



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ELIMINACION DE HIERRO EN CAOLINES POR EL
METODO DE FLOTACION ESPUMACION**

436

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

Presenta:

GUILLERMO TELLEZ REVILLA

México, D. F.,

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB. Tesis
AÑO 1976
FECHA _____
PROC. _____

~~410~~ 410



QUINDÍO.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE.

Presidente. Ma. Teresa Toral Peñaranda.
Vocal. Fernando Maldonado Mendoza.
Secretario. Alberto Obregón Pérez.
1er. Suplente. Carlos Arango Solórzano.
2do. Suplente. Carlos Medrano Delgado.

Sitio donde se desarrolló el tema.

Laboratorio de Metalurgia.

Facultad de Química.

Nombre y Firma del Sustentante.

Guillermo Téllez Revilla. _____

Nombre y Firma del Asesor del Tema.

Fernando Maldonado Mendoza. _____

AGRADECIMIENTOS

Quiero mencionar con profundo respeto, admiración y cariño a mis padres que me han enseñado a vivir y siempre me han dado todo, principalmente amor y comprensión que a final - de cuentas es lo que más importa en la vida.

Para mi otra madre -Virginia- como un reconocimiento por - todo lo que ha hecho por mi amorosa y desinteresadamente.

A mis hermanos, Patricia y Eduardo por toda su valiosa ayuda.

Quisiera también agradecer sinceramente toda la cooperación del siempre buen amigo Fernando Maldonado.

Para todas aquellas personas que de alguna manera me brindaron su ayuda y para todas las nombradas; mi gratitud por siempre.

INDICE

INTRODUCCION

I. GENERALIDADES

II. CINETICA DE LA FLOTACION DE MINERALES

III. ALGUNOS ASPECTOS DE LA FLOTACION DE MINERALES
NO METALICOS

IV. EXPERIMENTAL

V. RESULTADOS

VI. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

Con este trabajo se pretende estudiar el proceso llamado flotación-espumación, aplicándolo específicamente a caolines con contenido de fierro y tratando éste proceso desde dos puntos de vista; el teórico y el práctico.

La flotación-espumación forma parte de los procedimientos metalúrgicos de separación que tienen por objeto separar la ganga de la combinación útil o separar dos elementos útiles de naturaleza química diferente.

Los otros procedimientos son; separación hidromecánica y separación magnética. La separación hidromecánica reposa sobre las diferencias que presenta la caída de los granos de mineral en el agua, según su naturaleza química y sus dimensiones.

La separación magnética es aplicable a elementos paramagnéticos o ferromagnéticos; estando el mineral colocado en un campo magnético, los elementos magnéticos son separados por atracción. En ocasiones la separación magnética va precedida de un tratamiento térmico conveniente. cuyo objeto es acentuar las propiedades magnéticas de un elemento del mineral a fin de hacer más fácil la separación.

El procedimiento de flotación-espumación ha dado muy buenos resultados aún para minerales pobres o muy complejos. Es por ello que éste proceso ha tenido un desarrollo considerable.

La flotación fué creada en los Estados Unidos en 1911, y en 1960 la cantidad de mineral tratado por este procedimiento fué de 198 millones de toneladas y en la actualidad esta cifra ha llegado a casi 1000 millones de toneladas anuales.

Considero que este trabajo puede ser de importancia ya que según datos del Instituto Mexicano de Comercio Exterior, México ha estado importando caolines sin contenido de fierro de países como Estados Unidos, Reino Unido, Checoslovaquia y Canadá lo cuál significa un gasto de más de 25 millones de pesos anuales.

La flotación-espumación ha logrado una posición relevante entre los procesos metalúrgicos en su vida relativamente corta. Su magnitud que es medida en tonelaje de materia prima tratada, producción de concentrados y valor del producto; es impresionante.

Todo ésto nos indica que el arte y la ciencia de la flotación - continuará desarrollandose y crecerá en tamaño y significado.

CAPITULO I

GENERALIDADES

La flotación es un método de concentración de minerales que se encuentran en un estado de división fino. Es esencialmente un método de concentración por gravedad en agua, en la cual la densidad relativa de ciertos minerales es sustancialmente disminuida por medio de burbujas de aire que se adhieren más o menos tenazmente a las partículas del mineral; entonces flotan.

Cuando el mineral que flota es separado en la forma de una espuma la operación es llamada flotación-espumación, este es el método más usual.

Etapas del método de flotación-espumación.-

La operación de flotación-espumación comprende los siguientes pasos:

- 1.- Trituración del mineral en agua a un tamaño máximo de 35 ó 48 mallas.
- 2.- Dilución de la pulpa a una concentración de 15 a 35% de sólidos.
- 3.- Adición a la pulpa de pequeñas cantidades de uno o más agentes acondicionadores inorgánicos, los cuáles tienen un número de funciones tales como: activación, depresión.
- 4.- Adición de un agente colector el cual tiene la función de cubrir el mineral a ser flotado con una película repelente al agua.
- 5.- Adición de un agente espumante el cual imparte persistencia a las burbujas.
- 6.- Aeración por agitación o por inyección de aire para lograr que las partículas de mineral se adhieran más fuertemente a las burbujas.

7.- Separación de la espuma del resto de la pulpa que contiene - partículas residuales las cuales no han sido cubiertas por el colector.

Estos pasos frecuentemente siguen la secuencia establecida, pero los agentes acondicionadores y algunos colectores también pueden ser agregados en el circuito de trituración; la dilución es usualmente efectuada en el clasificador; el agente espumante puede ser agregado en la máquina de flotación donde se lleva a cabo la aeración, o éste también puede ser agregado en el clasificador o en los molinos de trituración.

Principios.-

Una máquina de flotación y su contenido en operación continua, - comprende un sistema en una condición de equilibrio dinámico y - químico. Dentro de este sistema; mineral, agua, aire y una variedad de agentes químicos en pequeñas cantidades son introducidos - continuamente; de este flujo continuamente se obtienen dos o más corrientes de productos los cuales difieren obviamente en su estado físico y en su composición química. La corriente que se desborda es usualmente una espuma que contiene una carga de sólido - el cual es diferente en carácter mineralógico tanto al producto - de la otra corriente como a la corriente de alimentación.

Todos los estudios que se han hecho del proceso de flotación-es - pumación han revelado que todos los agentes químicos agregados - al sistema tienen una variedad de funciones; las cuales son las - siguientes :

Jolección, Acondicionamiento, Levitación y Espumación.

Todas estas funciones serán explicadas detalladamente más adelante en este mismo capítulo.

Aspectos Físicos.-

La flotación es un proceso de concentración basado en la adhesión de algunas partículas de una pulpa al aire y la adhesión simultánea de otras partículas al agua.

Los factores esenciales conocidos que influyen en la flotación son los siguientes:

- 1.- La parafina y otras sustancias hidrocarbonadas se adhieren al aire preferentemente que al agua.
 - 2.- Algunos minerales se adhieren al aire.
 - 3.- Los minerales se pueden hacer adheribles al aire por la adición de un agente apropiado a la pulpa.
 - 4.- La mayoría de los minerales pueden hacerse adherentes al aire o al agua con el uso de los agentes apropiados o combinación de estos.
 - 5.- Cambios en el carácter de la superficie del mineral como la oxidación u otros procesos afectan considerablemente la facilidad con la cual los minerales pueden ser hechos adherentes al aire.
- La preferencia para adherirse al aire y no al agua es una propiedad peculiar de los grupos de átomos de hidrocarburos.

Para el entendimiento de los mecanismos fisicoquímicos de la flotación-espumación es necesario introducir conceptos tales como energía superficial, tensión superficial, adsorción, ángulos de contacto y condiciones de superficie; los cuales serán explicados a continuación.

Tensión Superficial e Interfacial.-

Los fenómenos de tensión superficial e interfacial se pueden explicar fácilmente en función de las fuerzas de Van Der Waals; que son fuerzas atractivas de corto alcance entre las moléculas y son las responsables de la existencia del estado líquido.

Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, en

tanto que las que están situadas, por ejemplo en una interfase líquido-aire experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior (figura 1). Tantas moléculas como sea posible abandonarán la superficie para pasar al interior del líquido, con lo cual la superficie tenderá a contraerse espontáneamente. Por ésta razón las gotas de líquido y las burbujas de gas tienden a tomar una forma esférica.

La tensión superficial de un líquido se define como la fuerza en dinas que actúa perpendicular a cualquier línea de 1 cm. de longitud en la superficie del líquido y tiene las unidades de dinas cm^{-1} . La energía libre superficial de un líquido se define como el trabajo, en ergios, necesario para aumentar en 1 cm^2 la superficie de un líquido y tiene las unidades equivalentes dimensionalmente a ergios cm^{-2} . La tensión y la energía libre superficiales son numericamente iguales, siempre que la viscosidad del líquido no sea demasiado grande.

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos disminuye al aumentar la temperatura de modo prácticamente lineal, excepto en el caso de algunos metales, y se hace muy pequeña en la zona de la temperatura crítica, cuando las fuerzas intermoleculares de cohesión tienden a cero.

Adsorción.-

Actividad Superficial.- Las sustancias tales como ácidos grasos y alcoholes de cadena corta son solubles tanto en agua como en hidrocarburos (aceites). La parte hidrocarbonada de la molécula les confiere su solubilidad en el aceite, mientras que el grupo $-\text{COOH}$ o $-\text{OH}$ polar tiene la suficiente afinidad con el agua para solubilizar una cadena corta no polar, y formar disoluciones acuosas. Si éstas moléculas se sitúan en una interfase aire-agua o aceite-agua, se colocan con sus grupos hidrofílicos en la fase acuosa y dejan que las colas hidrocarbonadas hidrofóbicas escapen a la fase vapor o aceite (figura 2).

La fuerte adsorción de estas sustancias a las superficies o interfases en forma de una capa monomolecular orientada (monocapa) se llama actividad superficial.

Las sustancias con actividad superficial (surfactantes) son moléculas que tienen partes polares y no polares. La actividad superficial es un fenómeno dinámico, puesto que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre estas tendencias a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas.

La tendencia de las moléculas surfactantes a acumularse en la interfase favorece una expansión de la misma, lo cual ha de ser -contrarrestado por la tendencia de la interfase a contraerse bajo las fuerzas normales de la tensión interfacial.

La figura 3 muestra el efecto de los primeros términos de la serie homóloga de alcoholes grasos sobre la tensión superficial del agua. Cuanto mayor es la cadena hidrocarbonada, mayor es la tendencia de las moléculas del alcohol a adsorberse en la superficie aire-agua y, por tanto, a disminuir el valor de la tensión superficial. Una generalización aproximada, conocida como la regla de Traube, indica que para una serie homóloga determinada de surfactantes, la concentración necesaria para la misma disminución de la tensión superficial, disminuye por un factor de alrededor de tres por cada grupo CH_2 adicional.

Velocidad de Adsorción.-

La formación de una capa superficial adsorbida no es un proceso instantáneo, sino que viene regido por la velocidad de difusión del surfactante hacia la interfase a través de la disolución. En casos extremos de moléculas grandes asimétricas, pueden necesitarse varias horas para que una disolución de surfactante alcance su tensión superficial final, especialmente si se trata de di-

soluciones diluidas. La influencia del tiempo en la adsorción se puede demostrar midiendo tensiones superficiales por un método dinámico de una superficie recién formada.

Ángulos de Contacto.-

Cuando se coloca una gota de líquido sobre una superficie sólida plana, puede extenderse completamente sobre la superficie o, lo que es más probable, permanecer como tal gota con un ángulo de contacto definido con la superficie sólida. (figura 4).

Se obtiene un ángulo de contacto cero cuando las fuerzas atractivas entre el líquido y el sólido son iguales o mayores que las que hay entre líquido y líquido y el ángulo de contacto tomará un valor determinado cuando la cohesión en el líquido es mayor que la adhesión al sólido.

El sólido se moja completamente por el líquido si el ángulo de contacto es cero y solo lo hace parcialmente si no lo es. Una ausencia completa de mojado implica un ángulo de contacto de 180 grados, lo cual es una situación poco real; por ejemplo las gotas de agua se adhieren a una superficie de parafina con un ángulo de contacto de 110 grados aproximadamente. Algunos autores relacionan directamente un valor de menos de 90 grados con el mojado y un valor mayor de 90 grados con el no mojado, con el fin de mantenerse de acuerdo con las apariencias visuales.

La medida de ángulos de contacto viene complicada por los siguientes factores:

- 1.- Contaminación de la superficie del líquido que tiende a reducir el ángulo de contacto.
- 2.- Las superficies sólidas se distinguen de las líquidas en que aquellas muestran un grado de heterogeneidad mucho mayor, incluso después de pulirlas cuidadosamente. Una superficie sólida pulida según las mejores especificaciones ópticas presenta ondu-

ciones en comparación con una superficie líquida tranquila. Por tanto, es de esperar que la medida de cualquier propiedad de una superficie sólida de resultados variables como consecuencia de las diferencias inevitables entre las muestras.

3.- Los ángulos de contacto con frecuencia no son cantidades de finidas, sino que difieren según que el líquido avance sobre un sólido seco o se retire de una superficie mojada. Este efecto de histéresis es más notable en superficies impuras, en las que la diferencia entre los ángulos de contacto de avance o retroceso puede llegar a ser hasta de 50 grados.

Los ángulos de contacto de sólidos divididos finamente tienen gran importancia técnica, como lo es en la flotación-espumación pero éstos ángulos son muy difíciles de medir. Bartell y Cols¹ desarrollaron un método para medir éstos ángulos de contacto, que se basa en la determinación de presiones de desplazamiento.

Flotabilidad Natural.-

Los hidrocarburos naturales y carbones ligeros son naturalmente flotables y por lo tanto dan un gran ángulo de contacto. La parafina es la substancia flotable por excelencia, los sulfuros naturales y el grafito también tienen una gran flotabilidad natural.

Cuidadosas pruebas de flotación de laboratorio muestran una muy apreciable flotabilidad para algunos minerales sulfurosos si una pequeña cantidad de agente espumante es usada; la no evidencia de la flotabilidad natural es obtenida para estos minerales por medición del ángulo de contacto hecha con una burbuja unida a la superficie del mineral, esto se muestra en la figura 5.

No Polaridad y Flotabilidad.-

Se observará que substancias que poseen flotabilidad natural son substancias no polares y más específicamente, hidrocarburos. La formación de una capa entre un sólido no polar y un fluido polar puede resultar solo de una reacción obligada o forzada por la substancia polar, produciendo una capa que es una fase distinta al sustrato no polar.

Minerales que son polares; por ejemplo sales como fluorita y esfalerita, carecen de flotabilidad natural. En resumen, substancias que son estructuralmente no polares adquieren una capa polar por reacción con el agua, por ejemplo cuarzo y silicatos. Muchas otras substancias que son más o menos metálicas en apariencia, por ejemplo muchos sulfuros, adquieren más o menos rápidamente capas oxidadas las cuales son polares.

Los minerales que son polares están caracterizados por la ausencia de flotabilidad natural.

Con esto se llega a la conclusión que la avidez por el agua nos

origina: ausencia de ángulo de contacto y no flotabilidad, todo esto son manifestaciones de un acuerdo fundamental de la estructura polar del agua y la superficie del mineral; y a la inversa una repelencia al agua nos origina la existencia de un gran ángulo de contacto y flotabilidad, las cuales son manifestaciones del acuerdo entre la estructura polar del agua y la estructura polar de la superficie del mineral.

La flotación como una operación termodinámica.-

La segunda ley de la termodinámica nos dice que la energía potencial de un sistema siempre tiende por sí misma a llegar a un mínimo. Esta ley es usada para explicar porque las burbujas de aire son mantenidas con dificultad en un estado de dispersión en agua; en conjunto las burbujas gruesas reducen el área interfazial y por lo tanto la energía potencial del sistema.

De la misma manera, si sólidos y burbujas de gas son primero suspendidas individualmente en agua, la subsecuente unión de particular y burbujas reducen las interfases sólido-líquido y líquido-gas cada una en una área S , pero se incrementa la interfase sólido-gas en la misma área S .

La reducción en la energía potencial de el sistema Ω por cm^2 de la superficie del sólido o la reducción específica en la energía potencial es entonces

$$\Omega = E_{MW} + E_{AW} - E_{MA} \quad (1)$$

En la cual las varias E 's denotan energías de superficie correspondiendo a varias tensiones superficiales, y en la cual los subíndices W , M , A , se refieren al agua, mineral y aire respectivamente. Pero para la ecuación ($T_{MA} = T_{MW} + T_{AW} \cos \theta$) y para valores numéricos iguales de tensión y energía superficial :

$$E_{MA} = E_{MW} + E_{AW} \cos \Theta$$

6

$$E_{MW} - E_{MA} = - E_{AW} \cos \Theta$$

por consiguiente:

$$\Omega = E_{AW} (1 - \cos \Theta) \quad (2)$$

La cantidad Ω es también conocida como el trabajo de adhesión y es una medida de la tendencia para flotar. Numéricamente, T_{AW} la tensión superficial de la solución, puede ser substituida - por E_{AW} donde ellos son numericamente iguales, pero Ω es expresado claramente en ergios por cm^2 .

