

Acción de los compuestos de cobre como agentes activadores de la blenda en flotación diferencial

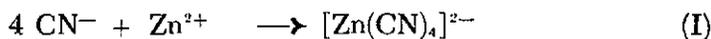
POR

ARTURO ESPINOSA LOPEZ

Resumen de la Memoria presentada por el autor el 18 de mayo de 1967, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias

OBJETO DEL TRABAJO

Al pretender separar por flotación diferencial un mineral galena-blenda, mediante el empleo de xantatos como colectores, la blenda flota junto a la galena en proporción que depende, a igualdad de otras condiciones, del estado de división del mineral y de la cantidad de xantato usado, así como de la magnitud de su cadena hidrocarbonada (1a). La adición a la pulpa de un depresor, tal como el cianuro sódico, inhibe la flotación de la blenda, ya que los iones cianuro reaccionan con los posibles iones metálicos presentes en esa pulpa capaces de formar sulfuros más insolubles que el de cinc (activadores, por tanto, de la blenda), al tiempo que bloquean a los iones cinc del cristal de blenda, originando el complejo tetraciano-cincato, muy estable, según la reacción:



Así, sobre la superficie del cristal de blenda, se forma una película hidrófila, que impide la formación de otra capa colectora, no polar, con el xantato (1b) (2a) (3a).



Al intentar recuperar la blenda, una vez separada la galena, es preciso activarla, es decir, destruir la película hidrófila que impide la fijación del colector. En la práctica se consigue esto por adición a la pulpa de sulfato cúprico.

El mecanismo de esta reactivación de la blenda puede suponerse de la manera siguiente (1c) (2b) (3b): La adición de pequeñas cantidades de iones Cu^{2+} da lugar a la reacción:

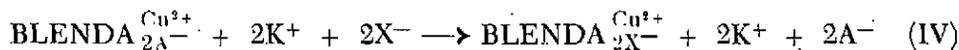


con la destrucción del complejo cianurado de cinc por formación del complejo cuprocianuro, mucho más estable (*); la película hidrófila desaparece en algunos puntos del cristal de blenda. Cuando la cantidad de iones cobre añadida sea estequiométricamente equivalente al cianuro empleado como depresor, quedarán en libertad los iones cinc antes complejados, mientras que todo el cianuro estará en forma de cuprocianuro; desaparecerá así, totalmente, la película hidrófila y los cristales de blenda, ya limpios, podrán entrar en contacto con el colector, y su flotabilidad será función de su tamaño, del poder colector del xantato empleado y de la cantidad de éste presente en la pulpa.

Si la cantidad de sulfato cúprico añadida es superior a la requerida para reaccionar estequiométricamente, según la reacción (II), con el cianuro sódico empleado para deprimir la blenda, los iones Cu^{2+} en exceso se fijarán a los iones sulfuro de cristal de blenda por intercambio iónico con los iones Zn^{2+} :



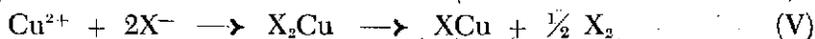
según establecieron Gaudin (4) y Ralston (5), debido al más bajo producto de solubilidad del sulfuro de cobre ($8,5 \cdot 10^{-45}$) respecto al de cinc ($7 \cdot 10^{-26}$). El cristal de blenda quedará, de esta forma, envuelto por una capa de sulfuro de cobre, a cuyos iones Cu^{2+} se fijará más fuertemente el xantato por su parte polar (1d) (2d) (3c):



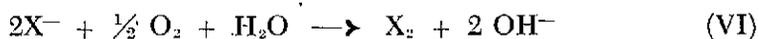
donde X^- es: $\text{R} - \text{O} - \overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{S}^-$ (R = grupo alquilo)

(*) Los logaritmos de las constantes de estabilidad globales para los complejos cianurados de cobre y cinc son, respectivamente, 24 y 16,7 (YATSIMIRSKII, K. B. y VASIL'EV, V. P., «Instability Constants of Complex Compounds», pág. 108. Trad. Engl. Pergamon Press. Oxford, 1960).

Si el xantato cúprico, obtenido al adicionar una sal cúprica a una solución de un xantato, se descompone :



para dar xantato cuproso y dixantógeno adherido a él (1e), es lógico suponer que la misma descomposición tendrá lugar sobre la superficie de la blenda. Si bien la única sustancia encontrada por Sato (6) en la superficie de la blenda, mediante difracción electrónica, fue el xantato cuproso, posteriores estudios han comprobado la posibilidad de oxidación, por el aire de las burbujas, de iones xantato a dixantógeno :



(lo que implica, simplemente, la combinación de dos radicales xantato quimiadsorbidos contiguos), por lo que la superficie del mineral quedará, realmente, cubierta de una capa mixta de xantato cuproso y dixantógeno (7) (8) (9) (10). El dixantógeno y el xantato —por su parte hidrófoba— se unirán a las burbujas de aire, con lo que el conjunto burbuja-colector-mineral, tendrá menor densidad que la pulpa y, por consiguiente, flotará más fácilmente.

Quedan expuestos los mecanismos de los procesos de depresión de la blenda con cianuro alcalino y de su posterior activación con sulfato cúprico, pero cabe preguntarse si la adición a la pulpa de otros compuestos de cobre, distintos al sulfato cúprico, darían lugar a una activación y recuperación de la blenda deprimida en la misma forma en que lo hace éste.

La activación de la blenda deprimida con cianuro alcalino viene regida por la ecuación (II), pues al producirse, pone a la blenda en condiciones de flotar por destrucción de la capa hidrófila del complejo cianurado de cinc, que impedía la fijación del xantato. Para ello, es necesaria la presencia de iones Cu^{2+} libres en la pulpa; pero se precisa un exceso de iones Cu^{2+} para que, posteriormente, tenga lugar, según la ecuación (III), el intercambio iónico con los iones Zn^{2+} que permita la acción del colector, de acuerdo con la ecuación (IV).

Si la concentración de iones Cu^{2+} en la pulpa, dependerá, a igualdad de otras condiciones, de la solubilidad y del grado de ionización de los compuestos cúpricos empleados, habrá que esperar acciones diferentes.

Por otra parte, ¿podrá influir, en la activación de la blenda, el anión que acompaña al ión Cu^{2+} ? Por lo pronto, si se trata de un anión complejante del cobre, éste podrá permanecer enmascarado en la pulpa y sólo podrá dar lugar a la reacción (III) en el caso de que el complejo de cobre sea menos estable que el cuprocianuro y, aún así, el equilibrio no estará tan desplazado hacia la derecha. Cabe, por tanto, esperar comportamientos distintos.

Pero, todavía podríamos formular otra pregunta: ¿qué ocurrirá en el caso de tratar de provocar la activación de la blenda con un compuesto cuproso? En tal caso, la destrucción del complejo cianurado de cinc procedería de la forma siguiente:



y la cantidad de cianuro eliminado de la superficie del cristal de blenda por cada ión cobre (I) habrá de ser inferior a la eliminada por cada ión cobre (II) según la ecuación (II).

Ante lo sugestivo de tales interrogantes, este trabajo se encaminó a tratar de estudiar experimentalmente, tanto cualitativa como cuantitativamente, la acción de distintos compuestos de cobre (I) y cobre (II), como posibles agentes activadores de la blenda, en la flotación diferencial de un mineral galena-blenda.

En relación a lo ya indicado sobre el mecanismo de activación de la blenda y por su importancia en la parte experimental de este trabajo, conviene señalar que la cantidad de cobre adsorbido por la blenda, y por tanto su flotabilidad, es, para una determinada concentración de iones Cu^{+2} en solución, función lineal del tiempo de interacción y aumenta con el pH (11) (12). Bazanova y Mitrofanov (13) confirmaron estas conclusiones y, para explicar el marcado aumento de la adsorción de iones Cu^{2+} por la blenda a altos valores de pH, sugirieron un mecanismo de adsorción combinada de iones Cu^{2+} y partículas coloidales de hidróxidos de cobre sin desplazamiento del catión Zn^{2+} o con desplazamiento no equivalente.

En cuanto al empleo de otros compuestos de cobre, distintos al sulfato cúprico, en procesos de flotación de blenda, han sido pocos los informes conseguidos. En dos trabajos diferentes, Lívshits y Bazanova (14) (15) utilizaron el sulfato cúprico amoniacal (en evitación de la posible precipitación de cobre a los altos pH de flotación de cinc), pero su finalidad fue la determinación de la cantidad de sulfato de cobre requerida para la activación de la blenda.

Wark y Cox (16), consiguieron mejores resultados con acetato cúprico que con sulfato cúprico en la flotación diferencial de calcopirita-pirita y de blenda-pirita en presencia de cianuro sódico.

PARTE EXPERIMENTAL

ESTUDIO DEL MINERAL

a) *Descripción mineralógica*

El mineral utilizado en este trabajo fue proporcionado por la Sociedad Minero-Metalúrgica Zapata-Portmán, filial de la Sociedad Minero-Metalúrgica Peñarroya, que lo explota desde 1957, a cielo abierto, en la Canteira Emilia de la zona conocida con el nombre de Manto de Los Azules o Manto de Silicatos, situada en la Sierra de Cartagena.

La ganga que acompaña al mineral es de tipo silíceo y está formada por silicatos de hierro y magnesio, probablemente con la estructura característica de los piroxenos: $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})(\text{SiO}_3)_2$ que constituye la mayor parte de la ganga. Sílice, micas, arcillas, calcedonia, calcita y siderosa son otros componentes mineralógicos que los acompañan, si bien en menor proporción.

Con la ayuda del microscopio pueden observarse, diseminados en la ganga, cristales de magnetita, galena, pirita y blenda, generalmente ferruginosa (marmatita). En los estudios realizados con microscopio petrográfico por López Meroño (17a), sobre mineral de la misma cantera, se ha comprobado la presencia de marcasita, pirrolita y mispíquel que, a veces, acompañan a la pirita, así como galena parcialmente alterada en forma de cerusita y con incrustaciones de argentita.

Las especies mineralógicas que, desde el punto de vista económico, pueden ser de interés son: la galena, la blenda y la magnetita. Nuestro mineral es objeto de tratamiento industrial en el lavadero Roberto, que la Sociedad que lo explota posee en Portmán (Murcia), y de él se recuperan galena y blenda por un proceso de flotación diferencial y la magnetita, mediante separación magnética de los estériles del proceso de flotación.

b) *Estudio químico*

El análisis químico efectuado sobre una muestra representativa del mineral, desecada a 100-105° C., nos dió los resultados que se muestran en la tabla I y que apoyan las conclusiones del estudio mineralógico.



TABLA I

Composición química del mineral referida a muestra desecada
100-105° C, expresada en tanto por ciento.

