<u>Peso, g</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
1			
5	Cabezas	972,5	100
	Primera flotación		
	Colas de flotación	15,0	1,54
	Concentrado	957,5	98,46
	Segunda flotación		
	Colas de flotación	18,0	1,88
	Concentrado	939,50	96,61
10	Tercera flotación		
	Colas de flotación	29,0	3,09
	Concentrado	910,50	93,62
	Cuarta flotación		
	Colas de flotación	41,00	4,50
	Concentrado	869,50	89,41
	Quinta flotación		
15	Colas de flotación	64,0	7,36
	Concentrado	805,50	82,83
	Sexta flotación		
	Colas de flotación	158,5	19,68
	Concentrado	647,0	66,52

20

25

30

TABLA IV

<u>Peso, g</u>	<u>Porcentaje en peso</u>	<u>Porcentaje de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>	<u>Porcentaje de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rechazado</u>	<u>Porcentaje acumulativo de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rechazado</u>
972,5	100	0,52	100	
15,0	1,54	2,67	7,89	7,89
957,5	98,46	0,49		
18,0	1,88	4,28	15,17	23,06
939,50	96,61	0,42		
29,0	3,09	5,27	30,10	53,16
910,50	93,62	0,26		
41,00	4,50	3,02	24,38	77,54
869,50	89,41	0,13		
64,0	7,36	0,73	9,20	86,74
805,50	82,83	0,08		
158,5	19,68	0,18	5,62	92,63
647,0	66,52	0,06	7,64	

EJEMPLO 3

1  
5  
Se repite el experimento del Ejemplo 1 con todos los detalles esenciales a excepción de que la mezcla de aminas se sustituye por oleato de 2-amino-1-propilo, se emplea fluoruro amónico como fuente de iones fluoruro y el pH se controla con ácido sulfúrico concentrado. El experimento debe ser eficaz para separar el  $P_2O_5$  contenido en el concentrado de espato flúor.

10  
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15  
20  
1. Un método para beneficiar un concentrado de espato flúor, que contiene apatita como mineral de ganga, que consiste en concentrar de nuevo el espato flúor, que ha sido previamente tratado para separar la totalidad o la mayor parte de los constituyentes comunes de la ganga, mediante un proceso de flotación con espuma que utiliza un circuito de flotación ácido, cuyo método se caracteriza por agregar un reactivo catiónico colector de apatita al circuito de flotación para recoger y hacer flotar prácticamente la totalidad de la apatita; agregar una fuente de iones fluoruro al circuito de flotación para deprimir el espato flúor; separar la apatita por flotación y recuperar el espato flúor de la corriente del fondo.

25  
30  
2. Un método según la Reivindicación 1, donde el reactivo catiónico está seleccionado entre aminas alifáticas superiores y sus sales con ácidos solubles en agua; ésteres de aminoalcoholes con ácidos grasos de elevado peso molecular y sus sales con ácidos solubles en agua; isoureas O-sustituídas con alquilo superior y sus sales con ácidos

1 solubles en agua; bases de amonio cuaternario alifático  
superior y sus sales con ácidos solubles en agua; produc-  
tos de reacción de polialquilenpoliaminas con ácidos grasos  
o con triglicéridos de ácidos grasos; alquil(superior)pi-  
5 ridinio y sus sales con ácidos solubles en agua; o sales  
de alquil(superior)quinolinio de ácidos solubles en agua;  
empleándose el reactivo catiónico en una cantidad suficiente  
para recoger y hacer flotar prácticamente la totalidad de  
la apatita; empleándose la fuente de iones fluoruro en can-  
10 tidad suficiente para deprimir prácticamente la totalidad  
del espato flúor y controlándose el pH entre 2 y 5 apro-  
ximadamente.

15 3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, don-  
de la fuente de iones fluoruro es ácido fluorhídrico o un  
fluoruro soluble en agua.

4. Un método según la Reivindicación 3, donde el  
fluoruro soluble en agua está seleccionado entre fluoruro  
sódico, fluoruro potásico, fluoruro amónico o bifluoruro  
amónico.

20 5. Un método según cualquiera de las precedentes  
reivindicaciones, donde el pH se controla con un ácido mi-  
neral seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido clorhídri-  
co o ácido nítrico.

25 6. Un método según cualquiera de las precedentes  
reivindicaciones, donde el reactivo catiónico es una amina  
alifática de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente y  
se emplea a una concentración de 0,05 a 1,0 libras (22,7 a  
454 g) por tonelada de concentrado, la fuente de iones fluo-  
30 ruro se emplea en cantidad suficiente para proporcionar  
alrededor de 1 a 7 libras (454 a 3175 g) de fluoruro por

1 tonelada de concentrado y el pH se controla entre 3 y 4 aproximadamente.

5 7. Un método según la Reivindicación 6, donde el reactivo catiónico es una amina alifática de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente y se emplea a una concentración de 0,1 a 0,5 libras (45,4 a 227 g) aproximadamente por tonelada de mineral y la fuente de iones fluoruro se emplea en cantidad suficiente para proporcionar alrededor de 3,5 a 5 libras (1588 a 2268 g) de flúor por tonelada de concentrado.

10 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN ME TODO PARA BENEFICIAR UN CONCENTRADO DE ESPATO FLUOR, QUE CONTIENE APATITA COMO MINERAL DE GANGA.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 19 octubre 1.977  
BERNARDO UNGRIA

20

25

30