En el caso de una solución acuosa en la cual la tensión superficial es 70 dinas/cm. y para $\Theta = 60^\circ$ (el máximo valor que se - obtiene en el caso de minerales sulfurosos usando etil xantato de potasio como colector.)

$$\Omega = 70 (1 - \cos 60^\circ) = 35 \text{ ergios/cm}^2$$

Para cubos del orden de 48 a 100 mallas, la energía superficial decrece debido a la adhesión burbuja-partícula y es aproximadamente equivalente al trabajo de mover los cubos 1 cm. en contra de la gravedad.

Si el ángulo de contacto se incrementa a 90° , Ω es doblado a 70 ergios/ cm^2 y el trabajo de adhesión se dobla.

Un incremento en el ángulo de contacto resulta en una más rápida flotación.

Efecto del Tamaño de Partícula Sobre la Flotación.-

Partículas de varios tamaños no flotan igualmente bien. Los experimentos han mostrado que la recuperación es máxima para algunos.

tamaños en los rangos de 200 a 2,000 mallas. Las fallas en la flotación de partículas extremadamente gruesas surgen por:

- a).- Liberación incompleta.
- b).- Ángulo de contacto pequeño.
- c).- Agitación demasiado violenta.

Las partículas finas son lentas para flotar ya que no responden - muy fácilmente a los agentes, aun estando estos en cantidades ex- cesivas. La pobre respuesta de las partículas finas en la pulpa - de flotación parece ser atribuible al leve cambio del encuentro - burbuja-mineral y también a que las partículas finas tienen una - mayor superficie que las partículas gruesas; por tanto son más - afectadas por iones derivados de otros minerales por oxígeno o - por agua. Se ha observado que para hacer flotables muchas particu- las finas hay que agregar el colector durante la trituración para dotar a las partículas de una superficie no polar tan rápido como sea posible.

Espumantes.-

El tratamiento de la espumación consiste en la introducción de pe- queñas burbujas de aire en la pulpa a flotar y la recolección de- dichas burbujas enteras cargadas de mineral en la superficie de - la pulpa. Esto se puede lograr con la introducción de un espuman- te en la pulpa de mineral.

Un buen espumante debe de reunir los siguientes requisitos :

- 1.- Tener la propiedad de pasar fácilmente a la interfase agua- - aire.
- 2.- Ser heteropolaras, surfactantes para que tengan una parte po- lar, solubilizante o afín al agua y una parte no polar o afín al - aire.

En la interfase aire-agua tales espumantes se orientan con el gru- po polar hacia el agua y el no polar hacia el aire.

Los espumantes actúan en la interfase líquido-gas y no en la superficie de los sólidos. Son compuestos orgánicos en los cuales cada molécula contiene un grupo polar y un grupo no polar. Las moléculas espumantes son por lo tanto heteropolares; una parte de la molécula tiene afinidad por el agua, la otra tiene afinidad por el gas o una repulsión por el agua. Las moléculas se concentran en la interfase líquido-gas con la parte no polar orientada hacia el gas y la parte polar hacia el agua.

En una serie homóloga de compuestos la solubilidad decrece y la actividad de la superficie se incrementa con un aumento en el tamaño del grupo hidrocarbonado. Por cada grupo CH_2 agregado a la molécula, la solubilidad decrece cerca de tres veces. Y para cada grupo CH_2 agregado a la molécula, la actividad de la superficie se incrementa cerca de tres veces. Esto se conoce como la regla de Traube.

Los espumantes no deben de ser demasiado solubles o demasiado insolubles.

Los hidrocarburos saturados insolubles en agua, tales como keroseno, no forman una espuma satisfactoria. Los hidrocarburos no saturados tienden a formar una espuma ligera. Las materias orgánicas, tales como aceite de pino, alcoholes, fenoles y ácidos grasos generalmente forman cantidades apreciables de espuma estable.

Los espumantes más usados son aceite de pino, ácido cresílico, aceites combustibles como petróleo y otros alcoholes de cadenas largas, aceite de eucalipto. También son muy usados, espumantes que tienen estructura alcohólica, fenólica, cetónica, de aldehído, ésteres, éter y algunas amidas.

Aspectos químicos.-

Ha sido bien indicado que la flotación-espumación es un proceso que depende de la adhesión selectiva de algunos minerales al aire y la adhesión simultánea de otros minerales al agua.

Los agentes que provocan o causan una adherencia al aire son conocidos como colectores. Estos agentes son más o menos selectivos con referencia a ciertas clases de minerales.

Para hacer más efectivos los agentes colectores se usan otros llamados modificadores. En consecuencia, un cuidadoso estudio de los colectores no es posible sin una consideración simultánea de los modificadores.

Para poder simplificar el estudio de los aspectos químicos de la flotación-espumación hay que subdividirlo en ver la acción de los colectores, y de los modificadores con los colectores.

Colectores.-

Los colectores son los reactivos que proporcionan a los minerales que se van a flotar una superficie repelente al agua para que se adhiera a las burbujas de aire.

Los promotores o colectores se clasifican en 2 grupos :

- 1.- Catiónicos; un promotor es catiónico si la parte que imparte repelencia al agua a la superficie del mineral está cargada positivamente.
- 2.- Aniónicos; un promotor es aniónico si la parte que imparte repelencia al agua a la superficie del mineral conduce una carga negativa.

Los promotores son realmente efectivos cuando son heteropolares es decir, que una parte del ion es polar o humectable y la otra parte es no polar o no humectable o similar en su naturaleza a un hidrocarburo.

Los promotores son capaces de adherirse a la superficie de los-

minerales, con la parte no polar hacia afuera para impartir repelencia al agua, ya sea por medio de una reacción química con la superficie del mineral o por adsorción sobre la superficie del mineral.

Haciendo una comparación de los colectores con los espumantes - podemos ver que ambos son heteropolares pero los colectores tienen una parte polar con afinidad especial para determinado mineral o para cierta clase de minerales. La parte polar de un espumante, tiene afinidad únicamente por el agua. En la figura 6 se muestran algunas estructuras típicas de colectores.

Un ejemplo del parecido y disparidad entre un espumante y un colector se encuentra entre los mercaptanos y los alcoholes. Estos compuestos son similares estructuralmente, tanto que los mercaptanos son también conocidos como tioalcoholes. Las moléculas de ambos son heteropolares, y debido a esto ellos deberían tener buenas propiedades para la flotación. Pero los mercaptanos son potentes precipitantes de sales metal-base como de plomo, cobre y mercurio, mientras que los alcoholes no forman compuestos insolubles con agua con los mismos metales. La insolubilidad de los mercaptanos es explicada por la afinidad específica de los mercaptanos para minerales que contienen mercurio, plomo, cobre y algunos otros metales; y a la inversa la solubilidad o no existencia de alcoholatos metal-base es explicada por la no afinidad de los alcoholes por minerales metal-base. Todos los compuestos heteropolares deben tener propiedades colectoras y espumantes. En algunos casos cuando la acción colectoras es muy considerable y no produce espuma efectiva; el agente es un colector. En otros casos, la acción colectoras es débil o no existe y en cambio nos da una buena espuma; el agente es un espumante. En otros casos, se obtienen ambas cosas; espuma y colección; el agente es un colector-espumante.

Desde un punto de vista práctico, la separación del espumante de las propiedades colectoras es deseable pues esto permite el control separado de estas variables. En la figura 7 se muestran colectores típicos indicando cual es su parte polar.

Mecanismo de la Colección.-

La propiedad mostrada por algunos agentes de flotación que provocan la adhesión de algunos minerales al aire fue pensado primeramente que era debido a la formación de una capa de aceite de espesor no conocido; en vista de las relativamente grandes cantidades de colector usadas, y a causa de nociones erróneas tales como la extensión de la superficie del mineral molido -una superficie la cual fue muy subestimada- esta capa de colector se pensó que era muy ancha formada por millares de moléculas.

Una segunda idea del mecanismo de colección fue introducida en un estudio por Taggart y Gaudin² en el cual se muestra que agentes solubles como el fenol y otros tipos son atrapados o abstraídos por los minerales.

Se encontró que la abstracción es de la magnitud que debería haber sido obtenida si una capa monomolecular o parte de una película monomolecular completa se formara. Estas ideas de colección -como son la adhesión del mineral a un aceite y la adsorción molecular de agentes disueltos-, han de tener su uso en estos momentos; sin embargo estas ideas no tienen significado en la moderna filosofía de la flotación.

En la actualidad existen dos hipótesis acerca del mecanismo de la colección: la hipótesis de la reacción química y la hipótesis de la adsorción.

La hipótesis de la adsorción que es adoptada por Wark³ puede ser establecida como sigue:

Todos los iones disueltos en un licor de flotación se adsorben en la superficie del mineral. En cada superficie del mineral, la

adsorción de cada ion disuelto es específica; esto depende del ion disuelto y del mineral; esta adsorción específica del ion es también una función de la concentración del ion disuelto. Si una proporción suficiente de la superficie del mineral es cubierta por los iones efectivos del colector, la partícula se convertirá en flotable.

La hipótesis de la reacción química es establecida como sigue por Taggart y Knoll⁴ :

Todos los agentes que están disueltos, en la pulpa de flotación pueden ejercer la acción de flotar o no flotar las partículas. Prácticamente la hipótesis habla sobre la reacción que tiene lugar entre el mineral y el agente con la producción de un producto de reacción menos soluble que precipita sobre la superficie del mineral.

Efecto de la Cantidad de Colector.-

Incrementando la cantidad de colector se incrementa el ángulo de contacto, el cual alcanza un valor máximo a una concentración del reactivo que es baja para estándares químicos usuales aunque es alta en relación a la concentración de agentes usados en la práctica de flotación.

Incrementando la cantidad de colector también se obtiene un incremento en la recuperación hasta un valor máximo. Otra cuestión que se mejora al incrementar la cantidad de colector es que se aumenta la recuperación de partículas gruesas.

El incremento gradual en el ángulo de contacto y en la recuperación con el incremento de la cantidad de colector puede ser relatado o explicado por, varios efectos, entre los cuáles se pueden enlistar los siguientes :

- 1.- Reacción más rápida a altas concentraciones.
- 2.- Más rápida llegada del equilibrio intercambio-adsorción a altas concentraciones.
- 3.- Desplazamiento o remoción del equilibrio intercambio-adsorción más y más hacia la adsorción completa del colector cuando la concentración del colector es incrementada.

Parece ser que el máximo ángulo de contacto denota la obtención de una capa monoiónica completa de iones de colector adsorbidos. Las curvas que correlacionan la recuperación de mineral con la cantidad de agente, sugieren que para una recuperación equiva - lente a la alimentación se requiere de la formación completa de la capa de iones de colector adsorbidos. Esto es congruente con la cuestión de que el mínimo ángulo de contacto requerido es - una función del tamaño de partícula y con la cuestión de que el ángulo de contacto varía en función de la concentración de co - lector no adsorbido.

Cuando se incrementa la cantidad de colector a niveles muy al - tos, esto puede resultar en una disminución de la flotación. Es posible que este efecto pueda ser explicado por la formación de iones complejos, o por la adsorción de una capa adicional de iones de colector, o micelas orientadas con el grupo polar hacia - el agua.

Efecto de la longitud de cadena de hidrocarburo.-

Es interesante e importante que el máximo ángulo de contacto ob - tenido depende solamente del grupo no polar del colector. Un án - gulo de 60° por ejemplo, es característico del radical etilo, - un ángulo de 50° del radical metilo etc.

Incrementando la longitud de la cadena hidrocarbonada se induce el establecimiento de ángulos de contacto máximos.

Esto parece ser que se debe a un más efectivo enmascaramiento de la parte polar de la capa - sobre las partículas, por el incremento del espesor de la parte no polar, hasta que las propiedades de la capa se aproximen a las de la parafina.

Se ha comprobado que la obtención de un máximo ángulo de contacto depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada y no de la composición del mineral o de la composición de la parte polar del colector.

Se llega a la conclusión que la película de colector está con la parte hidrocarbonada de los iones del colector orientada - hacia el agua; es precisamente en esta orientación que la capa o película que cubre al mineral no se adherirá al agua.

Agentes Modificadores.-

La función de estos reactivos consiste en controlar el pH de - la pulpa de flotación y al mismo tiempo, contrarrestar la interferencia de lamas, coloides y sales solubles que son muy - perjudiciales.

En cualquier operación de flotación-espumación existen límites de pH, dentro de los cuales los resultados son óptimos. Por lo tanto, el control adecuado del pH es de principal importancia. Los reactivos que generalmente se usan para poder controlar la acidez o alcalinidad son:

Cal y carbonato sódico para aumentar la alcalinidad o sea su - bir el pH.

Acido sulfúrico para acidificar la pulpa o sea para bajar el - pH.

La sosa caustica también llega a emplearse en algunas ocasio - nes.

Otro agente modificador que se usa como regulador de la acción del silicato de sodio, el cual ejerce una acción de ayuda a la selectividad pues actúa como dispersante o floculante sobre las lamas y coloides, reduciendo la tendencia de ambos de adsorber reactivos y de formar capas sobre la superficie de los minerales.

Iones Hidrógeno e Hidroxilo.-

En una solución acuosa, los iones hidrógeno e hidroxilo están siempre presentes en cantidades interdependientes definidas por

$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = K$$

$$K = 10^{-14} \text{ a } 20^\circ\text{C}$$

Por conveniencia, la concentración de ion-hidrógeno se expresa en una escala logarítmica conocida como la escala pH. El pH de una solución o suspensión es el logaritmo base 10, con el signo cambiado, de la concentración del ion-hidrógeno.

Esto es si $(\text{H}^+) = 10^{-8}$, $\text{pH} = 8$.

La importancia de la concentración del ion hidrógeno como un agente controlante en un circuito de flotación se puede ver en la figura 3.

El control del pH es muy importante ya que se puede incrementar o disminuir la competencia ofrecida por el ion de colector para la superficie del mineral. Otros dos aspectos importantes del control del pH son; primeramente, que la concentración de sales solubles puede ser reducida, y en segundo lugar, una sal soluble que consume colector puede ser precipitada; en esta forma el consumo de colector es menor.

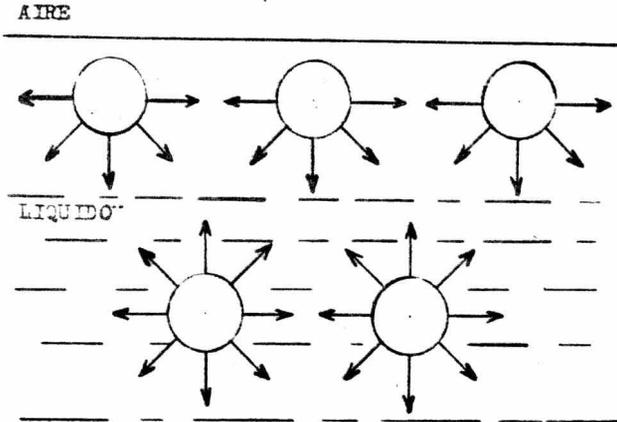


Fig. 1.- Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie e interior de un líquido.

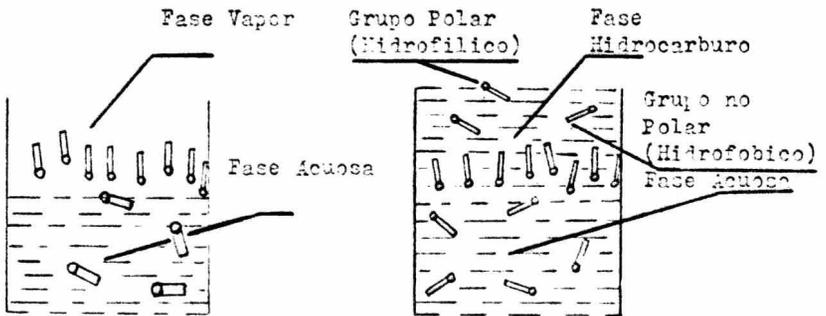


Fig. 2.- Adsorción de moléculas con actividad superficial en forma de una monocapa orientada en interfases aire/agua y aceite/agua.

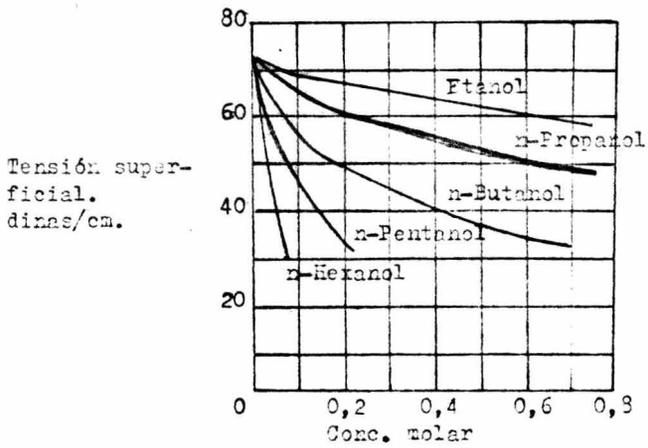


Fig. 3.- Tensión Superficial de disoluciones acuosas de alcoholes a 20°C.