Sílice	(SiO ₂)	26,72
Aluminio	(Al ₂ O ₃)	8,77
Magnesio	(MgO)	2,55
Calcio	(CaO)	0,90
Hierro	(Fe ₂ O ₃)	42,70
Azufre	(SO ₃)	4,66
	(S)	0,74
Plomo	(Pb)	1,42
Cinc	(Zn)	0,62
Manganeso	(MnO)	1,35
Cobre	(Cu)	0,01
Cadmio	(Cd)	0,01
Sodio	(Na ₂ O)	1,10
Potasio	(K ₂ O)	0,25
Plata	(Ag)	0,002
Pérdida por calcinación		10,01

ESTUDIO QUIMICO DE LA PULPA

Los iones de las especies químicas solubles en la pulpa juegan un importante papel en los procesos de flotación. Unas veces provocan la floculación o la dispersión de la pulpa. Otras veces actúan directamente sobre los reactivos mediante procesos de oxidación, precipitación o complejación, y provocan un mayor consumo de ellos e, incluso, su total destrucción (1f) lo que ocasiona una moderación de su grado de efectividad o inhiben por completo su acción. En otros casos ejercen su acción sobre las partículas minerales y debido a un efecto de interacción con los iones de éstas, bien por adsorción o por intercambio iónico, originan cambios superficiales en su estructura que modifican su comportamiento frente a los reactivos empleados comúnmente en flotación.

Es fácil encontrar, en la literatura especializada en flotación de minerales, abundante información respecto al efecto que algunos iones producen sobre partículas minerales; así Taggart (3d) y Gaudín (1g) señalan la posibilidad de alterar la superficie de un mineral sulfurado, mediante iones capaces de dar un sulfuro más insoluble que la superficie original, aumentando su flotabilidad frente a colectores sulfhídricos. Wark y Cox (18) han puesto de manifiesto que los excesos en la pulpa de tales iones renovadores de superficies, precipitan más o menos agente colector, de

acuerdo con los productos de solubilidad de uno y otro. El efecto renovador de superficies, debido a determinados iones, puede invertirse, por el contrario, con una concentración elevada del ión que de el sulfuro más soluble (3e), o por la presencia en la pulpa de iones CN^- (3f).

Naturalmente, los iones presentes en la pulpa pueden afectar tanto a las partículas minerales que se pretenden flotar como a las que componen la ganga, modificando la flotabilidad de unas y otras. En ocasiones, puede tener lugar un aumento del grado de efectividad de los colectores sobre la ganga, uniéndose el conjunto colector-mineral por su parte hidrófoba a las burbujas de aire y si el conjunto burbuja-colector-mineral tiene menos densidad que la pulpa, flota, originando concentrados de baja ley.

Tanto el consumo anormal de reactivos como la activación o desactivación de algunas especies minerales frente a determinados colectores son atribuibles a la inintencionada e incontrolada acción de las sales metálicas en solución (1h). Estas sales disueltas pueden proceder del agua empleada en la preparación de la pulpa o de la solubilización de algunas especies contenidas en el mineral y liberadas en el proceso de molienda.

Para una interpretación correcta de los resultados obtenidos en los procesos de flotación se hace necesario un control riguroso, tanto de las aguas utilizadas en la preparación de la pulpa, según sugiere Havre (19a), como de las sales solubles liberadas (3g).

a) Sales solubilizadas en la molienda

Para determinar las sales disueltas en la pulpa, liberadas al moler el mineral parcialmente, se realizó la siguiente experiencia: Se introdujeron en el molino de bolas un kilogramo de mineral y 750 ml. de agua destilada; la mezcla se sometió a molidura durante veinte minutos, tiempo de molienda considerado como el más conveniente para todas nuestras experiencias, a consecuencia de los resultados obtenidos en los ensayos previos. Al cabo de ese tiempo, se retiró la pulpa y lavó el molino con abundante agua destilada. La operación se repitió nuevamente pero limitando a tres litros el volumen de agua destilada empleada: 750 ml. para mezclarla con el mineral al moler, y el resto para arrastrar el producto de la molienda y lavar cuidadosamente el molino y las bolas. De esta forma se consiguió una pulpa con el mismo porcentaje de sólidos y grado de molienda que las empleadas posteriormente en todos nuestros ensayos de flotación.

La pulpa se recogió en un cubo de plástico, donde se dejó sedimentar. De la solución sobrenadante se tomó, por sifonación, tan pronto como fue posible, la cantidad suficiente para, una vez filtrada, completar 250 ml. En esta solución se determinaron, cualitativamente, Fe^{2+} y Fe^{3+} , así como el pH.

El resto de la pulpa se dejó sedimentar totalmente y, por sifonación, se extrajo de la solución sobrenadante todo lo que fue posible, y en ella, después de filtrar, se efectuaron las siguientes determinaciones: pH, conductividad, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , residuo a 100°C y residuo por calcinación a 400°C .

Los resultados obtenidos en estas determinaciones se dan en la tabla II.

b) Sales disueltas en el agua utilizada

En todos nuestros ensayos de flotación se empleó, para preparar la pulpa, el agua potable de Murcia; en la tabla II se dan los valores medios, con pequeñas oscilaciones, de varias determinaciones periódicas efectuadas sobre ella.

T A B L A I I

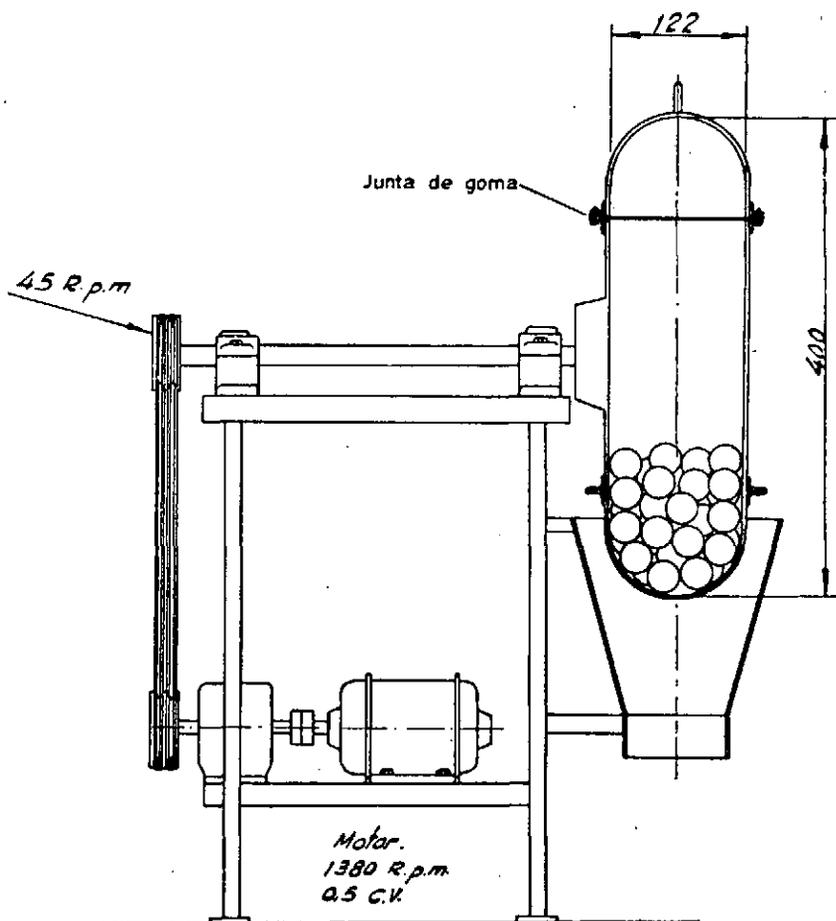
Resultado del análisis efectuado del agua sobrenadante en la pulpa (A) y del agua empleada para prepararla (B)

	(A)	(B)
pH	6,73	8,36
Conductividad	$38,45 \cdot 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$	$38,45 \cdot 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$
Fe^{2+}	—	—
Fe^{3+}	—	—
Ca^{2+}	0,481 gr./l.	0,030 gr./l.
Mg^{2+}	0,428 "	0,025 "
Cu^{2+}	—	—
Zn^{2+}	0,003 gr./l.	—
Mn^{2+}	0,153 "	—
SO_4^{2-}	2,601 "	0,052 gr./l.
Cl^-	0,035 "	0,005 "
Residuo a 100°C	5,080 "	0,431 "
Residuo a 400°C	4,948 "	0,343 "

DESCRIPCION DE LOS APARATOS Y TECNICAS EMPLEADAS

a) Molino de bolas

El molino de bolas utilizado en todas las experiencias se representa esquemáticamente en la figura 1. El diámetro interior de la cámara es de 400 mm. y su anchura de 122 mm. Está accionado por un motor de 0,5 C.V. de potencia, girando su eje a 1.380 r.p.m., movimiento que se



ϕ Bolas 30/40 m/m
 N^o de bolas 53
 Peso total de bolas 14800gr.
 ϕ Cámara interior 400 m/m.

Escala 1:10

MOLINO DE BOLAS

Fig. 1

transmite mediante dos poleas y unas correas sin fin trapezoidales al eje del molino, de modo que éste gire a 45 r.p.m.

Se emplearon 53 bolas de hierro fundido cuyos diámetros oscilaban entre 30 y 40 mm., con un peso total de 14.800 gr.

El molino se cargó siempre con 1.500 gr. de mineral (previamente triturado en seco a tamaño inferior a 3 mm.) y se añadió un litro de agua. Después del tiempo adecuado de molienda, se vertió el contenido sobre la tolva y se recogió en un cubo colocado debajo; el molino, las bolas y la tolva se lavaron cuidadosamente con ayuda de un chorro fino de agua para arrastrar el mineral adherido. La pulpa obtenida se llevó a la celda de flotación.

b) *Celda de flotación*

Todas las experiencias se han realizado en una celda tipo Minemet, construida en plástico, modificando la Minemet L-13 normal. Las modificaciones introducidas consistieron en aumentar 1 cm. cada lado de su base y aumentar su altura hasta 25 cm., para conseguir una capacidad de 3.750 ml. y poder así efectuar ensayos de flotación con 1.500 gr. de mineral con pulpas con un contenido de 30-35 % de sólidos.

La modificación tuvo por objeto poder emplear 1.500 gr. de mineral en cada ensayo, en lugar de los 1.000 gr. que puede admitir la celda Minemet L-13 normal, con lo cual se pueden obtener mayores cantidades de cada concentrado y, por consiguiente, reducir los errores relativos en las posteriores manipulaciones con ellos.

La homogeneización de la pulpa en la celda se consigue con un agitador de 1.720 r.p.m., accionado por un motor de 1/6 C.V. y 1.400 r.p.m., mediante una correa sin fin.

La aireación para facilitar la formación de espumas se produce por succión provocada por las paletas del agitador. Las espumas se arrastran, a mano, con una pala de madera, hacia el rebosadero y allí se recogen sobre unas cápsulas.