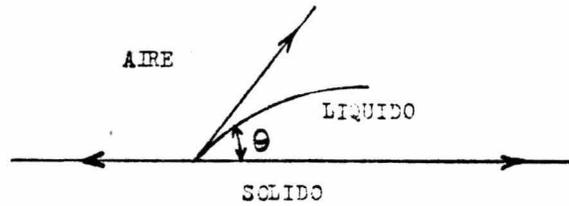


Fig. 4.

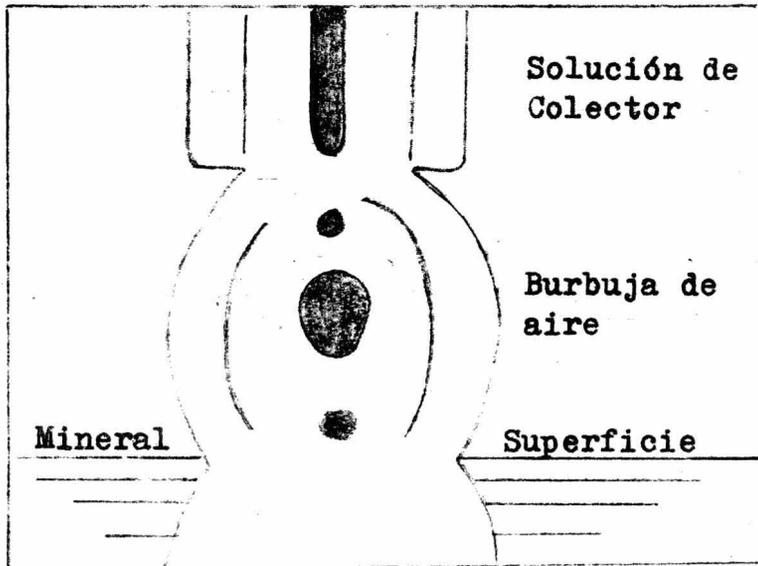


Fig. 5.- Una burbuja de aire adherida a una partícula mineral.

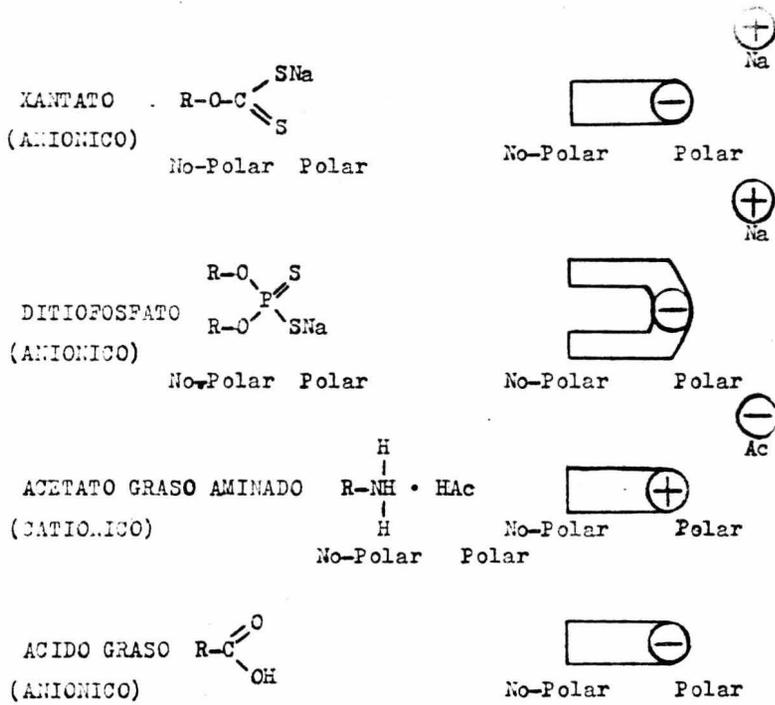


Fig. 6.- Estructuras típicas de colectores.

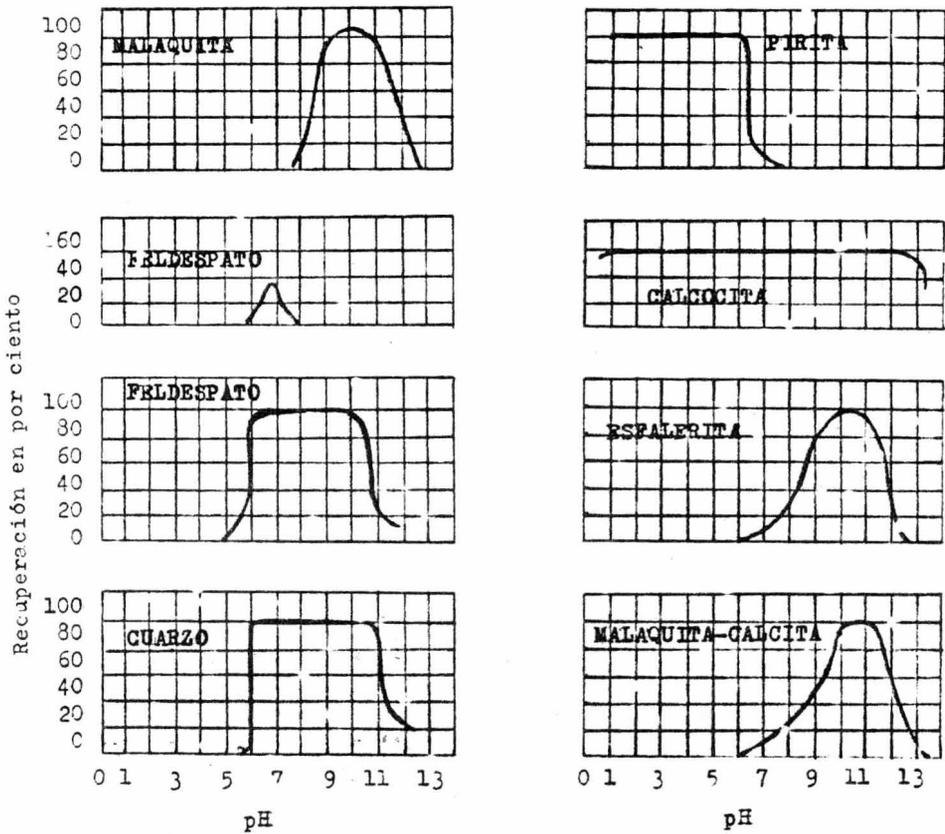


Fig. 8.- Influencia del pH en la recuperación de varios minerales.

REFERENCIAS

- 1.- Bartell, and Cols: Determination of the Wettability of a Solid by a Liquid, Ind. Eng. Chem., 19, 1277-1280 (1927).
- 2.- Taggart. A. F. , and A. M. Gaudin: Surface Tension and Adsorption Phenomena in Flotation, Trans, Am. Inst. Mining Met., Engrs., 68, 479-535 (1923).
- 3.- Wark, IAN W: Principles of Flotation, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne (1938).
- 4.- Taggart A. F. and Knoll: Elementary Physical Chemistry, D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1927).

CAPITULO II

CINETICA DE LA FLOTACION DE MINERALES.

La cinética de la flotación es el estudio de la variación en cantidad de producto de desbordamiento de espuma con el tiempo de flotación, y la identificación cuantitativa de todas las variables de control de rapidez.

Con tales variables mantenidas constantes, la relación algebraica entre la proporción de mineral flotado y el tiempo de flotación es una ecuación de rapidez de flotación. Esta ecuación contiene los valores constantes de todas las variables determinantes de rapidez implícitas en una o más constantes de rapidez que han de ser evaluadas de datos experimentales.

La forma o formas de la ecuación de rapidez pueden ser deducidas ya sea de suposiciones o hechos establecidos acerca del mecanismo o más comunmente determinada empíricamente con procesos similares de rapidez.

Las primeras contribuciones a la cinética de la flotación vinieron a mediados de los años 30/s y ultimamente ha aumentado el interés por ésta parte del estudio de la flotación.

El objetivo amplio de estos estudios es la reducción de la variabilidad total de un sistema de flotación, hay opciones entre las variables individuales o entre un número menor de grupos adimensionales. Aunque la meta está en este momento muy lejos de realizarse, su alcance si nos dará muchas ventajas prácticas.

El entendimiento cuantitativo del proceso deberá conducir a mejoras tanto en las celdas de flotación como en los resultados metalúrgicos. Deberá conducir también a métodos confiables para as

cender en los resultados a escala de laboratorio y plantas piloto hacia operaciones a escala industrial. Finalmente este tipo de información cuantitativa ayudará en la automatización de celdas y circuitos de flotación así como el control mediante sistemas de computación.

Analógias con la ingeniería química.-

La flotación a escala industrial siempre involucra el flujo de pulpa a través de una serie de tanques. Esto proyecta pues una analogía a muchos procesos de ingeniería química en los cuales la cinética en sistemas de flujo ha sido estudiada por muchas décadas.

El tratamiento continuo y por lotes se clasifican en la figura 1. La operación intermitente es desconocida en la flotación donde los concentrados son siempre removidos continuamente.

Las pruebas convencionales por lotes son en realidad operaciones no continuas de semi-intermitente.

En el régimen estacionario cuando los contenidos de los flujos entrantes y salientes son constantes; el proceso se convierte en un flujo continuo real. La característica de los sistemas de intermitentes y semi-intermitentes es la variación en la composición de los contenidos con el tiempo, que es la variable independiente. Usando las pruebas de semi-intermitentes de laboratorio como modelo de un banco de celdas en flujo continuo, es necesario tener que resolver otros problemas. Lo más importante son las consideraciones del flujo ascendente y el tiempo de residencia; a lo que se está dando mayor atención ultimamente.

Aspectos Elementales De La Cinética de Flotación.-

El número de variables que pueden afectar la flotación o los resultados de flotación es muy grande, la tabla 1 enumera los más importantes. Estas variables pueden ser divididas en tres grupos principales de acuerdo a lo siguiente:

- 1.- Propiedades de los minerales.
- 2.- Aspectos totales del tratamiento con los reactivos.
- 3.- Características de la máquina de flotación.

La forma y masa de los minerales y el sistema de trituración entran dentro del grupo 1. En el grupo 2 la concentración de colector en la superficie es probablemente la variable más importante. En el grupo 3 el tamaño y número de las burbujas y el complejo patrón de movimiento de burbuja-partícula-fluido son sobresalientes.

Como ya se ha indicado, los problemas de la cinética de flotación son determinar la forma de la ecuación de rapidez y luego los efectos cuantitativos de las variables mayores del proceso sobre las constantes cinéticas. La preocupación principal de la mayoría de los investigadores sobre cinética ha sido la forma de la ecuación. Aunque la otra cuestión igualmente importante ha sido estudiada; los resultados a la fecha no son muy satisfactorios.

Investigaciones sobre la rapidez de flotación.-

Son posibles cuatro métodos para formular las ecuaciones de la rapidez de flotación que son:

- 1.- Empírico.- La curva se ajusta a los datos sobre tiempo y recuperación. Este es el método más obvio, aunque no existe ninguna evidencia de que haya sido utilizado en forma directa. Indirectamente es la base para el punto 2, que se explica a continuación.

2.- Semi-empírico.- elección de una ecuación diferencial que es integrada entre límites convenientes. Este es el método más ampliamente utilizado, las ecuaciones son similares en forma a las del punto 3.

3.- análoga.- Aplicación de ideas derivadas de la cinética química con sus modificaciones. El orden de la reacción se requiere en esta formulación.

4.- Aplicación de la hidrodinámica a una hipótesis de encuentro partícula-burbuja para obtener las ecuaciones de la probabilidad y frecuencia del encuentro, captura y cantidad de sólidos extraídos de la celda.

Algunos Conceptos Sobre la Rapidez de Flotación.-

Sobre la base de las formas algebraicas que describen la ecuación de la rapidez de flotación, Grúnder y Kadur¹ prestaron atención a las analogías con la cinética química. Later y Schumann² encontraron que la rapidez de flotación tiene el mismo significado dimensional que la rapidez de reacción para una reacción química de primer orden, y que los dos parámetros son similarmente relacionados a las cinéticas de los procesos respectivos por ellos descritos. Así, la cinética química concierne con las interacciones entre átomos, moléculas o iones, en tanto que la cinética de flotación concierne con la interacción entre burbujas y partículas.

Analogías con la Cinética Química.-

Desde este punto de vista un producto general (π) representando una ecuación cinética del proceso de flotación puede ser postulado :

$$\frac{dC}{dt} = -k_i \pi C_i^{n_i} \quad (1)$$

donde C_i representa la concentración de un constituyente particular en la celda (por ejemplo; aire, ganga, material flotable). En particular, C representa el material flotable en tanto que n_i especifica el orden de la reacción. La ecuación (1) como es mostrada es compleja de manejar pero puede ser simplificada incluyendo todas las variables excepto la concentración de material flotable y la concentración de aire, C_a , en la constante de rapidez, k' . Esto es, usando

$$\frac{dC}{dt} = -k' C^n C_a^{n_a} \quad (2)$$

k es ahora una función compleja que incluye otras cosas como concentración de reactivos, tamaños de partículas y burbujas, diseño-

de la celda, tiempos de inducción, rango de espuma removida y fuerza del impelente. Si en un experimento controlado es posible mantener todas estas variables substancialmente constantes, entonces variando C y C_a , los exponentes n y n_a pueden ser determinados. Bajo estas circunstancias la ecuación de rapidez en esta forma más familiar es :

$$\frac{dC}{dt} = -K_n C^n \quad (3)$$

En la cual k_n es la constante de la rapidez de flotación y n es un número entero.

La definición de concentración es

$$C = \frac{M}{V} \quad (4)$$

donde M es masa y V volumen. M puede ser el total de sólido o solamente la porción flotable. V puede ser el volumen de la pulpa, incluyendo el aire, excluyendo el aire o el volumen de agua.

Para simplificar la formulación, V debe ser constante a través del experimento.

La ecuación (1) puede ser escrita en términos de recuperación, con R definido por:

$$R = \frac{M_o - M}{M_o} \quad (5)$$

o por

$$R = \frac{C_o - C}{C_o} \quad (6)$$

El subíndice 0 se refiere al valor inicial de la variable. Si el subíndice, es ∞ , se refiere al valor de la variable después de una prolongada flotación.

$$R_{\infty} = \frac{M_o - M_{\infty}}{M_o} = \frac{C_o - C_{\infty}}{C_o} \quad (7)$$

Si M es solo material flotable, entonces:

Las dimensiones de k_n son:

$$[K_n] = [M]^{1-n} [L]^{3n-3} [T]^{-1} \quad (8)$$

La ecuación de primer orden.- Con $n=1$ en la ecuación (1) para la primera integración da:

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (9)$$

Para las condiciones $C_1 = C_0$ cuando $t = 0$, y $C_1 = C$ cuando $t = t$. Por representación gráfica ésto puede ser escrito como:

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_1 t \quad (10)$$

Una representación gráfica de $\ln \frac{C_0}{C}$ vs t sobre un pape cuadrícula-do, o de $\frac{C_0}{C}$ vs t sobre un papel semilogarítmico resultará en una línea recta con inclinación k_1 si la ecuación de primer orden se aplica.

Cuando la flotación es prolongada, algún material aparentemente flotable puede quedar fijo en la pulpa. Así esto puede ser preferible para el valor escogido para C_0 referente solo a la porción de la alimentación que flotará por un tiempo prolongado. Esto puede ser determinado por el método de semi-intermitantes en el cual, la prueba lleva afuera solo muy poco material flotable en el último intervalo. La concentración del material remanente en las colas C deducido para el material en la alimentación C_0 da un valor corregido, $C_0 = C$ reemplazando C_0 es la ecuación 13, y C es reemplazado por $C_0 - C$. Esto resulta directamente en la ecuación diferencial.

$$\frac{dC}{dt} = -K_n [C - C_\infty]^n \quad (11)$$

integrada entre los límites apropiados. La constante de rapidez en las ecuaciones (3) y (11) son diferentes, dependiendo de como C esté definido.

Si el valor de C_{∞} no se conoce directamente, este puede ser en contrado por

$$C - C_{\infty} = (C_0 - C_{\infty}) e^{-k_1 t} \quad (12)$$

Escribiendo la ecuación (11) en términos de recuperación para las ecuaciones (6) y (7) obtenemos

$$\frac{dR}{dt} = K_r C_0^{n-1} (R_{\infty} - R)^n \quad (13)$$

cuando $n = 1$, el término C_0 desaparecería y por integración (cuando $t = 0$, entonces $R = 0$)

$$R = R_{\infty} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

Esta ecuación fue primeramente sugerida por García³ sobre bases empíricas. Arbiter⁴ y Hukki⁵ discutieron esto, concluyendo después de rigurosas pruebas que era una ecuación sin validez.

Pruebas de semi-intermitentes y de flujo continuo.-

Las pruebas de semi-intermitentes y de flujo continuo han sido estudiadas por muchos años. El primer método fue introducido por Schuhmann⁶ y los críticos más severos de las pruebas de semi-intermitentes y favorecedores de las pruebas continuas han sido Brown y Smith^{7,8}. Han mostrado que las pruebas de semi-intermitentes pueden conducir a conclusiones erróneas, por ejemplo; pueden ser velados los efectos de las arcillas sobre el carbón. Además en las pruebas de semi-intermitentes la constante de rapidez y la recuperación pueden disminuir con el aumento de la densidad de la pulpa, pero en las pruebas de flujo continuo, la constante de rapidez es casi totalmente independiente de la densidad de pulpa. La constante de rapidez que ellos calcularon fue en efecto k_1^x ; y concluyeron que como es independiente de la concentración debían aplicar una ecuación de primer grado.

$$\text{Cte. de rapidez} = \frac{\text{Rapidez de flotación}}{\text{Masa en la pulpa}}$$

$$\text{Cte. de rapidez} = \frac{\text{Rapidez de recuperación de concentrados}}{(\text{Volumen de pulpa})^x (\text{Concentración en colas})^6}$$

Entre sus conclusiones afirman que la medición de la rapidez de flotación y otros aspectos significativos de la flotación, es difícil, sino imposible, en pruebas de intermitentes, debido a la gran variedad y rapidez de cambios en el sistema bajo examen. En la discusión sobre datos de cinética presentada por Bennet, Chapman y Dell⁹, Smith señaló que algunas de sus conclusiones relativas a la relación entre la rapidez de flotación y el tamaño de partícula puede haber sido una consecuencia de las pruebas de semi-intermitentes. La dificultad en medir el tiempo de pruebas de semi-intermitentes han sido referidas por Sutherland y Wark^{10,11} quienes señalan que la espuma comienza a formarse segundos después del momento cero. Consideran que es mucho más

simple interpretar datos derivados de pruebas de flujo continuo donde se establece un estado continuo. Esto implica que muchos de los datos de la cinética reportados en la literatura no son muy confiables. Una mayor crítica de las pruebas de semi-intermitentes radica en que no solo la concentración de los minerales sino también la concentración de los reactivos varían con el tiempo. Sin embargo, en este último aspecto aún las pruebas continuas pueden no ser muy confiables. Por ejemplo; en el trabajo de Brown-Smith^{7,8} el espumante, (ácido cresílico) es adsorbido por el carbón. Por otra parte, una parte de su investigación fue llevada a cabo con NaCl como espumante ya que éste no se adsorbe como lo mostraron Jowett y Safvi¹². Esos autores llevaron a cabo toda su investigación con NaCl como espumante para evitar problemas de adsorción.

La cinética y los mecanismos de flotación.-

Una meta de los estudios de la rapidez de flotación es la reducción de la variabilidad total del sistema de flotación a la forma matemática. Además de las ventajas prácticas, el establecimiento de la forma y constantes de las ecuaciones de rapidez tendrían ventajas teóricas igualmente.

La teoría de la flotación trata sobre dos aspectos principales:

- 1.- Las características fisicoquímicas de la interacción mineral colector.
- 2.- La naturaleza del proceso de agregado de partícula-burbuja. Mientras que la cinética del proceso depende directamente del punto 1, en tanto que la presencia de colector es generalmente una condición necesaria de flotabilidad, el estudio de la cinética no contribuye directamente a una comprensión de la química de superficies. Por otra parte, datos confiables sobre la cinética de flotación serán los medios más convenientes de distinguir entre las hipótesis relativas a la agregación de partícula-burbuja.

En la escala macroscópica los estudios cinéticos tratan sobre la rapidez de remoción de material flotable de las celdas; a microescala el suceso unitario es la formación del agregado partícula-burbuja, donde la cinética del microproceso determina la cinética global. El problema básico en la rapidez absoluta de flotación es elaborar un modelo para el microproceso para desarrollar ecuaciones cinéticas en base al modelo, y a sujetar estas a pruebas experimentales apropiadas.

Mecanismos de Agregado.-

Se han propuesto tres mecanismos de agregado, aunque ninguno ha sido establecido bajo condiciones reales de flotación.

Cada uno de los tres mecanismos ha sido medido con apoyo experimental, mediante evidencia ya sea visual o fotográfica en sistemas simplificados o mediante la evidencia indirecta y circunstancial en sistemas de flotación. Estos mecanismos son :

- 1.- Agregado directo mediante la colisión de burbuja y partícula.
- 2.- Precipitación de gas disuelto sobre superficies de partículas hidrofóbicas.
- 3.- La hipótesis de Taggart sobre colección en la columna de espuma en celdas neumáticas. (Este sistema nunca fué aceptado y dada la desaparición de estas celdas, es ahora de interés histórico únicamente).

Así pues la discriminación entre mecanismos de colisión y precipitación sigue siendo un problema mayor no resuelto - importante ya que su solución y la determinación de la importancia relativa de cualquiera de los mecanismos bajo circunstancias diversas permitirá un diseño racional más bien que empírico, de celdas de flotación.

Mecanismo de Colisión.-

Aunque Schuhmann¹³ había expresado muy generalmente una rapidez de flotación en términos de probabilidades de colisión; el análisis

lisis de Sutherland fue el primer intento detallado para desarrollar la relación entre una constante de rapidez y una hidrodinámica de colisión¹⁴. Obtuvo la siguiente ecuación :

$$K = 3\pi \theta \operatorname{sech}^2 \left[\frac{3U\lambda}{4R} \right] R \gamma U N' \quad (15)$$

donde R es el radio de la burbuja, r es el radio de la partícula, U es la velocidad relativa, N' es la concentración de las burbujas, λ es el tiempo de inducción, θ es la fracción de las partículas remanentes en la espuma, y k es la constante de rapidez. De ésta - una relación entre la rapidez y el tamaño de partícula fué encontrada en la forma :

$$K = \frac{K_1 \gamma}{K_2 \gamma} \quad (16)$$

donde K_1 y K_2 son constantes adicionales. Aunque Sutherland mostró que los datos de flotación de galena se ajustaron a una ecuación de ésta forma aproximadamente, la congruencia puede ser fortuita ya que al desarrollar la ecuación (15), Sutherland propone que el contacto se efectúa únicamente por intercepción conforme las partículas se mueven en flujos ordenados alrededor de las burbujas, esto ignora los efectos de inercia entre los cuales las partículas se mueven a través de estos flujos.

Derjaguin y Dukhin¹⁵ recientemente publicaron una teoría detallada de interacción partícula-burbuja para tamaños de partículas pequeñas y medianas (menores de 100 μ). Consideran los efectos de inercia como eliminables abajo de aproximadamente 15 ; el espacio alrededor de la burbuja se divide en tres áreas; con el área exterior involucrando no solamente efectos gravitacionales e inerciales. En la zona 2 las fuerzas debidas a una difusión son postu

ladas (efectos difusioforéticos); y en el área tres se involucran fuerzas que determinan si la película líquida que interviene se romperá o no. Aunque algunas de las suposiciones hechas son restrictivas (por ejemplo, ausencia de turbulencia); éste es tal vez el análisis más detallado que se haya hecho del mecanismo de colisión.

Mecanismo de Precipitación.-

Bajo condiciones de laboratorio, la flotación mediante precipitación de gas puede ser mostrada fácilmente. Smith¹⁶ y Klassen¹⁷ han revisado recientemente los factores controlantes. Este mecanismo había sido avanzado por Taggart^{18,19} como dominante en celdas mecánicas pero inadecuado para Gaudin²⁰ y Wark²¹. Los aspectos más importantes de la precipitación son la rapidez de solución de aire en la pulpa y la rapidez de formación y crecimiento de burbujas en superficies hidrofóbicas. La rapidez de solución depende de la intensidad de agitación, la presión y el área interfacial de burbuja-agua. La rapidez de formación y crecimiento de burbujas dependen de factores tales como supersaturación, difusividad de gas disuelto, tensión superficial y ángulo de contacto.

Klassen¹⁷ mantiene que la aplicación y control de condiciones adecuadas para producir precipitación de gas mejoran la flotación de partículas tanto muy ásperas como muy finas.

En el caso de las partículas ásperas, la formación de varias burbujas como resultado de la precipitación es conceptuado como más probable que la colisión. Para las partículas muy finas, las probabilidades de colisión son progresivamente menores a medida que decrece el tamaño, de modo que, en algún punto bajo condiciones favorables para la precipitación, la probabilidad de su ocurrencia será más favorable que para la colisión-.

Tamaño de partícula y rapidez de flotación.-

La variante de recuperación con tamaños de partícula muestra una tendencia general, independientemente del mineral, colector o máquina de flotación; para minerales en el extremo áspero, la recuperación desciende rápidamente; pero aproximadamente a 35 mallas en máquinas convencionales con tamaño decreciente menor a \pm 200 mallas, la recuperación permanece constante y luego declina en forma uniforme debido a floculación.

Dada la importancia práctica de entender el efecto del tamaño de partícula el aspecto ha sido estudiado desde los puntos de vista estático, dinámico y cinético.

Gaudin²⁰ calculó un límite de tamaño para flotación (tamaño superior) y mostró que este congruía frecuentemente con resultados experimentales. Sin embargo la observación de pulpas de flotación a 65 mallas en celdas transparentes de laboratorio indicará únicamente la suspensión parcial de partículas en el área de alcance del tamaño más áspero. Esto ha sido confirmado al muestreo de una pulpa de porfiria de cobre en una celda mecánica de 70 ft³ donde se encontró, al nivel del impelente, una marcada segregación de las partículas más ásperas. Sin embargo en una máquina idéntica y una pulpa más fina y una alimentación y potencia mayor; la suspensión fue muy uniforme. Así muy aparte del equilibrio burbuja-partícula, bajo condiciones idealizadas, la probabilidad de flotación de partículas ásperas puede ser menor dada a una posición menos favorable en la celda vis-a-vis de partículas finas.

El análisis de Sutherland ya mencionado basado en la probabilidad de colisión entre una partícula y burbuja, predijo una relación entre el tamaño de partícula y la rapidez de flotación, bajo condiciones de flujo continuo de la forma dada por la ecuación (16).

Efectos de Agentes.-

Colectores.- La identidad y concentración del colector son dos de las variables, importantes controladoras de la rapidez de flotación. La concentración del colector, a través de la isoterma de adsorción, controla la capacidad potencial de adherencia de las partículas para las burbujas. La estructura del colector en especial su longitud de cadena, puede así mismo afectar la adherencia de burbuja-partícula. Otros agentes que también pueden afectar la rapidez de flotación son; los depresores (adsorción competitiva) y activantes (Coadsorción).

Entre otros Beloglozov²² y Schuhmann¹³ han estudiado esto cuantitativamente. Usando constantes de rapidez de primer orden encontraron que las constantes aumentaban con la concentración de colector hasta un límite y que la constante para una serie homóloga de colectores esta variaba de acuerdo a la longitud de cadena. En sistemas prácticos de flotación, no es probable que los agentes sean controlantes naturales de la rapidez, excepto cuando la selectividad se obtiene a través de muy escasa adición de colector.

Espumantes.- La función mayor de un espumante es permitir la formación de una espuma estable como resultado de su actividad de superficie. Sin embargo puede tener efectos adicionales importantes, desde el punto de vista cinético; como por ejemplo la distribución del tamaño y velocidad de las burbujas. La velocidad en aumento de las burbujas en agua quieta se complica por la deformación de la forma esférica y desviación de la trayectoria rectilínea, esto es una función del tamaño de burbuja: bajo aproximadamente un diámetro inferior a 0.7 mm. el ascenso es rectilíneo; entre 0.7 y 3 mm. se desarrollan trayectorias zigzageantes, aunque la razón de este movimiento no está clara.

En presencia de un agente tensoactivo, una burbuja se comportará sobre una gran extensión de tamaños como una esfera sólida. El punto en el cual la velocidad se convierte en la de una esfera rígida, ocurre en un tamaño mayor en ausencia de un agente activo de superficie. Esta acción es un descubrimiento de fecha reciente. Hartunian y Sears²³ en el curso de sus investigaciones sobre la inestabilidad de pequeñas burbujas de gas en movimiento en diversos líquidos, reportan que "concentraciones ligeras de impurezas en líquidos, tienen efectos profundos en los movimientos de burbujas de gas a través de ellos".

Conclusiones.- En éste capítulo se han hecho consideraciones sobre la flotación sin tener en cuenta los micromecanismos y tomando en cuenta únicamente los balances de masa y rapidez. Los conceptos utilizados fueron analogías formales a la cinética química y los mecanismos son intentos únicamente generales de una interpretación física. Surge entonces un modelo matemático del proceso. También se consideran diversos modelos que probablemente se combinan en la flotación. El problema sobresaliente en la cinética de flotación es establecer un nexo entre los dos enfoques por medio de demostración conclusiva de los mecanismos de flotación donde los resultados se expresan en forma de ecuaciones de rapidez.

Un primer intento de examinar la flotación mediante observación directa con las técnicas cinematográficas tridimensionales de alta velocidad, desarrolladas por Benett²⁴ son prometedoras.

Así las investigaciones de cinética de flotación que comenzaron hace aproximadamente 25 años procedieron de modelos muy simples del proceso y con métodos experimentales relativamente rudimentarios. Los resultados a la fecha pueden ser conceptuados como exploratorios sirviendo para ilustrar la complejidad del proceso.

Investigadores futuros deben tomar pleno conocimiento de las dificultades matemáticas y físicas y deben prepararse para utilizar técnicas avanzadas experimentales y computación. Así las ven taj_{as} potenciales del enfoque deben de realizarse completamente.

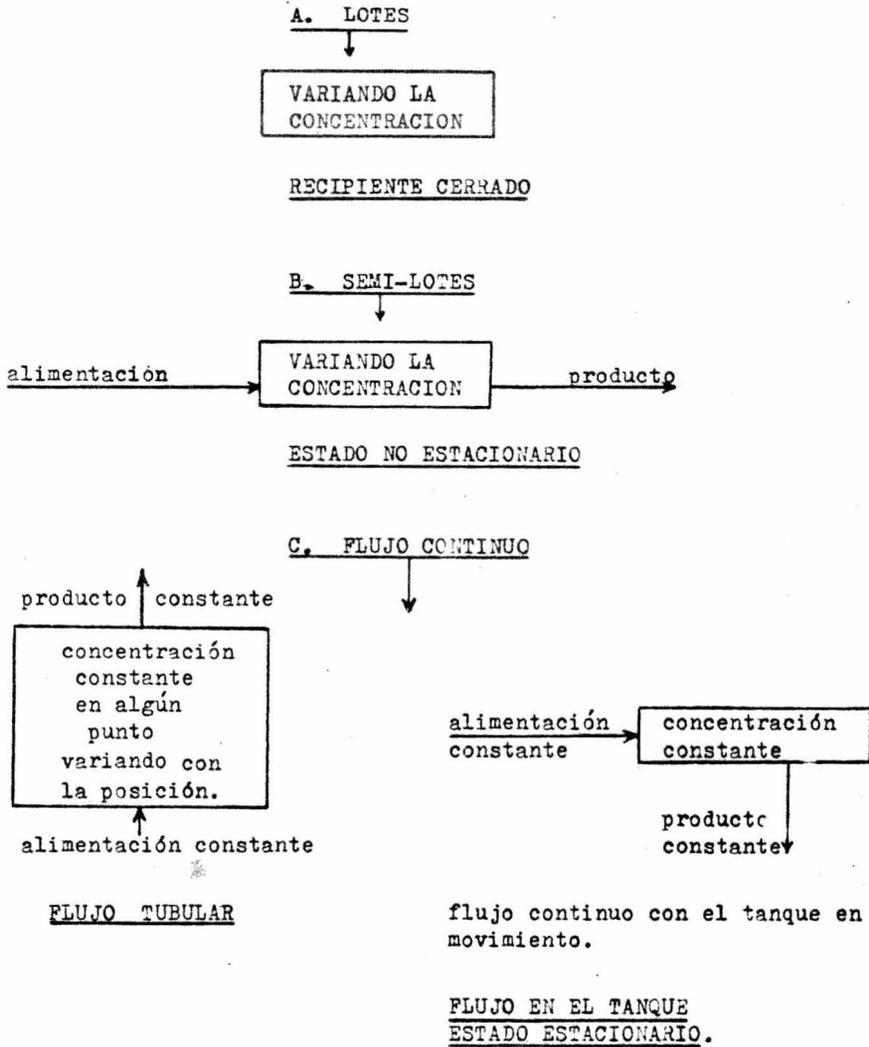


Fig. 1.- Tratamiento por lotes y tratamiento continuo.

TABLA 1. Las Variables de Flotación.