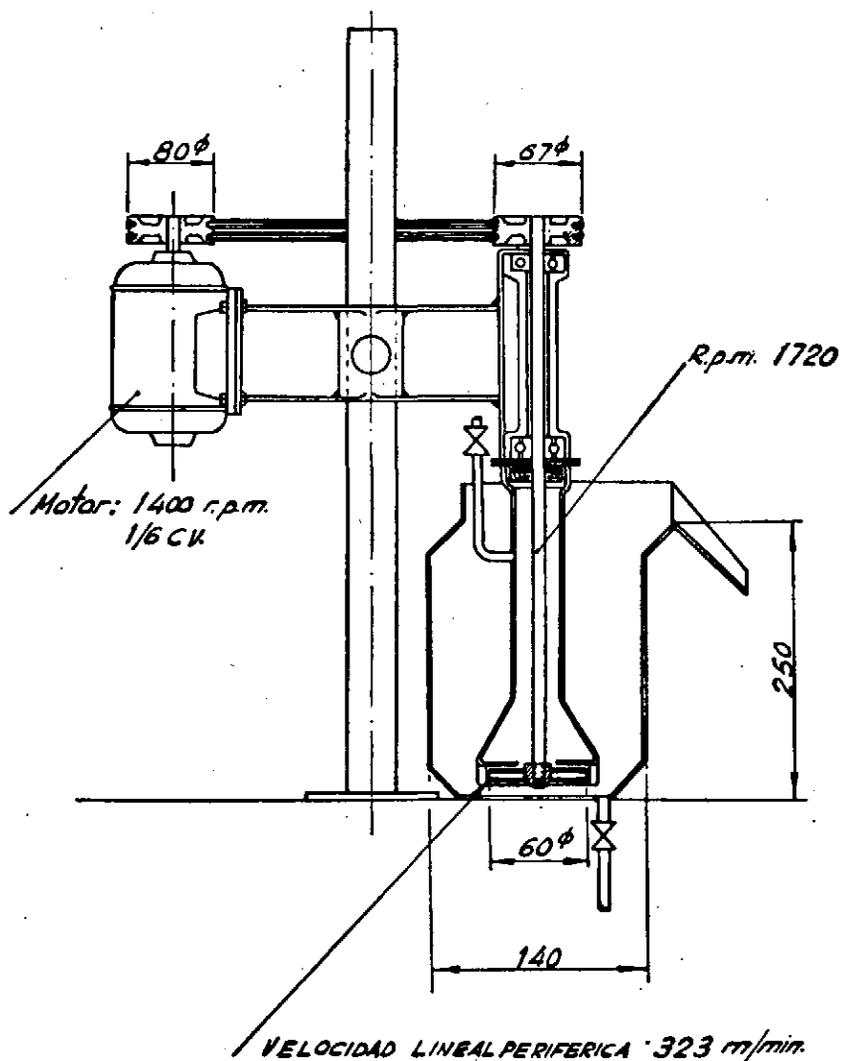
En evitación de contaminaciones, se construyó la celda con placa de polivinilo rígido y la parte del mecanismo de agitación y aireación, en contacto con la pulpa mineral, se protegió mediante un recubrimiento electrolítico de cromo.

En la figura 2 se representa, esquemáticamente, la celda de flotación empleada, con todas sus características.

c) *Filtración*

La filtración de las distintas fracciones de los ensayos de flotación se realizó, a vacío, mediante succión con una trompa de agua.





Escala 1:10

CELDA DE FLOTACION
Tipo Minemet
CON LA CUBA MODIFICADA

Fig. 2

Por la gran diferencia de volumen de cada fracción, fue preciso el uso de dos filtros distintos: uno para los concentrados de galena y de blenda, y otro, mayor, para los estériles. Aunque en ambos casos el sistema de filtración fue el mismo, la operación se realizó de distinta forma. Los concentrados se recogieron sobre cápsulas de aluminio colocadas debajo del rebosadero de la celda. Estas cápsulas, provistas de un papel de filtro adherido a su fondo perforado, se acoplaron, mediante una junta de goma, a un recipiente donde se hacía el vacío. De esta forma se consigue eliminar el agua que acompaña al concentrado, al mismo tiempo que se le separa de la pulpa, y queda dispuesto para la fase final de secado.

Los estériles, por su mayor peso y por la abundante agua añadida para limpiar la celda, presentaron más dificultades para filtrarlos, dificultades que se salvaron con el empleo de un filtro de análogas características al utilizado para los concentrados, pero con mayor superficie. Los residuos de la flotación se vierten sobre el papel de filtro adherido a la placa perforada y sobre ellos, y a una distancia prudencial para evitar la posible tostación, se conectaron tres calentadores eléctricos de rayos infrarrojos, de 800 vatios cada uno, al tiempo que se abría la llave para hacer el vacío. De esta forma se efectuaron, simultáneamente y en poco tiempo, las operaciones de filtración y secado.

En las figuras 3 y 4 se representan, esquemáticamente, los filtros utilizados para concentrados y estériles.

d) *Secado*

Una vez filtradas las fracciones de la flotación y con objeto de determinar la cantidad recuperada de cada una de ellas, se trituraron groseramente y se secan bajo lámparas de rayos infrarrojos, regulables en altura, con lo que se puede aumentar o disminuir el calor comunicado a la muestra y evitar la tostación.

Tras un prolongado calentamiento a 90-95° C., la muestra pierde casi toda la humedad y se considera seca cuando se consigue constancia de peso.

El secado de los concentrados, a causa de su poco peso, se consigue en poco tiempo; los estériles, por el contrario, requieren varias horas para alcanzar un peso constante. Aunque esto parece contradecir lo anteriormente dicho sobre filtración de estériles, conviene tener en cuenta que, la acción simultánea del filtro y del calor acorta mucho el tiempo de filtración y el de secado, pero no se seca hasta peso constante porque el estéril forma sobre el filtro una masa compacta que, húmeda en su interior, puede tostarse superficialmente por la elevada potencia calorífica de los tubos de calefacción.

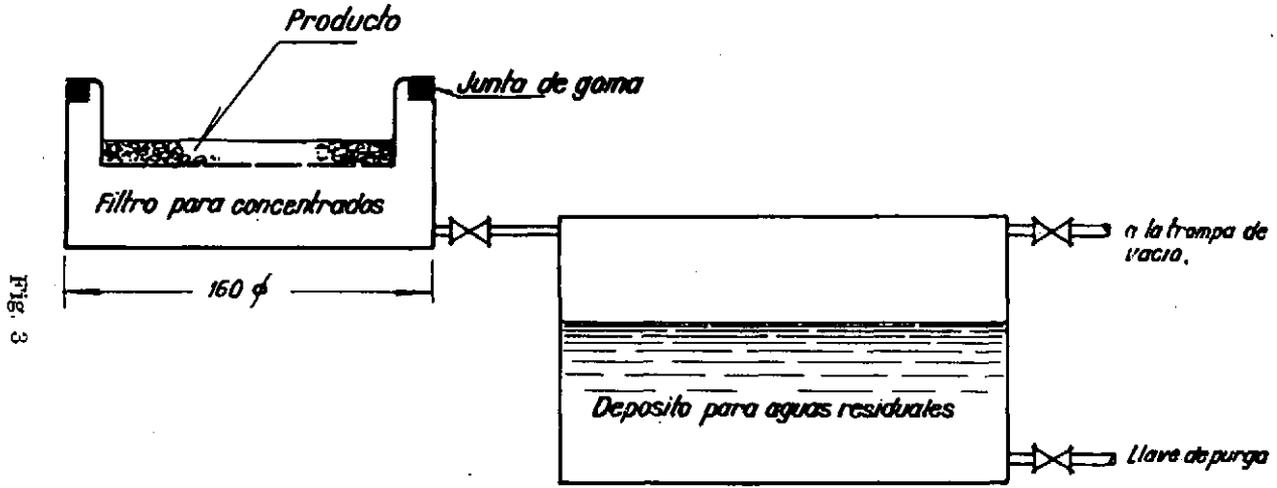
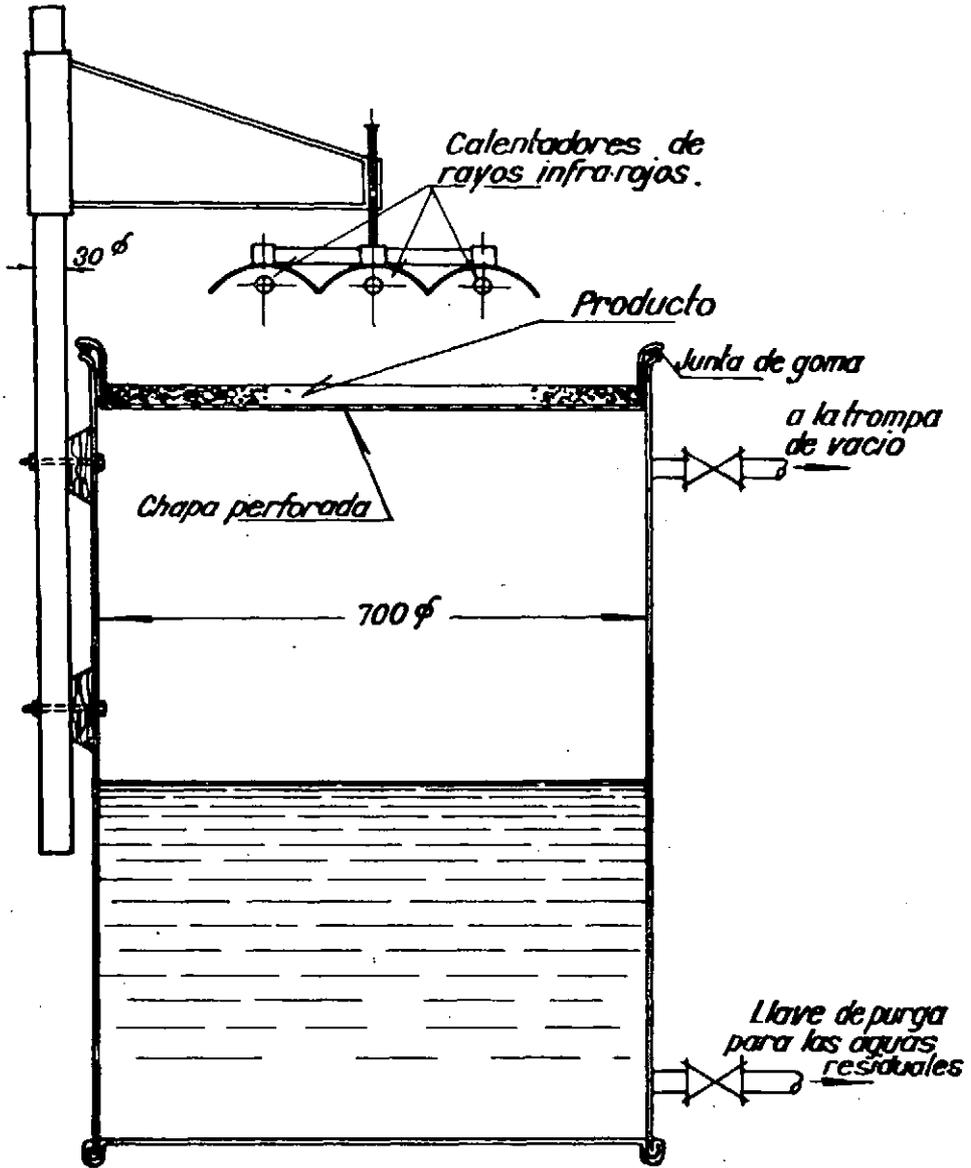


Fig. 3

FILTRO PARA LOS CONCENTRADOS





DISPOSITIVO PARA FILTRADO Y SECADO DE ESTERILES.