<u>Materia Prima</u>	<u>Trituración y Clasificación</u>
Constituyentes solubles del mineral.	Grado de dureza del mineral y de la ganga
Naturaleza del mineral-Ganga presente	Tiempo en el circuito de - trituración
Grado de oxidación del-mineral.	Tipo de máquina usada
Oxidación durante la ex-tracción.	Tipo de trituración - ya - sea molino de bolas o moli-no de rodillos
Cantidad de agua dispo-nible.	Oxidación durante la tritu-ración.
Impurezas solubles en - el agua, especialmente-sales de metales pesa - dos.	Agentes químicos agregados-durante la trituración
Presencia de gases di - sueltos, por ejem. H_2S - o SO_2 en el agua de lá-mina, si ésta debe ser- usada.	Densidad de pulpa durante - la trituración.
Grado de alcalinidad o- de acidez del agua.	
 <u>Acondicionamiento</u>	 <u>Flotación</u>
Densidad de pulpa	Densidad de pulpa
Agentes químicos usados	Tamaño de partícula
Forma y orden de agre - gar los reactivos	Temperatura
Temperatura	pH
Intensidad de agitación	Circulación de la carga
	Tiempo en la celda
	Geometría de la celda
	Velocidad del impelente
	Grado y tipo de aeración
	Altura de la espuma
	Reactivos químicos usados

REFERENCIAS

- 1.- W. Grunder and E. Kadur: Metall. u. Erz., 1940, vol. 37, p. 367.
- 2.- R. Schuhmann: J. Phys. Chem., 1942, vol. 46, p. 891.
- 3.- H. Garcia-Zuniga: Bol. Soc. Nac. Min., Santiago, 1935, vol. 47-
p. 83.
- 4.- N. Arbiter: AIME Trans., 1951, vol. 190, p. 791.
- 5.- R. T. Hukki: AIME Trans., 1953, vol. 196, p. 1122.
- 6.- R. Schuhmann: J. Phys. Chem., 1942, vol. 46, p. 891.
- 7.- D. J. Brown and H. G. Smith: Colliery Engineering, 1954, vol. -
31, p. 245.
- 8.- D. J. Brown and H. G. Smith: Trans. Inst. of Mining Engineers,-
1954, vol. 113, p. 1001.
- 9.- A. J. R. Bennet, W. R. Chapman, and C. C. Dell: Studies in --
Froth Flotation of Coal, Third Int. Coal Preparation Congress,-
Inst. National de l'Industrie Charbonniere, Liege, 1958.
- 10- K. L. Sutherland: J. Phys. Chem., 1948, vol. 52, p. 394.
- 11- K. L. Sutherland and I. W. Wark: Principles of Flotation. Aus -
tralasian Inst. of Mining & Metallurgy, Melbourne, 1955.
- 12- A. Jowett and S. M. A. Safvi: Refinements in Methods of Deter -
mining Flotation Rates, AIME, 1960, vol. 217, p. 351.
- 13- R. Schuhmann: J. Phys. Chem., 1942, vol. 46, p. 891.
- 14- K. L. Sutherland: J. Phys. Chem., 1948, vol. 52, p. 394.
- 15- B. V. Derjaguin and S. S. Dukhin: Inst. of Mining & Metallurgy
Trans., 1961, vol. 70, p. 221.
- 16- H. G. Smith, J. Abbott and A. Z. Frangiskos: Second Symposium -
on Coal Preparation, Leeds, 1957, p. 329.
- 17- V. I. Klassen: Proc. Int. Mineral Processing Congress, Inst. of
Mining & Metallurgy, London, 1960, p. 309.
- 18- A. F. Taggart: Handbook of Mineral Dressing, John Wiley and -
Sons Inc., New York, 1945.
- 19- A. F. Taggart: Elements of Ore Dressing, New York, 1951.

- 20.- A. M. Gaudin: Flotation, McGraw-Hill Book Co., New York, 1st Ed. 1932, 2nd Ed. 1957.
- 21.- K. L. Sutherland and I. W. Wark: Principles of Flotation. - Australasian Inst. of Mining & Metallurgy, Melbourne, 1955.
- 22.- K. F. Beloglozov: Tsvetyne Metal, 1939, vol. 9., p. 70.
- 23.- R. A. Kartunian and W. R. Sears: J. Fluid Mech., 1957, vol.-3, p. 27.
- 24.- A. J. R. Bennett, W. R. Chapman, and C. C. Dell: Studies in-Froth Flotation of Coal, Third Int. Coal Preparation Congres, Inst. National de l'Industrie Charbonniere, Liege, 1958.

CAPITULO III

ALGUNOS ASPECTOS DE LA FLOTACION DE MINERALES NO METALICOS.

En este capítulo se presentan conceptos modernos de la flotación de minerales no metálicos; tales como óxidos, silicatos, sulfatos, carbonatos etc.

El propósito es ampliar los datos, particularmente en vista de nuevos experimentos recientes que nos proyectan una nueva luz sobre los principios de la flotación de minerales no metálicos.

La flotación selectiva en sistemas no metálicos es frecuentemente difícil en el sentido de que, una clase de compuestos, los ácidos carboxílicos, pueden flotar casi toda la gama de minerales no metálicos bajo condiciones adecuadas.

En la flotación de sulfuros, se forma una fuerte liga química adsorbente entre el mineral y el colector. En el caso de los óxidos no metálicos, la adsorción del colector resulta primariamente de las fuerzas físicas que son débiles, la atracción electrostática y las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las cadenas de hidrocarburos. En la flotación de minerales salinos los ácidos carboxílicos son adsorbidos tanto por fuerzas físicas como químicas. Lo que más contribuye al entendimiento de la flotación de minerales no metálicos es el estudio del efecto de las fuerzas eléctricas superpuestas a las fuerzas químicas adsorbentes.

En este capítulo será explicada la conducta de la flotación de minerales no metálicos en términos de estructura de cristales, propiedades de superficie y mecánica de la adsorción.

Estructura química de minerales no metálicos.- La facilidad de flotar de minerales como el azufre, grafito y talco ha sido co-

nocida durante mucho tiempo pero la literatura existente no ha -
 contenido una discusión comprensiva de la influencia notable de-
 la química de cristales en los procesos de flotación. Por medio-
 de un estudio de flotación, Gaudin, Miaw y Spedden¹ mostraron que
 la flotabilidad natural resulta cuando al menos alguna fractura-
 o división de la superficie se forma sin la ruptura de ligas in-
 teratómicas.

Enlaces.- Pueden distinguirse cuatro tipos generales de enlaces-
 que mantienen ligados átomos unidos en cristales. Estos son el -
 iónico, covalente, metálico y Van der Waals.

En el enlace iónico la fuerza coersitiva es la atracción elec -
 trostática entre iones cargados opuestamente. Es tipificado por-
 el cloruro de sodio en el cual el Na^+ ha donado un electrón ex -
 terior para formar Cl^- para darle a cada ión la estructura de -
 gas inerte más cercana.

El enlace covalente es en el que los átomos comparten uno o más-
 pares de electrones y así realizan la estructura estable de gas-
 inerte. La mayoría de las moléculas orgánicas tienen éste tipo -
 de ligaduras, que, entre los minerales está tipificada por el -
 diamante. En la estructura del diamante cada carbón comparte un-
 electrón con los cuatro átomos de carbón adyacentes.

El enlace de Van der Waals que es muy débil se encuentra tipifi-
 cado por los gases nobles y se debe principalmente a la polariza-
 ción inducida que resulta de los dipolos instantáneos causados -
 por el movimiento electrónico.

En el enlace metálico los electrones de valencia se comportan co-
 mo si se encontraran relativamente libres para moverse por toda-
 la red cristalina. Los electrones forman un mar de cargas negati-
 vas, que mantienen a los átomos estrechamente unidos en el sólido
 metálico. Este tipo de ligadura no se encuentra en minerales-
 no metálicos y se restringe a los metales nativos y minerales co-
 mo la molibdenita y la estibnita.

Algunos ejemplos de minerales que caen precisamente en estas categorías mencionadas son pocos ya que generalmente se observan graduaciones y mezclas. La ilustración de Dennen's de la transición entre las formas de enlace de minerales se presenta en la figura 1.

Tamaño iónico.- En un cristal iónico los átomos pueden conceptuarse como esferas; los radios iónicos de varios iones de interés para la mineralogía no metálica son dados en la tabla 1.

Coordinación y Substitución.- La colocación de átomos es controlada por consideraciones de orden geométrico y de valencias. La coordinación geométrica de aniones alrededor de un catión o viceversa fue mostrada por Pauling.² En base a simples consideraciones geométricas se elaboró una tabla de relaciones de radios de catión-anión. (ver tabla 2) Debe notarse que el Al-O puede ser coordinado ya sea en forma tetrahédrica u octahédrica ya que su relación de radios que es de 0.36 se encuentra situado cerca del límite inferior para un número de coordinación de 6. De igual modo el Ca nos muestra números de coordinación de 6 (calcita), 8 (fluorita), y 9 (aragonita).

Ya que la coordinación de aniones alrededor de un catión se determina por el radio del catión, la substitución de un ion por otro depende principalmente de su tamaño. Donde hay un cambio en valencia en el ion que se está substituyendo, el excedente o el déficit de carga ha de ser compensado en otro lugar en el cristal. Un buen ejemplo de esto son los feldespatos que radican en redes tridimensionales de tetrahedros ligados en los cuales parte del Si es reemplazado por Al. En la albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, esta substitución requiere la introducción de un ión monovalente para mantener la neutralidad.

En la anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, se introduce un ion bivalente para mantener la neutralidad conforme el Si^{+4} se reemplaza por Al^{+3} . Existe una serie isomorfa entre la albita y la anortita pero no con los feldespatos potásicos. La razón de esto es la similitud entre el Na^+ y el Ca^{++} en tamaño, mientras que el K^+ es mucho mayor (ver tabla 1).

Los aniones también se substituyen unos a otros, por ejemplo - el F^- y OH^- tienen casi el mismo radio iónico que el O^- . La substitución aniónica compensa frecuentemente un excedente en carga incurrida en la substitución catiónica.

Estructuras con enlaces Van der Waals.- El azufre se compone de 8 átomos de azufre unidos por ligaduras covalentes, y estos grupos a su vez son ligados por enlaces de Van der Waals.

Gaudin ³mostró que el azufre flota rápidamente como debería ser esperado para una superficie no mojable y no polar. La superficie no polar se debe a una fractura del cristal que ocurre a lo largo de los planos de las ligaduras débiles de Van der Waals.

El grafito tiene una estructura laminar con átomos de carbón - dispuestos en placas o láminas en un arreglo hexagonal con una distancia de eje C-C de 1.42 A. Las placas se mantienen ligadas por enlaces de Van der Waals produciendo así una superficie no polar cuando se rompen; al igual que el azufre el grafito es naturalmente flotable. Claro que no debe inferirse que todas las ligaduras quebradas serían apolares. Las substituciones e imperfecciones atómicas en un mineral natural así como en ligas C-C resultarán en algunas porciones de la superficie polares.

Sin embargo hay cantidad suficiente de una superficie no polar para que el mineral flote naturalmente o necesite solamente un ligero movimiento con un reactivo oleaginoso para flotar con prontitud.

Los Haluros Alcalinos.- La halita NaCl , es un compuesto iónico formado de átomos de carga unitaria, tiene una estructura cúbica centrada en las caras como casi todos los haluros alcalinos. La capacidad de una amina para flotar silvita (KCl) pero no halita se debe en parte a la similitud del tamaño entre el ion K^+ y el ion de amina comparado con la más pequeña partícula de el ion Na^+ .

Carbonatos, Sulfatos y Fosfatos.- Estos son cristales más complejos en los cuales el anión está ligado por fuerzas covalentes y es a su vez ligado al catión por fuerzas iónicas.

La fuerte ligadura covalente dentro de estos aniones complejos se revela por la reducción de aproximadamente 0.2 Å en las distancias interatómicas en comparación a la suma de radios. Así pues estos aniones complejos deben ser tratados como entidades. La flotación de esta clase de compuestos que incluyen minerales tales como calcita, berita, apatita y asquelita se efectúa ordinariamente por medio de un ácido carboxílico. El agregado del colector parece ser controlado por una quimisorción de catión-colector. Algunos minerales como los óxidos metálicos de Mn muestran evidencia tanto de afinidad física como química para el colector mientras que el TiO_2 y el SnO_2 , aparentemente muestran solo afinidad física para el colector.

Silicatos.- Los silicatos se encuentran en mayor abundancia en la corteza terrestre. No solo son importantes como minerales - comerciales sino por lo general forman parte de la ganga en - otros minerales.

Todos los minerales silicosos están formados de tetrahedros si licosos; en esta unidad un átomo de silicio se sitúa en el cen tro de cuatro átomos tetrahedricamente coordinantes de oxígeno. El método por el cual estos tetrahedros silicosos se ligan me diante la compartición de átomos de oxígeno entre los tetrahe dros determina las propiedades de los diversos silicatos. Esto se resume en la tabla 3.

Cuando no se comparte ningún oxígeno la carga negativa de uno de los tetrahedros individuales es compensada por cationes in tersticiales. Esta estructura lleva a la superficie polar a - fracturarse. Ejemplos de minerales con esta estructura son: - zircon (Zr_2SiO_4), forsterita (Mg_2SiO_4), almandita ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$) willemita (Zn_2SiO_4).

Cuando se comparte un oxígeno, pares de tetrahedros de Si exis ten en el cristal, los cuales son ligados ionicamente con ca- tiones. Un ejemplo de un mineral de este tipo de estructura es la hemimorfita $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$.

El compartir 2 átomos de oxígeno puede resultar en cadenas in finitas de tetrahedros de silicio con cationes que ligan las - cadenas en forma iónica. Ejemplos de ésta estructura son: wo- llastonita $CaSiO_3$, cummingtonita $(Mg, Fe)SiO_3$, espodumeno - $MgAl(SiO_3)_2$ y el piroxeno $MgSiO_3$. Si las cadenas se cierran; - una estructura anular como la que se encuentra en el berilio - $Be_3Al_2Si_5O_{13}$, puede resultar. La fractura de éstos minerales - resulta en una superficie polar.

Al compartir 2 1/2 oxígenos resulta una doble estructura en cadena. Minerales con éste tipo de enlace son la tremolita con fórmula $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ y la hornblenda.

Al compartir 3 átomos de oxígeno puede resultar una estructura láminar bidimensional. Los minerales de estructura láminar están formados por capas de tetrahedros de silicio condensados con gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ o brusita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en una variedad de formas. La sustitución atómica juega un papel importante en determinar la estructura de estos minerales.

El mineral laminar más común es el caolín o la caolinita que consiste en capas alternadas de tetrahedros silicosos y de hidroxido de aluminio (ver figura 2). Donde los iones hidroxilo de una de las placas puede entrar en contacto con los oxígenos tetrahedricos de la siguiente placa ocurre una debilitación y una hendidura estructural.

Si dos capas tetrahédricas de silicio se condensan con una capa de gibbsita, una de cada lado, resulta la pirofilita. (ver figura 2). Se forma talco cuando los tetrahedros silicosos se condensan con brusita. En la pirofilita y el talco existe una unidad eléctricamente balanceada y se forma una hendidura entre los enlaces débiles residuales oxígeno-oxígeno. La superficie de las placas es generalmente apolar en agua elevando la flotabilidad natural. Si uno de cada 4 Si^{+4} en la pirofilita es reemplazado por uno de Al^{+3} , la capa de la rejilla lleva una carga negativa y un ion K^+ debe de entrar entre las capas para transformar la pirofilita en mica muscovita. (ver figura 2). La sustitución ocurre en los tetrahedros de silicio por que las placas son ligadas por fuertes fuerzas eléctricas.

Absorción Física en Interfases Sólido-Líquido.- En la flotación de minerales como silicatos, los colectores parecen funcionar - como contraiones en la doble capa eléctrica en la interfase sólido-líquido. Como consecuencia, para entender la flotabilidad de éstos minerales, se deben de tener los conocimientos de la estructura de las interfases de la doble capa eléctrica.

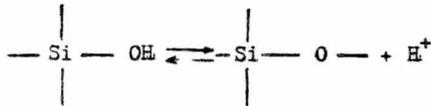
La doble capa eléctrica.- La figura 3 muestra una representación esquemática de la doble capa eléctrica. Esta muestra la carga de superficie σ_s debida a los iones determinantes de potencial y la carga de los contraiones σ_i requeridos para la electroneutralidad. La baja en el potencial de superficie ψ_0 a través de la doble capa puede ser dividida en 2 partes: ψ_s sobre la parte difusa de la doble capa y $\psi_0 - \psi_s$ entre la superficie y la primera capa de contraiones (el plano Stern).

El potencial ψ_s es generalmente presupuesto como el potencial zeta ζ .

Los iones colectores funcionan como contraiones en la doble capa. Los iones determinantes de potencial también tienen una mayor influencia ya que determinan el signo de la carga de superficie. A determinada concentración de iones determinantes de potencial en solución, la superficie esté sin carga y no existe una doble capa. La dependencia de la magnitud de la concentración de iones determinantes de potencial en solución es dada por la siguiente ecuación:

$$\psi = \frac{kT}{ve} \ln \frac{C_+}{C_+^0} = - \frac{kT}{ve} \ln \frac{C_-}{C_-^0} \quad (1)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, v es la valencia del ion determinante de potencial en cuestión, e es la carga del electrón, C_+ y C_- son las concentraciones de los iones determinantes de potencial en solución, y C_+^0 y C_-^0 son las concentraciones en el punto-ero-de-carga (ZPC). Para cada sólido los iones determinantes de potencial son únicos. En el caso de sólidos iónicos, son iones que constituyen la red cristalina, por ejemplo para el sulfato de bario son Ba^{++} y SO_4^{--} . En el caso de muchos óxidos minerales insolubles la superficie adquiere su carga en una forma bastante distinta, por ejemplo cuando se tritura el cuarzo bajo el agua, las ligaduras rotas en la superficie hacen una reacción con las moléculas de agua para formar una superficie silicosa ácida. La ionización de esta superficie silicosa ácida eleva la carga de la superficie de cuarzo como sigue:



Así pues, el H^+ y el OH^- son iones determinantes de potencial para el cuarzo ya que el pH de la solución controla la extensión de ionización de la superficie. Por consiguiente el control del pH del licor de flotación debe ser extremadamente importante en la flotación de un óxido mineral insoluble pero debe ser de menor importancia en la flotación de cristales iónicos. En la tabla 3 los iones determinantes de potencial y el ZPC para varios minerales no metálicos están resumidos.

La densidad de adsorción de los iones del colector pueden exceder grandemente la adsorción de los iones determinantes de potencial, relegando la adsorción de los iones determinantes de potencial a un papel secundario en concentraciones mayores de colector.

Los contraiones pueden ser diferenciados en dos categorías: aquellos que están anclados adyacentes a la superficie y aquellos iones libremente movibles que constituyen la capa difusa. El primer concepto de la capa anclada de contraiones se debe a Stern quien consideró estos iones como separados de la superficie por una distancia (ver figura 3). Más recientemente Graham⁴ modificó este modelo para incluir dos posibles planos de acercamiento dependiendo de que si los iones adsorbidos son o no hidratados. A la fecha no existe ninguna información que nos diga si los iones de colector adsorbidos son o no hidratados; por consiguiente, para esta discusión se utilizará el modelo Stern para la doble capa eléctrica.

Los contraiones que no poseen ninguna particular afinidad para la superficie se denominan electrolitos indiferentes. Estos iones funcionan meramente como contraiones que están agregados electrostáticamente a la superficie del mineral. La máxima densidad de adsorción sería aquella determinada por la cobertura de la monocapa de los iones determinantes de potencial.

La densidad de carga en una superficie cargada negativamente está dada por la ecuación Gouy-Chapman suponiendo que \bar{S} es idéntico a \bar{S}_0 .

$$\sigma_{d+} = \sqrt{\frac{2\epsilon n k T}{\pi}} \operatorname{sen} h\left(\frac{v e \bar{\zeta}}{2 k T}\right) \quad (2)$$

donde n es el número de iones por c.c. en la solución y ϵ es la constante dieléctrica de el solvente. Para esta ecuación la densidad de adsorción de los contraiones cargados positivamente en moles por cm^2 Γ_+ puede calcularse por la siguiente ecuación:

$$\Gamma_+ = \frac{\sigma_{d+}}{veN} = \frac{6.1 \times 10^{-11}}{v} \sqrt{C} \left\{ \exp(19.46 \sqrt{\zeta}) - 1 \right\} \quad (2)$$

donde N es el número de Avogadro y c es la concentración de los contraiones en moles por litro. Bajo condiciones donde ζ no sufre cambio apreciable, la densidad de adsorción de los contraiones indiferentes es proporcional a la raíz cuadrada de su concentración en masa.

Aunque los contraiones cargados opuestamente a la superficie están en considerable exceso en la doble capa, los iones cargados similarmente a la superficie también se encuentran presentes. A través de la parte difusa de la doble capa, la relación media de aniones a cationes que es $\frac{\sigma_-}{\sigma_+}$ puede ser evaluada como una función del potencial zeta ζ de la relación:

$$\frac{\sigma_-}{\sigma_+} = - \frac{\left[\exp\left(\frac{y}{2}\right) - 1 \right]}{\left[\exp\left(-\frac{y}{2}\right) - 1 \right]} \quad (4)$$

donde $y = \frac{ve\zeta}{kT}$. Cuando ζ es +100 mV, por ejemplo, el ratio de cationes a aniones en la parte difusa de la doble capa es 1 a 7 y a +25 mV es 1 a 2.

Por lo tanto cerca del ZPC puede ocurrir alguna flotación con un colector cargado similarmente a la superficie ya que la cobertura de la superficie que es tan baja como en un 3% puede ser suficiente para una buena flotación.

Por el método mediante el cual las sales afectan el potencial zeta de cuarzo, es posible aseverar si el contraión tiene alguna afinidad especial para la superficie. En la figura 4 el potencial zeta de corundum se presenta como una función de la concentración del cloruro de sodio, sulfato de sodio, y el sulfato de decil de amonio en solución. Estas curvas muestran que los mecanismos de adsorción de los aniones son diferentes. En el caso de el el cloruro de sodio el Cl^- se adsorbe solamente mediante la afinidad electrostática entre el sólido cargado positivamente y el anión; si los iones se adsorben solamente debido a la atracción electrostática la densidad de adsorción dentro del plano del modelo Stern es :

$$\Gamma_i = 2rn \exp\left(\frac{-ve\zeta}{kT}\right) \quad (5)$$

donde r es el radio de el contraión adsorbido, n es el número de iones por c.c. en masa, y Γ_i es la densidad de adsorción en iones por cm^2 en el plano Stern.

Observando la figura 4 vemos que el sulfato de sodio, puede cambiar el signo de ζ . Así el SO_4^{2-} tiene que tener especial afinidad por la superficie además de la atracción electrostática y por lo tanto es posible tener una carga mayor en el plano Stern que en la superficie. El origen de esta afinidad específica de iones bivalentes por la superficie no es clara en el momento presente.

La afinidad puede deberse a fuerzas químicas como ocurre en la adsorción de iones iodados cargados positivamente sobre mercurio o puede resultar de grandes fuerzas eléctricas locales entre un anión bivalente y una simple superficie positiva.

Intercambio de Iones en la Doble Capa .- La estructura de la parte difusa de la doble capa eléctrica depende de la composición de la solución. Un cambio en la composición de la masa de la solución puede provocar un cambio iónico dentro de la doble capa, que puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}} = K \frac{C_a}{C_b} \quad (6)$$

donde \sqrt{a} y \sqrt{b} son la densidad de adsorción en la doble capa, C_a y C_b son las concentraciones en masa respectivamente y K es una constante. Para contraiones indiferentes tales como K^+ y Na^+ K tendrá un valor cercano a la unidad. Sin embargo los iones que tienen fuerte afinidad por la superficie tenderán a concentrarse en la doble capa.

Así pues los iones multivalentes o los iones orgánicos de cadenas largas deberían predominar en la doble capa sobre los electrolitos indiferentes univalentes.

Importancia del pH en la Adsorción del Colector.- La dependencia de la adsorción de los contraiones de largas cadenas sobre la magnitud y el signo del potencial de superficie se ilustra en la figura 5 donde el potencial zeta de corundum se está representando como una función de la concentración de el sulfato dodecil de sodio a pH de 4, 6.5 y 11. Al pH de 6.5 los iones del sulfato dodecil adsorbidos comienzan a asociarse a $10^{-5}M$, mientras que al pH 4 comienzan a asociarse aproximadamente a $2 \times 10^{-6}M$.

Este fenómeno resulta de la adsorción incrementada de contraiones conforme el potencial de superficie se incrementa de +170mV a +300mV. A un pH de 11 donde el corundum está cargado negativamente el **dodecil sulfato** de sodio afecta ζ en forma idéntica al cloruro de sodio. Esto indica que los contraiones son Na^+ y RSC_4^- y no tienen ninguna afinidad química para el corundum.

Para el cuarzo el H^+ y el OH^- también son iones determinantes de potencial y al reducir el pH de la solución debería disminuir la adsorción de iones de dodecilamonio.

Flotación de Minerales no Metálicos.-

Colección. Los fenómenos de superficie que reflejan condiciones en la interfase sólido-líquido (densidad de adsorción y experimentos de potencial zeta), pueden ser correlacionados directamente con condiciones en las interfases sólido-líquido-gas (flotación y ángulos de contacto). Como se muestra en la figura 6 el sistema Hallimond de flotación de tubo de cuarzo se correlaciona bien con los fenómenos de superficie. Puesto que se efectuaron pruebas de flotación de tubo de Hallimond durante períodos cortos de tiempo, las pruebas reflejaron un ritmo de flotación. Los datos seguidos en la figura 6 muestran que el ritmo de flotación aumenta rápidamente con iones de colector adsorbidos en la capa Stern.

En la flotación de óxidos no metálicos los iones del colector funcionan a modo de contraiones en la doble capa. Fuerstenau y Modic⁵ hicieron énfasis a la importancia de determinar el signo de la carga sobre la superficie de los óxidos a modo de asegurar si el mineral respondería a la flotación con un colector aniónico o catiónico. Un buen ejemplo de la dependencia de la flotación de un óxido mineral sobre el signo de la superficie se observa en la figura 7 basada en experimentos efectuados por Iwasaki, Cook y Colombo⁶ sobre el comportamiento electrocinético y de flotación de la goetita.

Ya que el pH de la solución determina la carga de la superficie de la goetita el pH es la variable más importante.

Bajo de un pH de 6.7 la goetita está cargada positivamente mientras que a un pH superior a 6.7 está cargada negativamente. La recuperación de flotación fué determinada con un tubo Hallimond modificado utilizando dodecil sulfato de sodio, dodecil sulfonato de sodio y cloruro de dodecilamonio como colectores a concentraciones $10^{-3}M$. La figura 7 muestra que el colector debe ser aniónico cuando el sólido está cargado positivamente y catiónico cuando es a la inversa. La flotación cesa al pH 12.3 en vista de la baja concentración de iones de amonio en solución que resultan de la hidrólisis del colector. Fuerstenau y Modi⁷ han mostrado que estos fenómenos son válidos para el corundum e Iwasaki, Cook y Choi han mostrado que la flotación de hematita puede ser explicada mediante éstos principios. Aún el cuarzo se ha mostrado que flota con dodecil sulfato de sodio bajo valores de pH de 2 o 3 y con cloruro dodecil de amonio arriba de 2 o 3. Purcell⁸ ha observado efectos similares de carga-colección para el rutilo.

El variar el pH afecta la cantidad de iones de colector requeridos para la flotación ya que el pH determina la magnitud del potencial de superficie. Conforme se reduce el potencial de superficie también disminuye la adsorción de colectores; de modo que la concentración de colector aniónico para la flotación efectiva de un óxido mineral no metálico debe aumentar en proporción al aumento del pH.

La figura 8 presenta datos de Fuerstenau y Modi⁹ sobre el efecto de la concentración de un concentrado de sulfato dodecil de sodio sobre la flotación de corundum en un tubo Hallimond a diferentes valores de pH.

Ya que el ZrC ocurre al pH 9.4 no se esperaría que los colectores aniónicos funcionaran en la forma apreciable a valores de pH mayores que este, aun con concentraciones altas de colector. Sin embargo al pH 6 el ritmo de flotación aumenta notablemente conforme la concentración de colector se incrementa más arriba de $10^{-5}M$. Bajo estas condiciones los iones de colector comienzan a asociarse en la capa Stern adyacente a la superficie sólida. Bajando el pH a 4 produce un aumento en la adsorción en vista del incremento en el potencial de superficie y por ende la asociación en la doble capa en concentraciones más bajas.

Varias propiedades sobre la molécula del colector son importantes en la flotación:

- 1.- Carga eléctrica.
- 2.- Tamaño.
- 3.- Propiedades Químicas.

La importancia de la carga eléctrica ha sido discutida. El tamaño iónico determina que tan fuertemente se adsorbe un ion en la capa Stern. La naturaleza química de la cabeza iónica determina más importantemente el alcance de la hidrólisis pero también podría determinar la interacción química.

La cadena de hidrocarburos tiene una fuerte influencia en la flotación. La longitud de la cadena de hidrocarburos es importante por que controla la asociación de iones adsorbidos de colector. Esto se muestra en la figura 9. Las curvas críticas de pH nos muestran una concentración reducida que se requiere para los colectores de cadenas más largas. Aumentando la longitud de la cadena de hidrocarburos también disminuye la selectividad del colector al hacer las separaciones de la flotación.

La presencia de dobles ligaduras en la cadena de hidrocarburos del colector tiene un efecto marcado en las propiedades de flotación, por que las dobles ligaduras afectan no sólo la solubilidad sino también la tendencia de los iones adsorbidos a asociarse en la capa Stern, como mostró Purcell en sus experimentos que los colectores menos fuertemente adsorbidos aquellos con más dobles ligaduras se hacen inefectivos más rápidamente conforme la superficie sólida se vuelve negativa.

La temperatura afecta la flotación de minerales no metálicos dada la dependencia que de la temperatura tiene la solubilidad de los ácidos grasos de largas cadenas.

A temperaturas más altas, la solubilidad se incrementa dando una concentración mayor de colector que resulta en una densidad de adsorción mayor con un incremento en el ritmo de flotación.

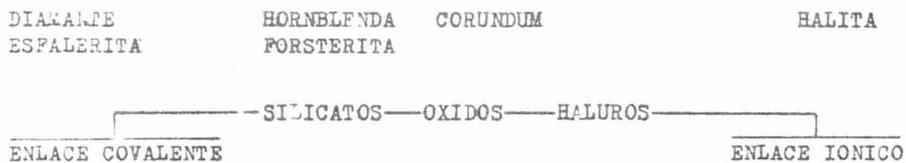


Figura 1.- Graduación entre el enlace covalente y el iónico.

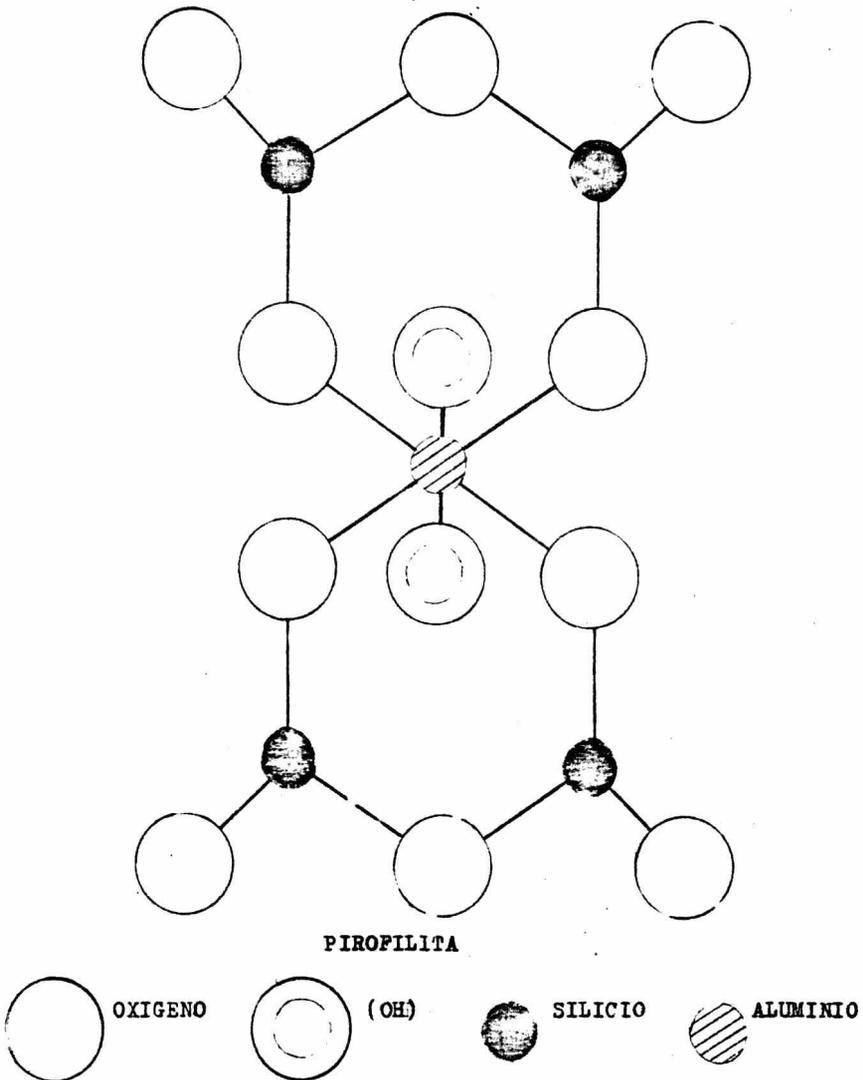
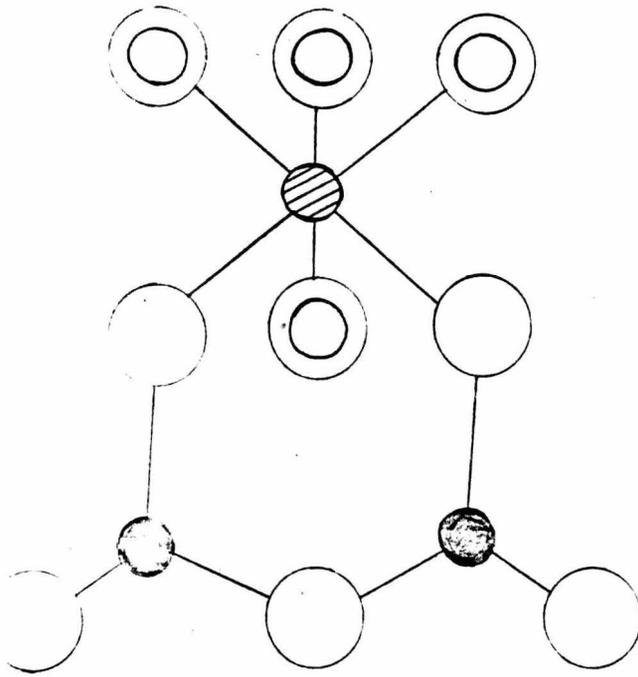


Figura 2.- Estructura de la pirofilita.