Fig. 4

e) *Medida del pH*

Havre (19b) describe en su obra el fundamento de cada uno de los métodos de medida del pH que se han aplicado a pulpas minerales.

El método potenciométrico de medida "in situ", presenta varias ventajas: elevada precisión; gran rapidez de cada medida (30 segundos por término medio); posibilidad de un control inmediato y sucesivo del pH; nulo consumo de la pulpa a medir.

Por estas razones, en todas las determinaciones efectuadas en los ensayos de flotación llevados a cabo, se utilizó un medidor de pH, marca Beckman, modelo N. Como electrodo de medida se utilizó el de mercurio-cloruro mercurioso Beckman.

La operación de medida se realizó, en todos los casos, por inmersión directa de los electrodos en la pulpa, con la turbina de la celda de flotación parada, pues su movimiento origina variaciones de concentración entre los electrodos y, por consiguiente, oscilaciones de la aguja del galvanómetro.

f) *Control analítico*

De cada ensayo de flotación se obtuvieron dos concentrados, uno que corresponderá siempre a la fracción más rica en plomo y se denomina *concentrado de galena*; otro, correspondiente a la fracción más rica en cinc y se denomina *concentrado de blenda*. Finalmente, el residuo de pulpa que queda sin flotar se conoce como *estéril*.

Se tomó una muestra media, representativa de cada fracción, por el sistema de "cuarteo". Toda la muestra media se trituró posteriormente hasta polvo impalpable, en mortero de ágata, y quedó dispuesta para su análisis.

La determinación analítica de plomo y cinc en las distintas fracciones recogidas en las experiencias realizadas, se llevó a cabo con un polarógrafo Radiometer PO4, con registro automático.

ENSAYOS PREVIOS. ELECCION DE LA EXPERIENCIA TIPO

Innumerables fueron las experiencias orientadoras realizadas antes del planteamiento del trabajo y que, por tratarse de un mero aprendizaje y haber sido llevadas a cabo sin un completo control analítico, no se describen en la presente Memoria. Se consiguió con ellas una constancia en cuanto a la forma de manipular el mineral y, al mismo tiempo, se apreciaban los efectos producidos por las adiciones de los distintos reactivos.

Como agente regulador y acondicionador se empleó el óxido cálcico y como depresor de blenda y pirita, el cianuro sódico; el colector utilizado fue el etil-xantato potásico, y la activación de la blenda, deprimida por el cianuro, se consiguió con sulfato de cobre, único reactivo que habría que variar en nuestro trabajo.

Como el mineral empleado en el presente trabajo se trata desde hace varios años en planta industrial, se juzgó lo más conveniente operar en condiciones análogas a las del tratamiento industrial. La marcha que se siguió en el Lavadero Roberto con este mineral, fue la siguiente: Triturado y molido hasta 48 mallas, se puso en suspensión con agua del mar en forma de pulpa con un 40 % de sólidos; se pasó a celdas de flotación tipo Minemet, donde, tras la adición de los siguientes reactivos:

Cianuro sódico	64 gr/Tm.
Oxido de calcio	3.000 "
Etil-xantato potásico	55 "
Sulfato de cobre crist.	400 "

y con los correspondientes tiempos de acondicionamiento y flotación, se obtuvieron los resultados siguientes:

	Plomo %	Cinc %
Concentrado de galena	73	2,15
Residuo después de flotado Pb	0,49	0,50
Concentrado de blenda	3,07	45,75
Residuo después de flotado Zn	0,41	0,20

Las primeras consecuencias derivadas de estos ensayos fueron que, para las mismas dosis de cianuro sódico y óxido cálcico empleadas en el lavadero, y para una adecuada recuperación de galena y blenda, se requería una mayor proporción de etil-xantato potásico (100-300 gr/Tm.), si bien era suficiente una menor cantidad de sulfato de cobre (200-400 gr./Tm.), lo que es normal en los ensayos de laboratorio con celdas pequeñas y agua potable. Conviene recordar que, en la marcha industrial, se realizó un proceso continuo de flotación diferencial con agua del mar, mientras que en el laboratorio fue un proceso discontinuo y con agua potable.

Como el objeto del trabajo es, ante todo, hacer un estudio comparativo de la acción activadora de los iones cobre, fue preciso llegar a una experiencia, realizada en condiciones tales que, sin pretender que sean las

óptimas y que con ellas se logren las mejores recuperaciones, se obtuvieran, sin embargo, unos valores de rendimiento aceptables y, sobre todo, susceptibles de ser ampliamente mejorados o empeorados según los distintos efectos producidos por los nuevos activadores objeto de estudio.

Esta "experiencia tipo" se dedujo teniendo presentes:

- a) Las condiciones de trabajo en el lavadero el día en que se trató el mineral.
- b) Las experiencias realizadas para determinar la proporción aproximada de algunos reactivos.
- c) Las experiencias encaminadas a ajustar las condiciones del tratamiento industrial a las de laboratorio.

Por ello, condiciones de trabajo, tales como tiempos de acondicionamiento y proporción de sólidos en la pulpa, se mantuvieron constantes e igual, proporcionalmente, a las del proceso industrial.

En las experiencias realizadas con objeto de ajustar las condiciones de flotación a escala de planta piloto con las establecidas para el proceso a escala industrial, se fijaron todas las condiciones en valores comprendidos dentro del rango en el que se observó buena recuperación en los ensayos previos, y se realizaron series de experiencias en las que se varió una sola condición para estudiar el efecto que, tal variación, producía en los resultados de la flotación.

Los reactivos empleados se añadieron a la pulpa en forma de disoluciones de reciente preparación, excepto el óxido cálcico que, preparado en suspensión hecha con el reactivo finamente pulverizado fuera de la acción del aire, se empleó tres días después de ser preparado con el fin de dar tiempo a la formación del hidróxido de calcio. Fueron los siguientes:

Oxido cálcico	:	Suspensión al 10 %
Cianuro sódico	:	Solución al 1 %
Etil-xantato potásico	:	Solución al 1 %
Sulfato de cobre crist.	:	Solución al 1 %

El frasco que contenía la suspensión de óxido cálcico se mantuvo cuidadosamente tapado para evitar su carbonatación.

A) *Porcentaje de sólidos en la pulpa*

De extraordinaria importancia en la marcha de los procesos de flotación es la densidad de la pulpa que va a ser flotada. En el lavadero Ro-

berto se flotó este mineral en forma de pulpa con un 40 % de sólidos. En las experiencias previas se comprobó que este porcentaje de sólidos era el más adecuado para las condiciones de flotación a escala de planta piloto y se mantuvo constante en todos los casos al flotar 1.500 gr. de mineral en un volumen de pulpa de unos 3.750 ml.

B) *Estudio del grado de molienda.*

Uno de los puntos más importantes en los procesos de flotación es el grado de molienda, ya que está íntimamente ligado con dos propiedades fundamentales:

- a) Grado de liberación de las especies minerales.
- b) Superficie específica o superficie libre por peso de mineral, que aumenta paralelamente con el grado de división y que, impropia-mente, se conoce como "reactividad" del mineral.

Cuando se pretende estudiar, con fines industriales, las características de un determinado mineral, es imprescindible realizar un examen detenido de los puntos antes señalados, pero no así en el caso de este trabajo, donde, por una parte se conoce el grado óptimo de molienda por ser diariamente tratado en proceso industrial y, por otra, dicho grado de molienda no afecta al estudio que se pretende realizar. Por ello, bastará tomar las condiciones de molienda del lavadero y efectuar unas experiencias con distintos tiempos de molturación, para elegir el que vaya mejor con las condiciones experimentales de la planta piloto y agua potable.

En las experiencias llevadas a cabo, la carga del molino (1.500 gr. de mineral y un litro de agua) se sometió a molturación durante 15, 20 y 25 minutos, respectivamente.

En cada caso, la pulpa mineral obtenida, se sometió a flotación según el siguiente proceso:

- Adición de 7 ml. de solución de cianuro sódico.
- 5 minutos de acondicionamiento.
- Adición de 45 ml. de suspensión de óxido cálcico.
- 2 minutos de acondicionamiento (pH = 9).
- Adición de 15 ml. de solución de etil-xantato potásico.
- 1 minuto de acondicionamiento.
- Adición de una gota de aceite de pino.
- 3 minutos de flotación (concentrado de galena).
- Adición de 45 ml. de solución de sulfato de cobre.
- 2 minutos de acondicionamiento.
- 2 minutos de flotación (concentrado de blenda).
- Estéril.

Consecuencias deducidas:

1.—Se consiguen las mejores recuperaciones de plomo en el concentrado de galena, y de cinc en el concentrado de blenda, para un tiempo de 20 minutos de molienda (fig. 5, *a* y *b*).

2.—Para tiempos de molienda inferiores a 20 minutos, se consiguen bajas recuperaciones de plomo y cinc en sus respectivos concentrados, a causa de no haber alcanzado el mineral suficiente grado de liberación (fig. 5, *a* y *b*).

3.—Al aumentar el tiempo de molienda, se observa, en el concentrado de galena, un aumento de la recuperación de metales, normal en el caso del plomo (fig. 5, *a*) y considerable, para dilatados tiempos de molienda, en el caso del cinc (fig. 5, *c*). Quizá se debe a la formación de partículas de mineral excesivamente finas, sobre todo de blenda, que presentan una marcada facilidad de flotación natural, y, aún después de intentar deprimir con cianuro sódico, suben con las espumas correspondientes al concentrado de galena, y con ello disminuye la recuperación real de cinc en el concentrado de blenda.

4.—De lo anteriormente indicado, se desprende que, para conseguir una pulpa que, en la celda, tenga una proporción del 40 % de sólidos y reúna excelentes condiciones de flotabilidad, será necesario someter la carga del molino (1.500 gr. de mineral y 1.000 ml. de agua) a 20 minutos de molienda. Un análisis de tamizado efectuado sobre el mineral así molido, indicó que el 95 % del mineral está en forma de granos de tamaño inferior a 48 mallas.

C) *Efecto de la concentración de cianuro sódico*

El mineral, molido en las condiciones indicadas en el párrafo anterior, se sometió al proceso de flotación diferencial, y en los distintos ensayos realizados, se varió la dosis de cianuro sódico, para estudiar el comportamiento de la pulpa y elegir el valor más conveniente.

Los demás reactivos se incorporaron en las siguientes dosis: óxido cálcico en la misma proporción que en el lavadero el día en que fue tratado industrialmente, es decir, 3.000 gr./Tm. (45 ml. de suspensión de OCa al 10 %); 100 gr./Tm. de etil-xantato potásico (15 ml. de solución al 1 %), y 300 gr./Tm. de sulfato de cobre pentahidratado (45 m. de solución al 1 %), dosis que no guardan relación alguna con las empleadas en el lavadero (55 gr./Tm. y 400 gr./Tm., respectivamente), pero que se encuentran próximas a las requeridas por el mineral para una flotación normal a escala de laboratorio, según se dedujo de los primeros ensayos orientadores.