CAOLINITA

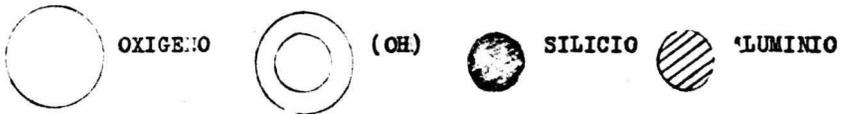


Figura 2.- Estructura de la Caolinita.

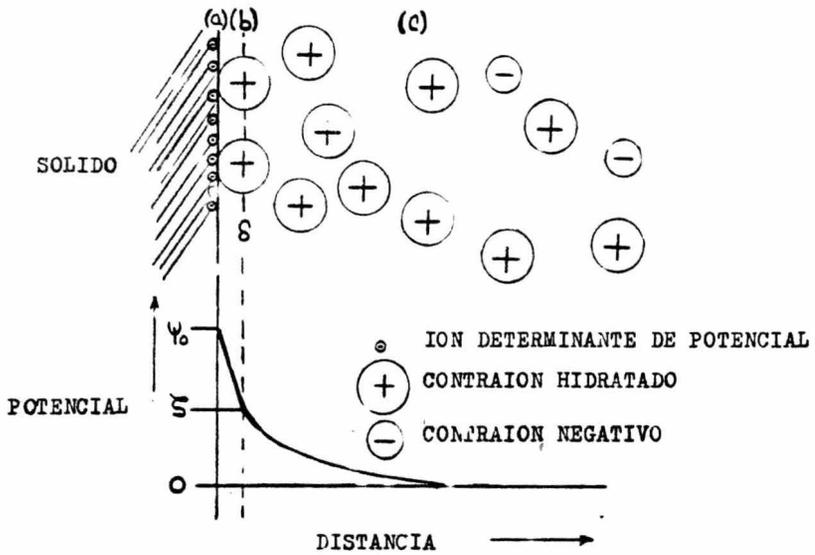


Figura 3.- Representación esquemática de la doble capa y caída de potencial a través de la doble capa;
 a) superficie cargada
 b) capa Stern, y
 c) capa difusa de contraiones.

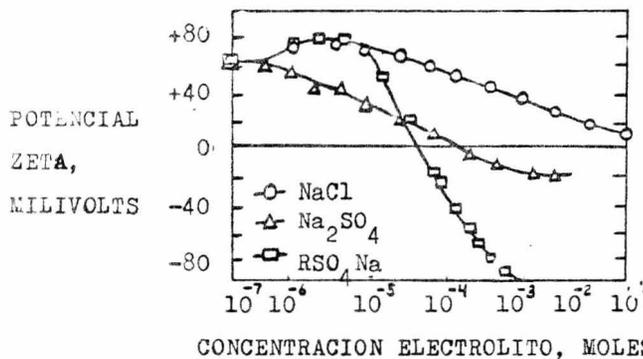


Figura 4.- Potencial zeta de corúndum al pH 6.5 como una función de la concentración de el cloruro de sodio, sulfato - de sodio y dodecil sulfato de sodio.

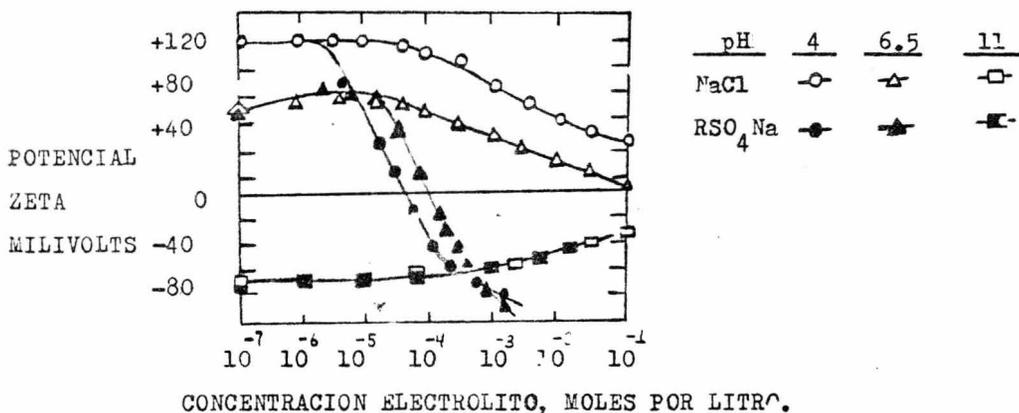


Figura 5.- Potencial zeta de corúndum como una función de la concentración de cloruro de sodio y dodecil sulfato de sodio a diferentes valores de pH.

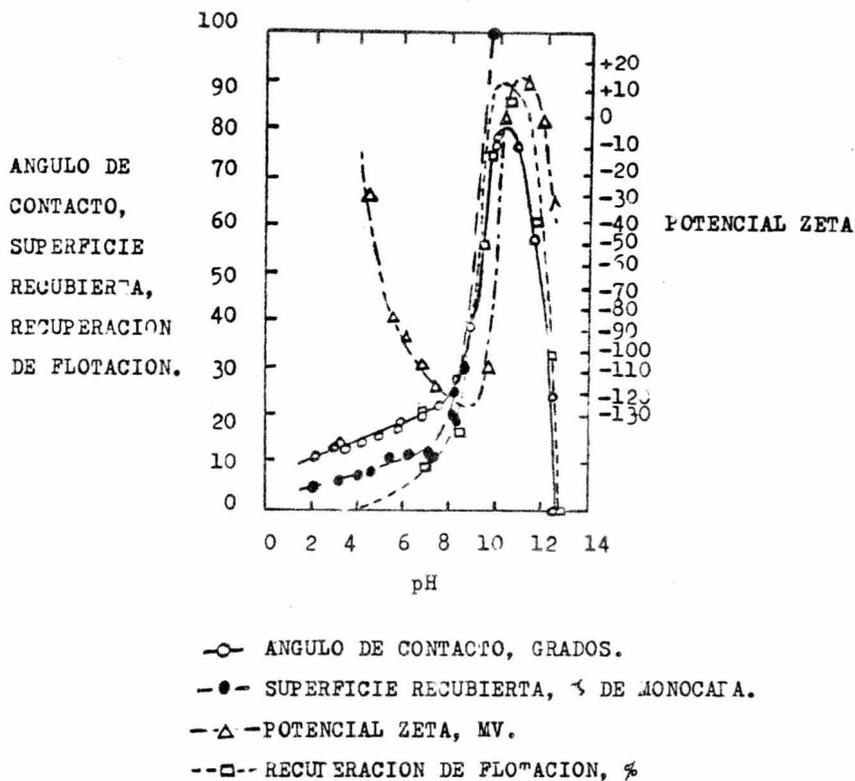
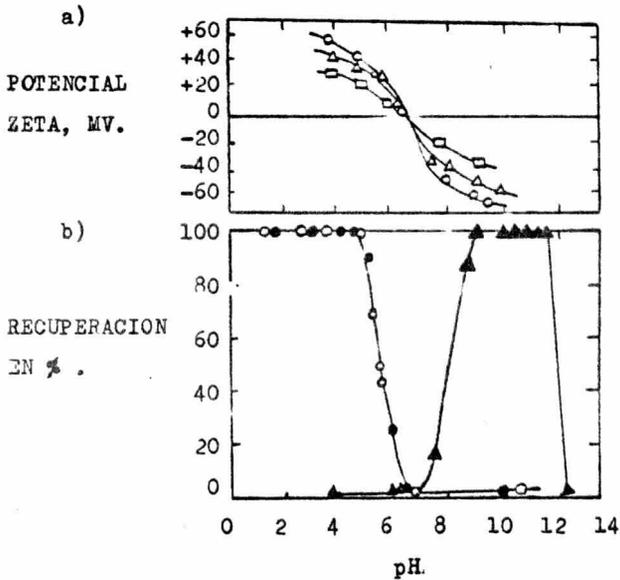


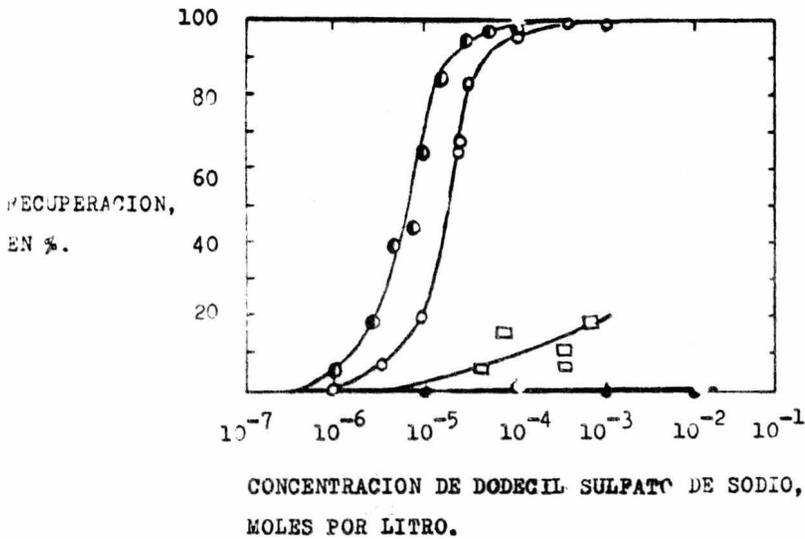
Figura 6.- Correlación de densidad de adsorción, ángulos de contacto y potenciales zeta para la flotación de cuarzo por la adición de acetato de dodecilamonio a una concentración de 4×10^{-5} M.



a).- ○ 10^{-4} M NaCl
 ▲ 10^{-3} M
 □ 10^{-2} M

b).- ○ RSO_4Na dodecil sulfato de sodio.
 ◆ RSO_3Na dodecil sulfonato de sodio.
 ▲ RNH_3Cl Cloruro de dodecilamonio.

Figura 7.- La dependencia de las propiedades de flotación de la goetita sobre la carga de superficie. a).- Potencial zet como una función del pH a diferentes concentraciones de NaCl. b).- Recuperación de flotación en diferentes soluciones 10^{-3} M.



pH

—○— 4.0

—○— 6.0

—□— 9.3

—●— 11.0

Figura 8.- Efecto de la concentración del dodecil sulfato de Na sobre la recuperación de flotación de corúndum a varios valores de pH.

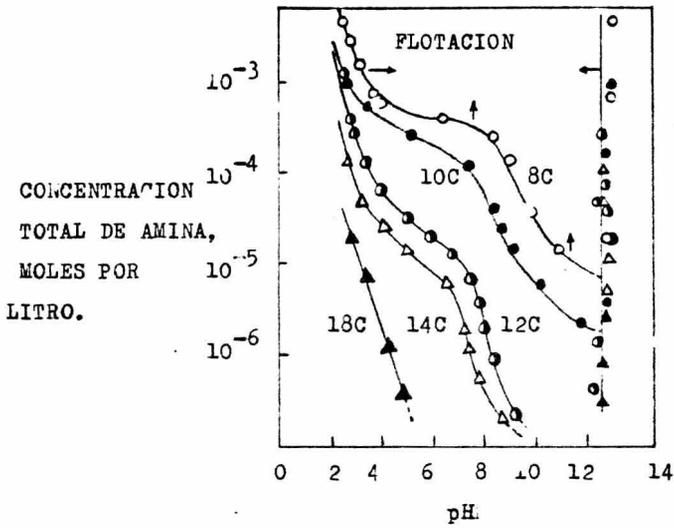


Figura 9.- Curvas críticas de pH para la flotación de cuarzo con sales primarias de amina con diferentes longitudes de cadena de hidrocarburo.

C ⁺⁴	0.16	Na ⁺	0.94
B ⁺³	0.23	Ca ⁺²	0.99
Be ⁺²	0.35	Sr ⁺²	1.12
P ⁺⁵	0.35	K ⁺	1.33
Si ⁺⁴	0.42	Ba ⁺²	1.34
Al ⁺³	0.51	F ⁻	1.36
Fe ⁺³	0.64	O ⁻	1.40
Mg ⁺²	0.67	C ⁻	1.81
Ti ⁺⁴	0.68		
Fe ⁺²	0.74		
Mn ⁺²	0.80		

TABLA 1.- Radios iónicos de algunos elementos en Angstroms.

Arreglo del anión.	Relación de radios.	Coordinación No. de catión.	Ejemplos (coordinados con O)
Triángulo equilátero.	0.155 a 0.225	3	C ⁺⁴ , B ⁺³
Tetraedro.	0.225 a 0.414	4	Si ⁺⁴ , Al ⁺³
Octaedro.	0.414 a 0.732	6	Al ⁺³ , Mg ⁺²
Cubo.	0.732 a 1	8	Sr ⁺²

TABLA 2.- Relación de radios para varios números de coordinación.

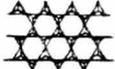
Número de oxígenos participantes.	Unidad estructural.	Formula estructural.
0		$(\text{SiO}_4)^{-4}$
1		$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$
2		$(\text{SiO}_3)^{-2}$
2 1/2		$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$
3		$(\text{Si}_6\text{O}_{15})^{-2}$
4	Red tridimensional	$(\text{SiO}_2)^0$

TABLA 3.- Unidades estructurales de los silicatos.

Puntos-de-carga-cero de minerales para los cuales los iones determinantes de potencial son H^+ y OH^-

Cuarzo	pH 2 a 3.7	Hematita	pH 6.7
Corundum	pH 9.4	Goetita	pH 6.7
Rutilo	pH 6	Cummingstonita	pH 5.2
Casiterita	pH 4.5	Caolinita	pH 3.4
Magnetita	pH 6.5	Bentonita	pH 3

Puntos-de-carga-cero de minerales iónicos

Mineral	Formula	Iones det. de potencial.	Signo de carga.	K_{SP}
Fluorita	CaF_2	Ca^{++}, F^-	+	1.7×10^{-10}
Calcita	$CaCO_3$	Ca^{++}, CO_3^-	-	4.7×10^{-9}
Barita	$BaSO_4$	Ba^{++}, SO_4^-	+	1.5×10^{-9}
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca^{++}, SO_4^-	-	2.4×10^{-5}
Anglesita	$PbSO_4$	Pb^{++}, SO_4^-	+	1.3×10^{-8}
Celestita	$SrSO_4$	Sr^{++}, SO_4^-	+	7.6×10^{-7}
Scheelita	$CaWO_4$	Ca^{++}, WO_4^-	-	8×10^{-13}

TABLA 4.- Iones determinantes de potencial y puntos-de-carga-cero para varios minerales.



QUIMICA

REFERENCIAS

- 1.- A. M. Gaudin, H. L. Miaw, and H. R. Speöden: Proc. Second Intl. Congress of Surface Activity, Vol. III, Butterworth's, London 1957, p. 202.
- 2.- L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- 3.- A. M. Gaudin: Flotation, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1957.
- 4.- R. E. Grim: Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Co., New York - 1953.
- 5.- D. W. Fuerstenau and H. J. Modi: J. Electrochem. Soc., 1959, vol. 106, p. 336.
- 6.- I. Iwasaki, S.R.B. Cooke, and Colombor AIIME Trans., 1960, vol. 217, p. 237.
- 7.- D. W. Fuerstenau and H. J. Modi: J. Phys. Chem. , 1957, vol. 61, p. 640.
- 8.- G. Purcell: Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, 1960.
- 9.- D. W. Fuerstenau and H. J. Modi: Adaptation of New Research Techniques to Mineral Engineering Problems, 31 July, 1956, Massachusetts Inst. of Technology.

CAPITULO IV

EXPERIMENTAL

En esta parte del trabajo se trata de establecer un método adecuado de flotación-espumación, para hacer posible la - eliminación del hierro que contienen como impureza los - caolines tratados.

Los caolines son compuestos arcillosos bajos en hierro y - usualmente blancos o blancuzcos. Las arcillas del grupo de el caolin son silicatos hidratados de alúmina con una composición de $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ y cualquier otra base presente es una impureza. La caolinita es el mineral que caracteriza a este grupo.

Los caolines tratados en este trabajo son unas arcillas de color café-rojizo con un alto contenido de hierro total.

Descripción del equipo.

Aparatos.- Se utilizó una celda de flotación Denver con medidor de la velocidad del agitador en revoluciones por minuto.

Tanque de gas oxígeno para inyección durante la flotación. Además de esto se usó el material común de laboratorio tal como probetas, matraces, pipetas, balanza; todo esto para poder preparar las soluciones requeridas de reactivos para llevar a cabo las pruebas.

Material tratado.- Se trató caolín natural y caolín descompuesto termicamente.

Reactivos. -

Promotor Aero 801.

Promotor Aero 825.

Promotor Aeromine 3037.

Aerofloat 31.

Petróleo.

Espumante Aerofroth 65.

Espumante Aerofroth 70.

Acido Sulfúrico.

Acido Fluorhídrico.

Silicato de Sodio.

Fosfato Trisódico.

Pirofosfato Tetrasódico.

Descripción.- La parte experimental consistió primeramente en la molienda del material al tamaño de grano que se deseaba; - que en este caso fué a +100 y +200 mallas pues se comprobó - que estos dos tamaños eran los más convenientes.

Se preparaban las soluciones de los reactivos a las concentra ciones establecidas. Se pesaba una cantidad determinada de - caolin, la cual se concentraba al porcentaje de sólidos indi cado para cada caso, se agregaban los reactivos necesarios - para el acondicionamiento en cantidades medias lo mejor posi ble, ya que este aspecto es de bastante importancia; había - qué cuidarlo especialmente.

Después del tiempo de acondicionamiento se agregaban los reac tivos necesarios para la flotación; concentrando la pulpa a - un cierto porcentaje de sólidos, a un cierto pH, con una velo cidad de agitación que se determinó en la práctica de -

oscilar entre 1500 y 1600 R.P.M. ; pues tanto a una velocidad mayor como menor la flotación no era posible pues había un abatimiento de la espuma. Durante la flotación también se inyectó gas oxígeno con la presión adecuada para mantener un buen nivel de espuma.

Después del tiempo establecido de flotación se obtenían dos productos: concentrados y colas, siendo los concentrados el producto que se desborda de la celda de flotación y las colas el producto que queda en el fondo de la celda. Después de decantarlos se secaban los dos productos y se procedía a analizarlos químicamente para conocer su contenido de fierro. El método utilizado para estos análisis fué el del Ce IV.

Condiciones Experimentales.-

A continuación se dan en las tablas todas las condiciones experimentales bajo las cuales se llevaron a cabo las pruebas.

EXPERIMENTO I

Material: Caolín natural molido a +100 mallas.

Acondicionamiento:

Porcentaje de sólidos: 75

Aero 301 - 1.5 Kg/ton. - Solución al 30 % .

Aero 825 - 1.5 Kg/ton. - Dispersión al 10 % .

Petróleo - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Acido Sulfúrico - necesario para pH = 2-4 .

Aerofroth 70 - 0.1 Kg/ton. - Sin Diluir .

Tiempo de Acondicionamiento: 5 Min.

Flotación:

Porcentaje de sólidos: 30

Silicato de Sodio - 2.0 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Acido Sulfúrico - necesario para pH = 2-4 .

Velocidad de agitación: 1500-1600 R.P.M.

Inyección de gas .

Tiempo de Flotación: 6 Min.

EXPERIMENTO II

Material: Caolín natural molido a +200 mallas.

Acondicionamiento:

Condiciones iguales a las de la tabla I .

Flotación:

Condiciones iguales a las de la tabla I .

EXPERIMENTO III

Material: Caolín natural molido a +100 mallas.

Acondicionamiento:

Porcentaje de sólidos: 75

Aero 801 - 3 Kg/ton. - Solución al 30 % .

Aero 825 - 3 Kg/ton. - Dispersión al 10 % .

Petróleo - 4 Kg/ton. - Sin Diluir .

Acido Sulfúrico - necesario para pH = 2-4 .

Aerofroth 70 - 0.20 Kg/ton. - Sin Diluir .

Tiempo de Acondicionamiento: 5 Min.

Flotación:

Porcentaje de sólidos: 30

Silicato de Sodio - 4 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Acido Sulfúrico - necesario para pH = 2-4 .

Velocidad de agitación: 1500-1600 R.P.M.

Inyección de gas .

Tiempo de Flotación: 6 Min.

EXPERIMENTO IV

Material: Caolín descompuesto térmicamente molido a +100 mallas.

Acondicionamiento:

Condiciones iguales a las de la tabla III .

Flotación:

Condiciones iguales a las de la tabla III .

EXPERIMENTO V

Material: Caolín descompuesto térmicamente molido a +100 mallas.

Acondicionamiento:

Porcentaje de sólidos: 75

Aero 801 - 1.5 Kg/ton. → Solución al 30 % .

Aero 825 - 1.5 Kg/ton. - Dispersión al 10 % .

Petróleo - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Acido Sulfúrico → necesario para pH = 2-4 .

Aerofroth 70 - 0.10 Kg/ton. - Sin Diluir .

Tiempo de Acondicionamiento: 5 Min.

Flotación:

Porcentaje de sólidos: 30

Silicato de Sodio → 2.0 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Acido Sulfúrico - necesario para pH = 2-4 .

Velocidad de agitación: 1500-1600 R.P.M.

Inyección de gas .

Tiempo de Flotación: 6 Min.

EXPERIMENTO VI

Material: Caolín natural molido a +100 mallas.

Acondicionamiento:

Porcentaje de sólidos: 75

Aeromine 3037 - 0.25 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Petróleo - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Acido Fluorhídrico - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Aerofroth 70 - 0.10 Kg/ton. - Sin Diluir .

Tiempo de Acondicionamiento: 5 Min.

Flotación:

Porcentaje de sólidos: 50

Fosfato Trisódico - 2 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Acido Fluorhídrico - necesario para pH = 2-4 .

Velocidad de agitación: 1500-1600 R.P.M.

Inyección de gas .

Tiempo de Flotación: 6 Min.

EXPERIMENTO VII

Material: Caolín descompuesto térmicamente molido a +200 mallas.

Acondicionamiento:

Condiciones iguales a las de la tabla VI .

Flotación:

Condiciones iguales a las de la tabla VI .

EXPERIMENTO VIII

Material: Caolín natural molido a +100 mallas.

Acondicionamiento:

Porcentaje de sólidos: 75

Aeromine 3037 - 0.25 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Aerofloat 31 - 0.10 Kg/ton. - Sin Diluir .

Petróleo - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Acido Fluorhídrico - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Aerofroth 70 - 0.10 Kg/ton. - Sin Diluir .

Tiempo de Acondicionamiento: 5 Min.

Flotación:

Fosfato Trisódico - 2 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Acido Fluorhídrico - necesario para pH = 2-4 .

Velocidad de Agitación: 1500-1600 R.P.M.

Inyección de gas .

Tiempo de Flotación: 6 Min.

EXPERIMENTO IX

Material: Caolín natural molido a +100 mallas .

Acondicionamiento:

Condiciones iguales a las de la tabla VIII .

Flotación:

Porcentaje de sólidos: 30

Fosfato Tetrasódico - 1.0 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Acido Fluorhídrico - necesario para pH = 2-4 .

Velocidad de Agitación: 1500-1600 R.P.M.

Inyección de gas .

Tiempo de Flotación: 6 Min.

EXPERIMENTO I

Material: Caolín natural molido a + 100 mallas.

Acondicionamiento:

Porcentaje de Sólidos: 75

Aeromine 3037 - 0.25 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Aerofloat 31 - 0.10 Kg/ton. - Sin Diluir .

Petroleo - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Acido Fluorhídrico - 2.0 Kg/ton. - Sin Diluir .

Acido Sulfúrico - necesario para pH = 2-4 .

Aerofroth 70 - 0.10 Kg/ton. - Sin Diluir .

Tiempo de Acondicionamiento: 5 Min.

Flotación:

Porcentaje de sólidos: 30

Pirofosfato Tetrasódico - 1.0 Kg/ton. - Solución al 10 % .

Acido Sulfúrico - necesario para pH = 2-4 .

Acido Fluorhídrico - necesario para pH = 2-4 .

Velocidad de Agitación: 1500-1600 R.P.M.

Inyección de gas .

Tiempo de Flotación: 5 Min.

CAPITULO V

RESULTADOS

EXPERIMENTO I

Concentrados	8.74	8.74	6.79	6.04	7.59	7.97	7.97	6.69	8.14	7.58
Colas	6.36	8.69	6.30	6.10	7.13	8.14	7.97	8.25	7.53	7.81

EXPERIMENTO II

Concentrados	8.03	7.81	7.97	6.70	6.92	8.14	8.74	7.97	7.50	7.97
Colas	7.36	7.81	7.97	6.92	6.07	7.60	8.69	3.16	7.37	7.97

EXPERIMENTO III

Concentrados	6.92	6.96	6.92	6.92	6.96	6.70	6.69	6.90	8.03	7.97
Colas	6.70	7.37	6.70	6.07	7.37	6.92	8.25	6.66	7.36	8.16

EXPERIMENTO IV

Concentrados	8.30	8.70	8.80	8.70	8.03	8.30	8.03	8.70	8.03	8.75
Colas	6.80	6.76	6.80	6.59	7.36	6.80	7.36	6.76	7.36	6.80

EXPERIMENTO V

Concentrados	8.30	8.70	8.03	8.14	6.79	6.96	6.85	6.96	6.35	8.70
Colas	6.80	6.80	7.60	7.53	6.30	7.37	6.07	6.92	6.18	6.95

EXPERIMENTO VI

Concentrados	6.79	6.04	6.79	6.00	6.30	8.35	6.87	6.91	7.60	7.60
Colas	6.30	6.12	6.32	6.02	6.04	6.60	6.18	6.03	7.37	7.00

EXPERIMENTO VII

Concentrados	8.03	7.97	8.03	8.75	7.97	8.74	8.60	7.81	8.60	8.74
Colas	7.80	7.97	7.36	8.16	7.60	8.14	7.97	7.97	7.97	7.97

EXPERIMENTO VIII

Concentrados	8.74	8.14	7.58	7.60	8.69	7.97	7.81	8.03	8.60	7.50
Colas	8.14	7.97	7.81	6.02	8.16	7.62	7.86	7.81	7.97	7.81

EXPERIMENTO IX

Concentrados	6.00	7.95	6.36	7.97	6.92	6.70	7.97	7.86	8.74	8.14
Colas	8.69	8.67	7.94	7.81	6.07	6.92	7.97	8.03	8.25	7.97

EXPERIMENTO X

Concentrados	8.07	7.53	6.92	7.97	7.53	8.25	7.07	8.80	7.60	8.14
Colas	7.37	8.74	6.70	8.25	7.31	7.31	8.16	7.53	6.83	6.80

CAPÍTULO VI

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En total se hicieron 100 pruebas, con modificaciones de las variables que pueden afectar un proceso de flotación.

Las variantes que se hicieron fueron :

- 1.- Tipos de Reactivos.
- 2.- Cantidades de Reactivos.
- 3.- Combinaciones de Reactivos.
- 4.- Granulometría del material.
- 5.- Descomposición térmica del mineral.
- 6.- Temperatura.

La velocidad de agitación no se modificó puesto que se comprobó que a las velocidades utilizadas que debían de oscilar entre 1500 y 1600 R.P.M. se obtenía un buen espesor de espuma y el derramamiento de la misma era continuo.

En la tabla I se dan las condiciones bajo las cuales se efectuaron las primeras 10 pruebas. En estas pruebas lo que se pretendía era hacer flotar el fierro y deprimir el capulín.

Se usaron como promotores el Aero 601 y el Aero 325, como auxiliares de la promoción se utilizó el petróleo, como activador el circuito ácido, como espumante el Aerofroth 70 y como depresor se usó el Silicato de Sodio.

Las siguientes 10 pruebas cuyos resultados se dan en la tabla II fueron iguales que los de la tabla I excepto que la granulometría del mineral se redujo para ver si así había selectividad pero los resultados fueron los mismos.

En la tabla III se dan los resultados de las siguientes 10 pruebas, en las cuales se aumentaron las cantidades de -- reactivos.

En la tabla IV se establecieron las mismas condiciones que en la tabla III, pero el caolín utilizado se descompuso -- térmicamente con el objeto de destruir el cristal y ver si con esto era posible la separación del hierro.

En la tabla V se variaron las cantidades de reactivos, ya- que muchas veces cantidades excesivas de reactivos son muy perjudiciales. Los resultados siguen siendo los mismos que en todas las pruebas anteriores; no se obtiene una selecti- vidad adecuada para la separación que se pretende.

En las pruebas de la tabla VI al contrario de todas las an- teriores se procedió para tratar de deprimir el hierro y - flotar el caolín.

Se usó un promotor cationico como el Aeromine 2037, como - auxiliares de este se usaron el petróleo y el ácido fluor- hidrico que también actuó como regulador del circuito áci- do. Como depresor del hierro se utilizó el fosfato trisódi- co.

En la tabla VII se dan los resultados de las siguientes 10 pruebas que se realizaron igual que las de la tabla VI pe- ro usando caolín descompuesto térmicamente.

Los resultados no variaron.

En las siguientes pruebas (tabla VIII) se agregó otro de - presor del hierro como el Aerofloat 31, agregándolo en el circuito de acondicionamiento para tratar de ayudar a la - acción del fosfato trisódico en la fl tación.

En la tabla IX se utilizar las mismas condiciones que en la anterior pero cambiando el fosfato trisódico por pirofosfato tetrasódico ya que la composición química de éstos compuestos nos podía afectar la selectividad.

Las últimas 10 pruebas que se hicieron se describen en la tabla X, la única variante que se hizo con respecto a las dos tablas anteriores fué que se agregó ácido sulfúrico en el acondicionamiento y en la flotación como regulador del circuito ácido para reforzar la acción del ácido fluorhídrico que actúa como auxiliar de la promoción en combinación con el Aeromine 3037 y como regulador del pH.

De las últimas 10 pruebas, 5 de ellas se llevaron a cabo -- a una temperatura entre 50 y 60°C .

Los resultados no variaron.

Como puede verse en todo lo descrito anteriormente, no fueron pocos los esfuerzos que se hicieron para poder lograr lo que se pretendía. Todas las condiciones experimentales fueron bien razonadas, así como establecidas perfectamente las funciones de cada uno de los reactivos usados. Pero a pesar de todo esto se comprobó que todos estos razonamientos que en teoría pueden ser correctos ya en la práctica pueden ser inciertos., como lo demuestran todos los resultados obtenidos.

CONCLUSIONES

Se estudió el proceso de flotación-espumación para extraer de unas arcillas del tipo del caolín el hierro que contiene como impureza.

Los resultados experimentales demuestran que el proceso de flotación-espumación bajo todas las condiciones que en esta tesis se trataron no es viable para poder purificar el tipo de material tratado.

Las posibles causas de los resultados negativos obtenidos pueden ser las siguientes :

Las arcillas están formadas en su mayoría de partículas de tamaño coloidal o casi coloidal; y es difícil separar por flotación las partículas finas que están comprendidas dentro de estos tamaños debido a la dificultad mecánica de poner en contacto las partículas finas con las burbujas de aire.

Las superficies de las partículas finas no son iguales a una superficie recién producida. Las partículas finas tienen en general una superficie más vieja que las partículas gruesas y por consiguiente las partículas finas no adquieren una superficie constantemente renovada y debido a esto se pueden efectuar gran variedad de alteraciones químicas mientras una superficie permanece en contacto con una solución acuosa compleja, de manera que es posible que una superficie vieja no reaccione con un colector al ser agregado este.

Las arcillas están formadas por partículas coloidales que tienen superficies hidrofílicas y que normalmente se solvatan hasta el punto de estar cubiertas por una capa del espesor de una molécula de disolvente fuertemente unida.

La flotación depende de la humectabilidad relativa de las superficies. Las arcillas del tipo del caolín presentan una superficie fuertemente polar y por lo tanto puede ser humedecida fácilmente por el agua.

Tal vez las causas a las que atribuyo el que no se haya podido lograr la separación del fierro del caolín, no sean todas, ya que debido a que el proceso de flotación es muy complejo donde intervienen cantidad de factores, tanto físicos como químicos, estas podrían ser muchas; pero las consideradas creo son las más importantes y las de mayor peso.

Alguien podrá pensar que todo lo hecho fue inútil. Pienso todo lo contrario, pues esto debe ser un reto para mis compañeros de las nuevas generaciones en la búsqueda de caminos que los lleven en una forma económica y eficiente a la purificación de los caolines que tienen un gran y variado número de usos.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- AIME. FROTH FLOTATION. 50 TH ANNIVERSARY VOLUME NEW YORK 1962.
- 2.- CYANALID INTERNATIONAL. MANUAL DE PRODUCTOS QUIMICOS PARA MINERIA.
- 3.- CYANALID INTERNATIONAL. MANUAL QUIMICO MINERA.
- 4.- CYANALID INTERNATIONAL . REACTIVOS DE FLOTACION.
- 5.- CHAUSSE. G. HILLY . METALURGI: TOMO II ESPAÑA 1972
- 6.- GAUDIN A. L. PRINCIPLES OF MINERAL DRESSING NEW YORK 1967
- 7.- OREGON PERLE A. METODOS DE ANALISIS QUIMICOS DE ROCAS Y MATERIALES SIMILARES. INSTITUTO DE GEOLOGIA UNAM. 1a. EDICION MEXICO 1973.
- 8.- TAGGART F. ARTHUR HANDBOOK OF MINERAL DRESSING NEW YORK 1945.
- 9.- VOGL I ARTHUR QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA VOLUMEN I VOL METRIA Y GRAVIMETRIA. BUENOS AIRES 1960