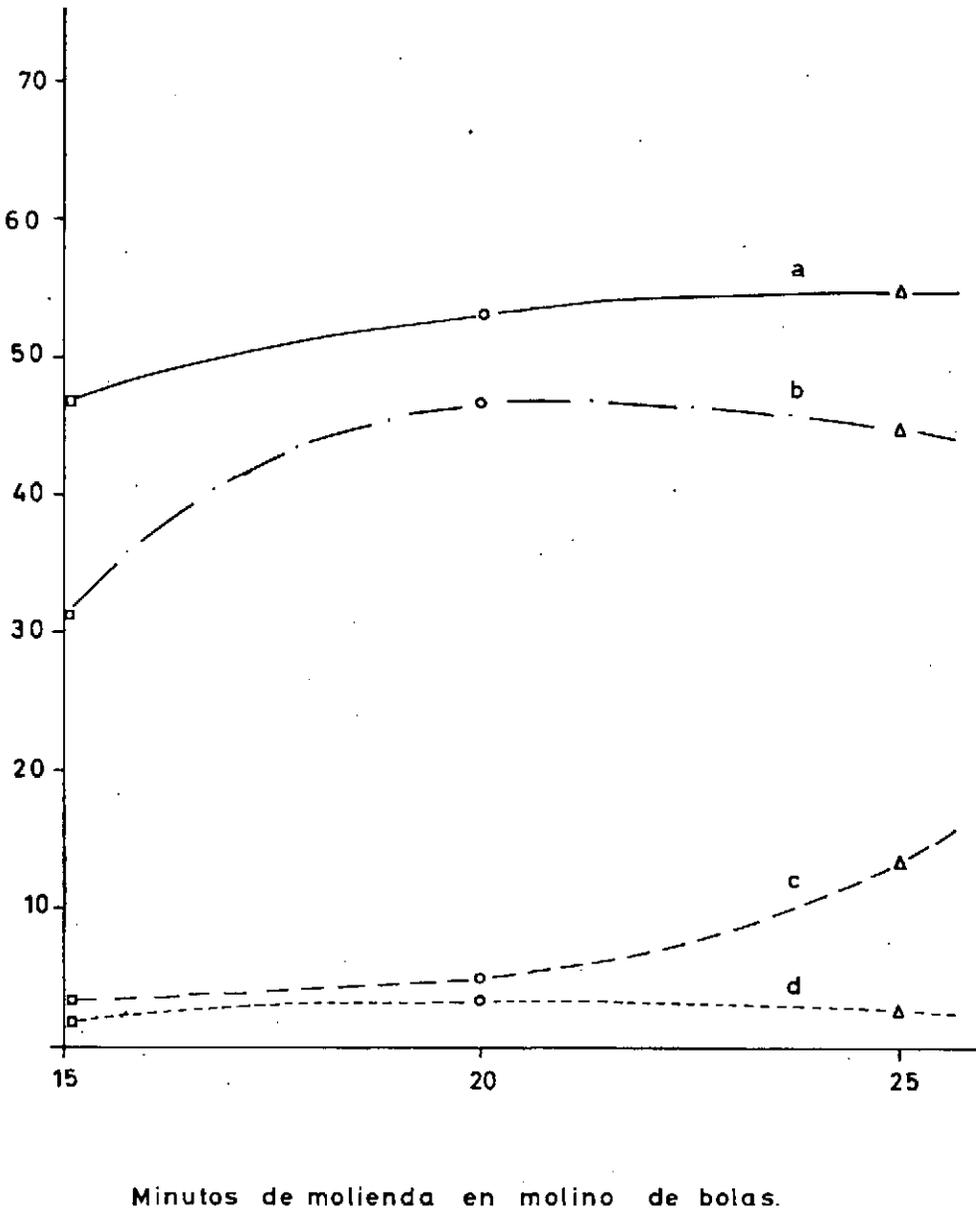


Fig. 5.—Efecto del tiempo de molienda en la recuperación de Pb y Zn. a) Recuperación de Pb en galena. b) Recuperación de Zn en blenda. c) Recuperación de Pb en blenda. d) Recuperación de Zn en galena.



Consecuencias:

1.—Las distintas concentraciones de cianuro sódico añadidas a la pulpa no afectan, como era de esperar, a la recuperación de plomo en el concentrado de galena (fig. 6, *a*).

2.—A medida que aumenta la dosis de cianuro sódico añadido a la pulpa, disminuye el contenido de cinc en el concentrado de galena (fig. 6, *c*) y aumenta en el concentrado de blenda (fig. 6, *b*). Queda, así, perfectamente confirmado el papel del cianuro sódico como depresor de la blenda.

3.—Se ha encontrado que, con concentraciones de cianuro sódico superiores a 66,6 gr./Tm., no se aprecian mejoras en ninguno de los concentrados. Por tanto, se considerará este valor, correspondiente a la adición a la pulpa de 10 ml. de solución al 1 % de cianuro sódico, como óptimo.

4.—Se observa una marcada coincidencia entre este valor de 66,6 gr./Tm. y el consumo de cianuro sódico en el lavadero (64 gr./Tm.) el día en que se flotó este mineral.

D) Efecto de la concentración de óxido cálcico

En las mismas condiciones indicadas en el apartado precedente, pero con 66,6 gr./Tm. de cianuro sódico (10 ml. de solución al 1 %), se realizó una serie de experiencias en las que, únicamente, se varió la cantidad de óxido cálcico añadido, y de cuyos resultados se puede concluir:

1.—Se encuentra la mejor recuperación de plomo en el concentrado de galena (fig. 7, *a*) para la adición a la pulpa de 40 ml. de suspensión de óxido cálcico al 10 %, que representan 2666 gr./Tm. a un pH de 8,9. Con esta dosis se consiguen también las mejores leyes de plomo y cinc en sus respectivos concentrados.

2.—La mejor recuperación de cinc en el concentrado de blenda (fig. 7, *b*) se consigue, sin embargo, con la adición a la pulpa de 30 ml. de suspensión de óxido cálcico (2000 gr./Tm.).

3.—El brusco aumento de la recuperación de cinc en la blenda, que se observa al pasar de la experiencia en que no se usó óxido cálcico a aquella en que se añadieron 20 ml. de la suspensión al 10 %, se debe, esencialmente, al hecho de que no haya flotado la blenda en el concentrado de galena (fig. 7, *c*). El óxido de calcio actúa como reforzador del cianuro sódico en su papel depresor de la blenda.

4.—Para concentraciones exageradamente altas de óxido cálcico, se aprecia una ligera depresión tanto para la galena como para la blenda.

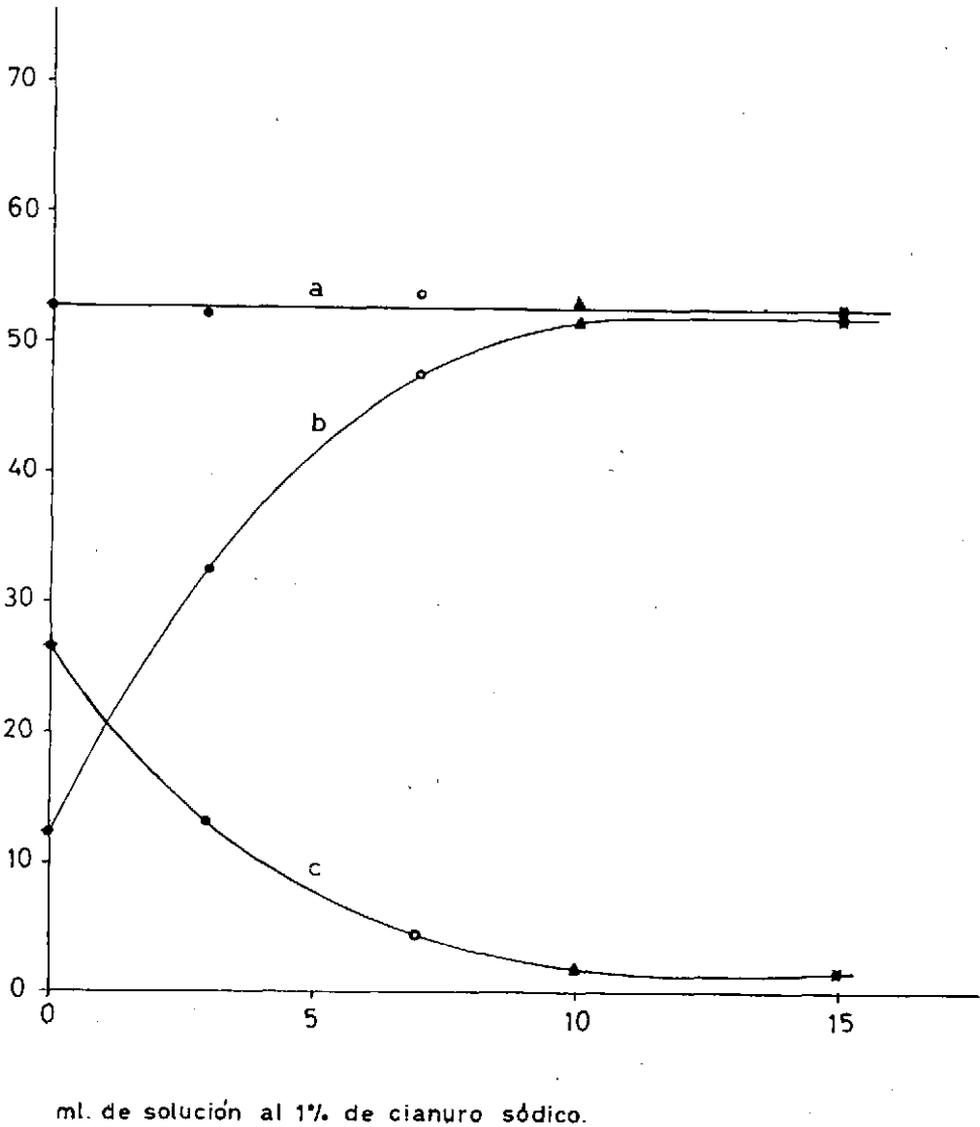
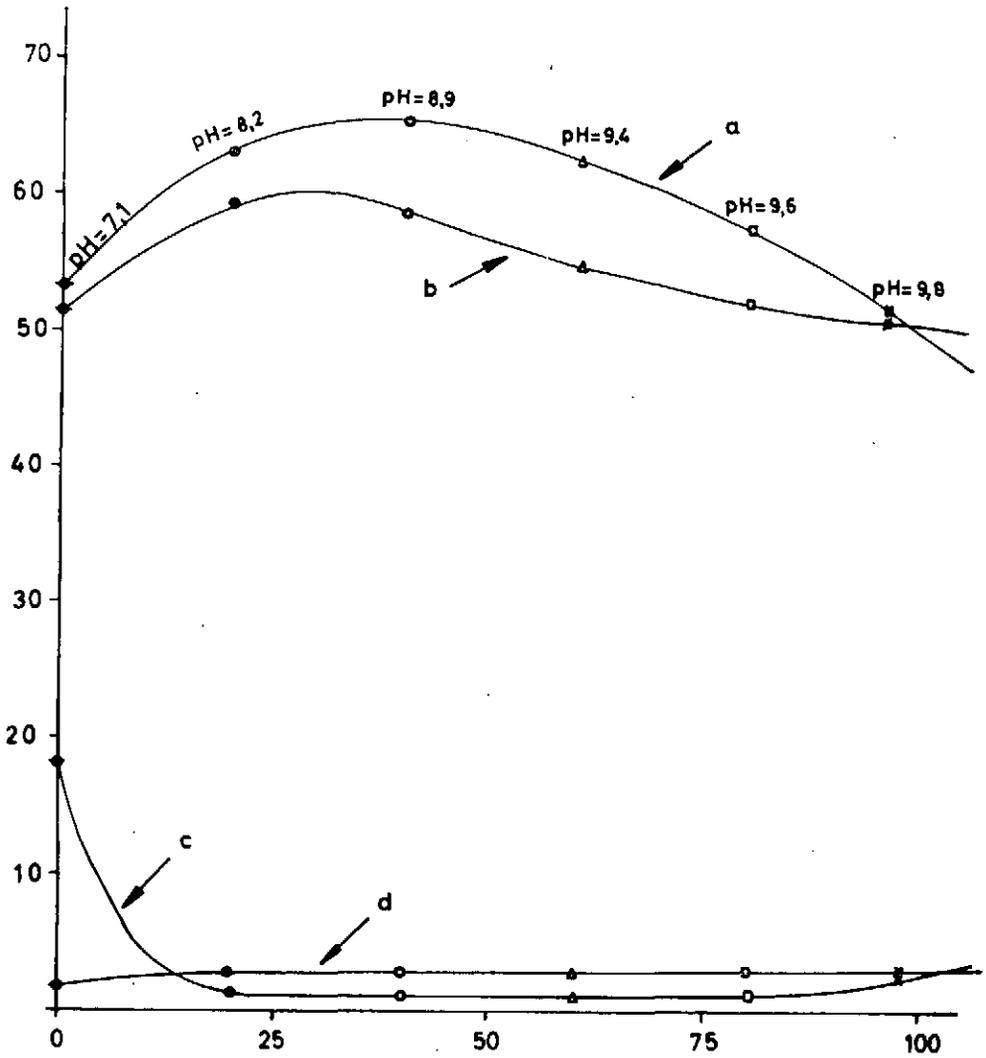


Fig. 6.—Efecto de la concentración de cianuro sódico. a) Recuperación de Pb en galena. b) Recuperación de Zn en blende. c) Recuperación de Zn en galena.



ml. de suspensión al 10% de óxido cálcico.

Fig. 7.—Efecto de la concentración de óxido cálcico. a) Recuperación de Pb en galena. b) Recuperación de Zn en blende. c) Recuperación de Zn en galena. d) Recuperación de Pb en blende.

E) *Efecto de la concentración de etil-xantato potásico*

Para estudiar el efecto producido por la adición a la pulpa de distintas dosis de etil-xantato potásico, se realizó una serie de experiencias en las que, únicamente, se varió la cantidad añadida de este reactivo; las dosis empleadas de los restantes reactivos y las demás condiciones de molienda y flotación, fueron, exactamente, las mismas de los ensayos en los que se estudió la acción del cianuro sódico.

Los resultados obtenidos pueden concretarse así:

1.—A medida que se aumenta la cantidad de etil-xantato potásico añadida a la pulpa, la recuperación de plomo en el concentrado de galena (fig. 8, *a*) aumenta paralelamente, pero para dosis superiores a 150 gr. de etil-xantato potásico por tonelada de mineral, permanece constante la recuperación de plomo y, únicamente, se logra un aumento de blenda en el concentrado de galena (fig. 8, *c*).

2.—Análogamente, la recuperación de cinc en el concentrado de blenda (fig. 8, *b*) aumenta con la cantidad de etil-xantato potásico añadida, pero, tal como ocurría con el plomo en el concentrado de galena —según se ha visto en el párrafo anterior—, para concentraciones superiores a 150 gr./Tm. (entre 20-25 ml. de solución al 1 % de etil-xantato potásico), disminuye paulatinamente.

3.—Conforme aumenta la dosis de etil-xantato potásico, se produce una disminución en las leyes de los concentrados, disminuación que es más acentuada en el caso del concentrado de galena.

4.—Del estudio de las gráficas obtenidas (fig. 8) al representar recuperaciones frente a adiciones de etil-xantato potásico, se deduce que, con la dosis de 150 gr./Tm., se consiguen las máximas recuperaciones, tanto de plomo como de cinc, en sus respectivos concentrados. Esta dosis es considerablemente más alta que la empleada en el lavadero (55 gr./Tm.), tal como se apreció en las primeras experiencias orientadoras llevadas a cabo, y normal en ensayos de laboratorio.

F) *Efecto de la concentración de sulfato de cobre*

El sulfato de cobre fue, precisamente, el reactivo que sería sustituido por otros compuestos de cobre en los posteriores ensayos sistemáticos.

Según se dedujo de los ensayos orientadores, para una óptima activación de la blenda deprimida con una misma cantidad de cianuro sódico, la proporción de sulfato de cobre requerida en los ensayos de laboratorio, habría de ser inferior a la empleada en el lavadero (400 gr./Tm.) para el tratamiento industrial del mineral objeto de estudio. En estas series de

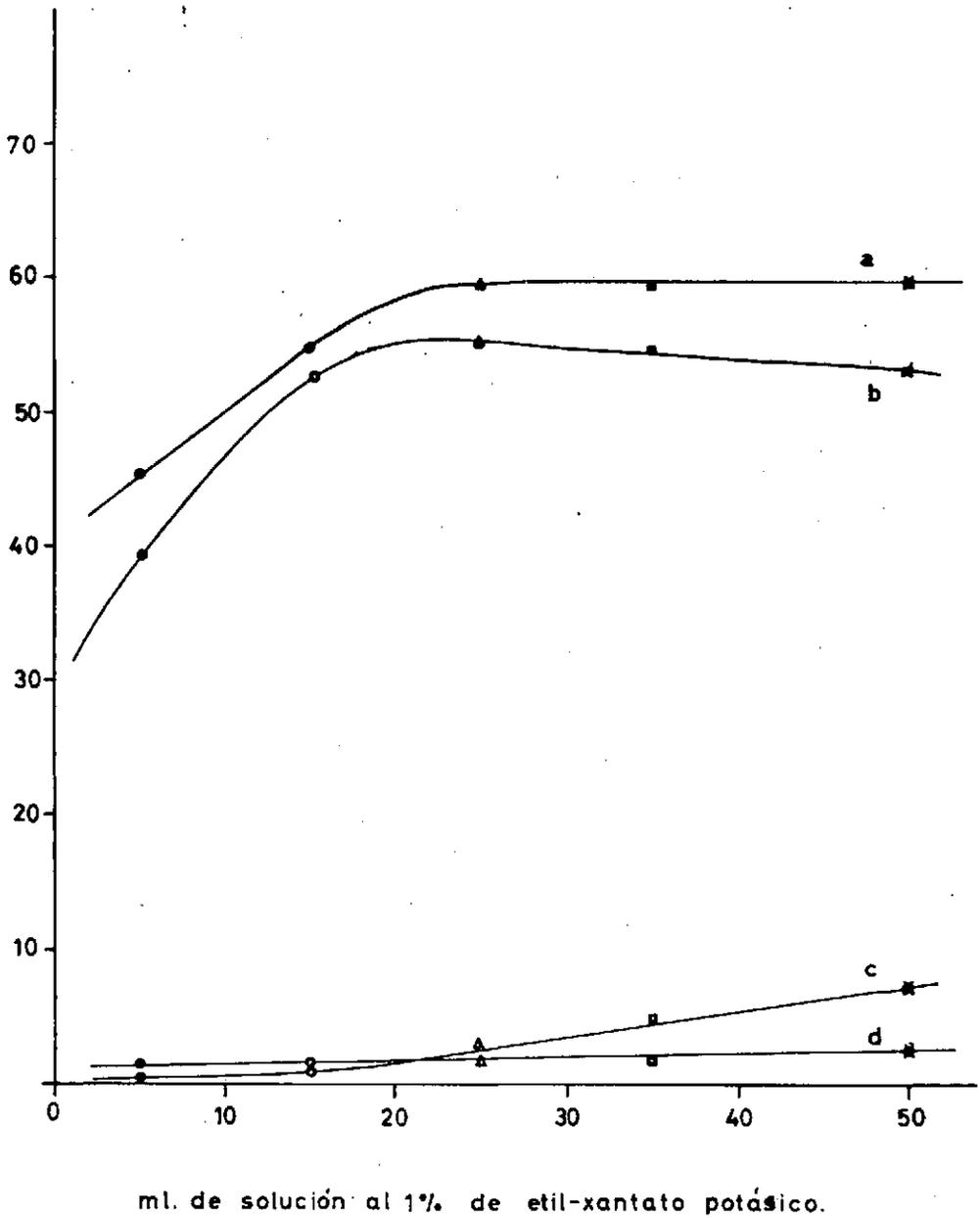


Fig. 8.—Efecto de la concentración de etil-xantato potásico. a) Recuperación de Pb en galena. b) Recuperación de Zn en blenda. c) Recuperación de Zn en galena. d) Recuperación de Pb en blenda.

experiencias, conducentes a la elección de la "experiencia tipo", se empleó siempre en la proporción de 300 gr./Tm. (45 ml. de solución al 1 % de la sal pentahidratada), proporción que corrobora Navarro (20a) en su tesis doctoral realizada con el mismo mineral objeto de este estudio y que, así mismo, se confirma posteriormente en este trabajo como la idónea para una óptima recuperación de blenda.

G) *Experiencia tipo*

Como consecuencia de las experiencias expuestas, se puede concluir:

1.—Por las condiciones de la celda de flotación empleada, se flotarán siempre 1.500 gr. de mineral para conseguir una pulpa con un 40 % de sólidos.

2.—Se molerá el mineral, durante 20 minutos, en las condiciones señaladas en el apartado B, para que el 95 % esté a tamaño inferior a 48 mallas, pues con menor tiempo de molienda se consiguen más bajas recuperaciones de metales y, con más tiempo, si bien se logra aumentar ligeramente la recuperación de plomo en el concentrado de galena, éste aparece muy impurificado con blenda y ganga, al tiempo que disminuye la recuperación de cinc en el concentrado de blenda. Además, dilatados tiempos de molienda encarecerían el proceso industrial.

3.—La concentración de cianuro sódico adecuada para conseguir la depresión de la blenda será de 66,6 gr./Tm. (10 ml. de solución al 1 % de cianuro sódico).

4.—Se empleará la concentración de óxido cálcico de 2.666 gr./Tm. (40 ml. de suspensión al 10 %) que se juzga la más conveniente para las recuperaciones de plomo y cinc en sus respectivos concentrados.

5.—Aunque la concentración de etil-xantato potásico requerida para conseguir las recuperaciones máximas de plomo y cinc, en sus respectivos concentrados, fue de 150 gr./Tm. (22,5 ml. de solución al 1 %), se empleará la de 133,3 gr./Tm. (20 ml. de solución al 1 %), con la que se consigue la misma recuperación de cinc en el concentrado de blenda y una, ligeramente, más baja recuperación de plomo en el de galena, si bien menos impurificada por blenda.

Como resumen de estas conclusiones deducidas de las experiencias expuestas en los apartados B, C, D y E, y de los datos del lavadero, relativos a tiempos de acondicionamiento y flotación, se puede plantear la siguiente "experiencia tipo", en la que sólo se cambiará, en las sucesivas series de ensayos, la dosis del reactivo activador de la blenda objeto de estudio:

Molienda:

- 1.500 gr. de mineral.
- 1.000 ml. de agua.
- 20 minutos de molienda.

Flotación:

- 10 ml. de solución al 1 % de cianuro sódico.
- 5 minutos de acondicionamiento.
- 40 ml. de suspensión al 10 % de óxido cálcico.
- 20 ml. de solución al 1 % de etil-xantato potásico.
- Medida del pH.
- 20 ml. de solución al 1 % de etil-xantato potásico.
- 1 minuto de acondicionamiento.
- 1 gota de aceite de pino.
- 3 minutos de flotación. Concentrado de galena.
- n* ml. de solución del agente activador de la blenda objeto de estudio.
- 2 minutos de acondicionamiento.
- Medida del pH.
- 2 minutos de flotación. Concentrado de blenda.
- Estéril.

LA ACTIVACION DE LA BLENDA CON DISTINTOS COMPUESTOS DE COBRE

En todos los ensayos encaminados a la elección de la "experiencia tipo" se utilizó el sulfato de cobre como único agente activador de la blenda, previamente deprimida con cianuro sódico. Para estudiar el efecto producido en la recuperación de blenda al variar la concentración de sulfato de cobre, se llevaron a cabo las experiencias descritas a continuación, realizadas según la experiencia tipo y en las que se emplearon, respectivamente, 0, 15, 30, 45, 60 y 75 ml. de una solución al 1 % de la sal pentahidratada.

De forma semejante se realizaron las series de experiencias cuyos resultados se describen a continuación, en las que se sustituyó el sulfato de cobre por otros compuestos de cobre, posibles agentes activadores de la blenda. Debido a la constancia de las restantes condiciones experimentales, se podrá estudiar el efecto producido sobre la flotabilidad de la blenda por acción de concentraciones crecientes del compuesto de cobre estudiado en cada serie; así mismo, serán comparables los resultados obtenidos por adición de igual número de átomos-gramo de cobre en forma de distintos compuestos.

Con los resultados obtenidos en cada serie de experiencias se ha representado gráficamente (fig. 9) el porcentaje de cinc recuperado en el concentrado de blenda en función de la cantidad del compuesto de cobre utilizado, expresada en mililitros de solución con un contenido en cobre (0,0400 át.-gr. por litro), igual al de la solución empleada, al 1 %, de sulfato cúprico pentahidratado.

Los compuestos de cobre que, a causa de su insolubilidad, fueron preparados en suspensión acuosa, se agitaron vigorosamente, para su homogeneización, antes de cada adición a la pulpa mineral.

Las consecuencias deducidas de los resultados experimentales son:

Sulfato de cobre (II)

1.—Se observa una excelente reproducibilidad en las recuperaciones de galena que, como es natural, no es afectada por el sulfato de cobre.

2.—Para pequeñas concentraciones de sulfato de cobre, sólo se consigue una pequeñísima recuperación de blenda, debido a no haber presente en la pulpa suficiente sulfato de cobre para reaccionar con el cianuro sódico, adicionado previamente, según la ecuación (II).

3.—Para adiciones a la pulpa de cantidades superiores a 17 ml. de solución al 1 % de sulfato de cobre (170 gr. por tonelada de mineral), se consigue un brusco aumento en la recuperación de blenda. La explicación de este hecho es la siguiente: 17 ml. de solución contienen 0,17 gr. de sulfato de cobre, cantidad necesaria (exactamente 0,1698 gr.) para reaccionar estequiométricamente, según la ecuación (II), con 0,1 gr. de cianuro sódico añadidos para deprimir la blenda por lo que, con esta concentración de sulfato de cobre, se destruye completamente la capa hidrófila que impedía la acción del colector. Con concentraciones superiores, habrá iones Cu^{2+} en exceso, libres en la pulpa, que se fijarán a la superficie de la blenda según la ecuación (III), y se activará la blenda.

4.—Se consigue la máxima recuperación de cinc en el concentrado de blenda con adición a la pulpa de sulfato de cobre en proporción de 340 gr./Tm., aproximadamente (unos 51 ml. de solución de sulfato cúprico).

5.—Con concentraciones de sulfato de cobre superiores a 340 gr./Tm., se produce una disminución en la recuperación de cinc en el concentrado de blenda. Debido a que, por aumentar excesivamente la concentración de iones Cu^{2+} en la pulpa, se alcanza el producto de solubilidad del etil-xantato de cobre, con la consiguiente desaparición de iones del colector del medio de acuerdo con la ecuación (V).

Cloruro de cobre (II)

1.—La reproducibilidad de las recuperaciones de plomo en galena, no afectada por la adición de cloruro cúprico, da idea de la constancia de las condiciones operatorias con las que se consiguieron los concentrados de galena.

2.—Con menos de 15 ml. de la solución de cloruro cúprico, sólo se consigue una pequeñísima recuperación de blenda.

3.—Al añadir a la pulpa cantidades superiores a 17 ml. de solución de cloruro cúprico, se aprecia un brusco aumento en la recuperación de blenda. La razón de este aumento brusco es que, con la adición de 17,40 ml., se incorpora a la pulpa la cantidad de 0,1160 gr. de la sal cúprica, necesaria para reaccionar según la ecuación:



con los 0,1 gramos de cianuro sódico empleados en la depresión de la blenda, y se destruye el complejo cianurado de cinc. Cantidades superiores de sal cúprica, dan lugar a la presencia de iones Cu^{2+} libres que provocan la activación de la blenda.

4.—La máxima recuperación de cinc, en el concentrado de blenda, se consigue con la adición a la pulpa de cloruro cúprico en la proporción de 232 gr./Tm., aproximadamente.

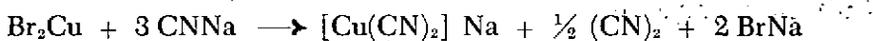
5.—Al aumentar la proporción de cloruro cúprico por encima del valor de 232 gr./Tm., disminuye ligeramente la recuperación de cinc en el concentrado de blenda, por superarse el producto de solubilidad del etilxantato de cobre con la consiguiente eliminación de colector.

Bromuro de cobre (II)

1.—Los concentrados de galena obtenidos en las experiencias con bromuro cúprico fueron, prácticamente, iguales.

2.—Para adiciones a la pulpa de cantidades inferiores a 15 ml. de la solución empleada de sal cúprica (89, 4 gr./Tm.), las recuperaciones de cinc en el concentrado de blenda son inapreciables.

3.—Se aprecia un aumento brusco en la recuperación de cinc en el concentrado de blenda para adiciones de bromuro cúprico superiores a 17 ml., volumen de solución que, precisamente, contiene los 0,1519 gr. de bromuro cúprico necesarios para reaccionar, de acuerdo con la ecuación:



con los 0,1 gr. de cianuro sódico empleados en la depresión de la blenda.

En el caso de emplear más de 17 ml. de solución, el exceso de bromuro cúprico provoca la activación de la blenda y el consiguiente aumento en la recuperación de cinc.

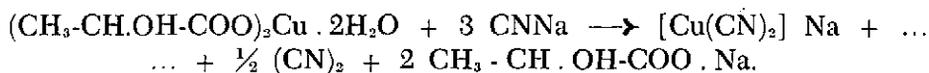
4.—La máxima recuperación de cinc en el concentrado de blenda se consigue al añadir a la pulpa 51 ml. de solución de bromuro cúprico (aproximadamente, 304 gr./Tm.).

5.—Con concentraciones de bromuro cúprico en la pulpa superiores a 304 gr./Tm., sólo se consigue la destrucción del etil-xantato libre y, por ello, una disminución de la recuperación de cinc, tal como ocurre en el caso del sulfato de cobre.

Lactato de cobre (II)

1.—Se consigue una constancia en las flotaciones de los concentrados de galena, pues las pequeñas variaciones en el porcentaje de plomo recuperado en ellos son normales y debidas, exclusivamente, a errores en las operaciones manuales.

2.—No se consigue flotación apreciable de blenda con adiciones de lactato cúprico inferiores a 125,8 gr. por tonelada de mineral que, precisamente, es la concentración requerida para reaccionar estequiométricamente, con el cianuro sódico empleado como depresor, según la ecuación:



3.—Se aprecia un brusco aumento en la recuperación de cinc en el concentrado de blenda, al incorporar a la pulpa cantidades de lactato cúprico ligeramente superiores a la indicada anteriormente (125,8 gr./Tm.). El exceso de lactato cúprico, no complejoado como cuprocianuro, da lugar a la presencia en la pulpa de iones Cu^{2+} que provocan la activación de la blenda.

4.—La máxima recuperación de cinc en el concentrado de blenda se consigue al adicionar a la pulpa 377,4 gr. de lactato cúprico dihidratado por tonelada de mineral.

5.—Con adición de lactato cúprico en proporción superior a 377,4 gr./Tm., se provoca la precipitación del etil-xantato de cobre, con la consiguiente desaparición de colector y disminución de la recuperación de cinc.

Acetato de cobre (II)

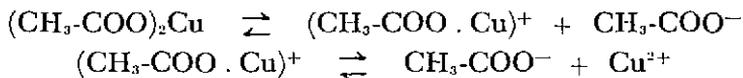
1.—No se consigue recuperar cinc en el concentrado de blenda con adiciones de pequeñas cantidades de acetato cúprico, ni siquiera en la

proporción de 90,55 gr./Tm., equivalente al cianuro sódico empleado como depresor y con la que se iniciaba un aumento brusco en la recuperación de cinc con otros compuestos cúpricos estudiados.

2.—Al emplear el acetato de cobre en proporciones superiores a 213 gr./Tm. se nota un ligero aumento de la recuperación de cinc, aumento que se hace más patente al sobrepasar los 239 gr./Tm.

3.—A medida que las adiciones de acetato cúprico superan la proporción de 320 gr./Tm., el aumento de la recuperación de cinc es cada vez más pequeño, hasta alcanzarse un máximo valor con unos 420 gr./Tm.

4.—Para conseguir la máxima recuperación de cinc en el concentrado de blenda, se requiere un mayor número de equivalentes de cobre que en los casos del sulfato, bromuro, cloruro y lactato de cobre, estudiados en las series precedentes. Es lógico suponer que la causa de tal hecho sea la incompleta disociación del acetato de cobre (21a) (22a):



con la consiguiente escasa aportación de iones Cu^{2+} a la pulpa, compensada con un exceso de acetato cúprico.

5.—Es de esperar que con más de 420 gr. de acetato de cobre por tonelada de mineral disminuye, ligeramente, la recuperación de cinc.

*Oxido de cobre (II), sulfuro de cobre (II),
ioduro de cobre (I), cianuro de cobre (I) y
óxido de cobre (I)*

El sulfuro cúprico fue preparado por precipitación, al tratar con un exceso de sulfuro sódico una solución de sulfato cúprico R.A. El precipitado obtenido de sulfuro cúprico, se lavó repetidas veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado no dieron reacción de sulfatos. Después se secó, en ausencia de aire, mediante una corriente de nitrógeno puro y seco que se pasó a través de un tubo en el que, previamente, se había colocado.

Los resultados obtenidos en las experiencias con estos reactivos son equivalentes a los conseguidos en aquellas en que no se empleó cantidad alguna de agente activador de la blenda, y las pequeñas diferencias apreciadas entre ellas son achacables, exclusivamente, a errores de tipo experimental.

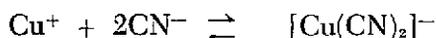
Estos reactivos, debido a su insolubilidad, no aportan iones cobre a la pulpa, capaces de provocar la activación de la blenda. Por tal razón, no

es afectada la recuperación de cinc en el concentrado de blenda, que se mantiene en un valor constante y debido a la flotación de granos mixtos galena-blenda. No son, por lo tanto, agentes activadores de la blenda.

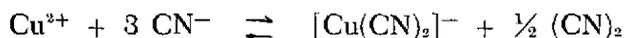
Cloruro de cobre (I)

1.—Con adiciones a la pulpa de cloruro cuproso, en la proporción de 66 gr./Tm., no se consigue recuperar mayor porcentaje de cinc en el concentrado de blenda del que corresponde al que flota, en forma de granos mixtos, con la galena.

Es lógico este mayor consumo de iones cobre que en el caso de emplear sulfato cúprico, por dos razones: a) la escasa proporción de iones Cu^+ liberados a causa de la pequeña solubilidad del cloruro cuproso, y b) el hecho de que la activación de la blenda, deprimida con cianuro, implique la destrucción del complejo cianurado de cinc según



en vez de:



como ocurre con las sales cúpricas.

2.—Los pequeños aumentos en la recuperación de cinc conseguidos con adiciones ligeramente superiores a 66 gr./Tm., pueden atribuirse, también, a la baja solubilidad del cloruro cuproso; la, relativamente, pequeña cantidad de iones Cu^+ aportados por el cloruro cuproso en solución, se fijará a los iones sulfuro del cristal de blenda que, de esta forma se recubrirá de una capa de sulfuro cuproso, a cuyos iones Cu^+ se fijará más fuertemente el etil-xantato.

3.—La máxima recuperación de cinc en el concentrado de blenda es, solamente, de un 8 % (muy inferior a la obtenida con las sales cúpricas estudiadas en las series de experiencias precedentes) y se consigue con la adición a la pulpa de 134,6 gr. de cloruro cuproso por tonelada de mineral.

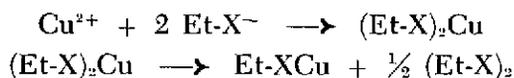
La causa de tan baja recuperación puede ser el consumo de colector por el cloruro cuproso no disuelto, al formarse etil-xantato cuproso de menor producto de solubilidad:



Por otra parte, la acción del etil-xantato sobre los iones Cu^+ y Cu^{2+} , fijados sobre el cristal de blenda, es diferente, pues mientras con los iones Cu^+ da lugar, directamente, a etil-xantato cuproso:



con los iones Cu^{2+} :



se forma, al mismo tiempo, dixantógeno, que coadyuva a la acción colector del etil-xantato.

4.—Al emplear el cloruro cuproso en proporción superior a 134,6 gr./Tm., disminuye la recuperación de cinc hasta inhibir su flotación.

Sulfato de tetra-ammín cobre (II)

1.—El sulfato de tetra-ammín cobre (II) empleado en menor proporción de 98 gr./Tm. no provoca activación de la blenda deprimida con cianuro sódico, y sólo se consigue flotar la blenda que se encuentra unida a la galena en forma de granos mixtos.

2.—Con la adición a la pulpa de 111,5 gr. de sulfato de tetra-ammín cobre (II) por tonelada de mineral, se aporta la cantidad de sal cúprica equivalente al cianuro sódico empleado como depresor, con la consiguiente destrucción del complejo cianurado de cinc, que impedía la flotación de la blenda, por lo que una mayor cantidad provoca la activación de la blenda, tal como se deduce del brusco aumento en la recuperación de cinc conseguido experimentalmente al emplear sulfato de tetra-ammín cobre (II) en proporción superior a 111,5 gr./Tm.

3.—Al incorporar el sulfato de tetra-ammín cobre (II) en proporciones ligeramente superiores a 200 gr./Tm., se consiguen aumentos cada vez más pequeños en la recuperación de cinc, hasta lograr un máximo de recuperación correspondiente a la adición de 334,6 gr. de la sal cúprica por tonelada de mineral.

4.—La adición de sulfato de tetra-ammín cobre (II) en proporción superior a 334,6 gr./Tm. provoca una ligera disminución de la recuperación de cinc. Se debe a la precipitación del etil-xantato de cobre por alcanzarse su producto de solubilidad a consecuencia del exceso de iones cobre presentes en la pulpa.

5.—La curva que representa la variación de recuperación de cinc con la cantidad de sulfato de tetra-ammín cobre (II), es exactamente igual a la correspondiente al sulfato de cobre (véase fig. 9), hasta el punto correspondiente a la máxima recuperación. A partir de este punto difieren ligeramente debido, probablemente, al distinto producto de solubilidad del etil-xantato de cobre en presencia de diferentes iones.

Etilenodiaminotetraacetato de cobre (II)

La solución de EDTA-Cu (II) se preparó aforando a 250 ml. con agua destilada una mezcla de 2,497 gr. de sulfato cúprico pentahidratado y 3,721 gr. de la sal disódica del ácido etilenodiaminotetraacético, ambos productos para análisis. Estas cantidades fueron las necesarias para formar estequiométricamente el complejo EDTA-Cu (II) según la reacción:



de modo que la solución así obtenida contuviera 15,588 gr./l. del citado complejo.

1.—La blenda no se activa por adiciones de EDTA-Cu inferiores a 156 gr. por tonelada de mineral.

2.—Al incorporar a la pulpa algo más de 176,67 gr. de EDTA-Cu por tonelada de mineral, no se observa el brusco aumento en la recuperación de cinc encontrado con algunos otros compuestos cúpricos estudiados, aunque sí se aprecia un ligero aumento. La explicación de este hecho puede ser la siguiente: con la adición de 176,67 gr./Tm. (17 ml. de la solución empleada), se aporta la cantidad teórica de EDTA-Cu, requerida para reaccionar estequiométricamente con el cianuro sódico empleado como depresor, según la ecuación:



pero por tratarse de un equilibrio en el que EDTA y cianuro compiten por complejar el cobre (desplazado hacia la derecha debido a la mayor estabilidad del complejo cianurado), quedará cianuro sin reaccionar al establecerse el estado de equilibrio, no destruyéndose por completo la capa del complejo cianurado de cinc, que impedía la flotación de la blenda, hasta incorporar un ligero exceso de EDTA-Cu.

3.—Adiciones de EDTA-Cu superiores a la proporción de 187 gr./Tm. provocan una ligera activación de la blenda, de modo que el porcentaje de cinc recuperado aumenta con la proporción de EDTA-Cu empleada. El porcentaje de cinc recuperado es bajo; se debe a la pequeña proporción de iones Cu^{2+} aportados a la pulpa por el EDTA-Cu añadido, poco disociado por la gran estabilidad de dicho complejo.

Cuprocianuro sódico

Se preparó una solución de cuprocianuro sódico mezclando 2,497 gr. de sulfato cúprico pentahidratado con 1,471 gr. de cianuro sódico, cantidades requeridas para dar estequiométricamente la reacción:

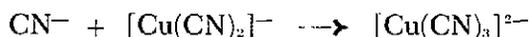


y se aforó la mezcla con agua destilada hasta completar los 250 ml. La solución así obtenida contenía 5,542 gr./l. de cuprocianuro sódico.

1.—No obstante emplear distintas cantidades de la solución de cuprocianuro sódico, se han obtenido concentrados de blenda prácticamente iguales, pues las pequeñas diferencias en los porcentajes de cinc y plomo, recuperados en tales concentrados, son atribuibles a errores de tipo experimental.

La recuperación de cinc en el concentrado de blenda, por consiguiente, no se altera por el cuprocianuro sódico, reactivo que, como era de esperar, no activa a la blenda deprimida con cianuro.

2.—La activación de la blenda hubiera tenido lugar por destrucción del complejo tetraciano cincato para formar tri- (o tetra) ciano cuprato (I), según:



El hecho de no tener lugar tal activación, confirma que el único complejo cianurado de cobre formado en el proceso de activación por iones cobre de la blenda deprimida con cianuro es, precisamente, el diciano cuprato (I).

Cloruro de cobre (I) + Sulfito sódico

Ante la posible acción oxidante de la pulpa sobre la suspensión de cloruro cuproso en los ensayos en que se usó este reactivo, se realizó una serie de experiencias en las mismas condiciones, pero con la única excepción de la suspensión de cloruro cuproso que, preparada con la misma concentración en iones cobre (I), se mezcló equimolecularmente con sulfito sódico para análisis, para evitar la oxidación.

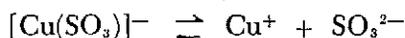
La solución obtenida resultó transparente y de color verde, mientras que la preparada solamente con cloruro cuproso era azulada y no transparente. Esto puso en evidencia una transformación de la solución por la posible formación, según refiere Mellor (23), de un sulfito doble de cobre (I) y sodio de composición Na Cu SO_3 que parece más correcto, de acuerdo con los hechos experimentales, considerarlo como un sulfito cuprato (I) de sodio (21b) (22b) y formularlo como $\text{Na}[\text{CuSO}_3]$. Según esto, el agente activador estudiado en esta serie fue, realmente, el complejo sulfito cuprato (I) de sodio.

1.—Al incorporar a la pulpa volúmenes de la solución del reactivo (de 0,040 at-gr. de cobre por litro), inferiores a 25 ml. (menos de 93,4 gr. de

sulfito cuprato (I) de sodio por tonelada de mineral), no se consigue recuperar mayor porcentaje de cinc en el concentrado de blenda del que se encuentra junto a galena en forma de granos mixtos.

Adiciones ligeramente superiores a 25 ml. originan pequeños aumentos en la recuperación de cinc.

La excesiva cantidad de solución necesaria para conseguir mejorar, si bien ligeramente, la recuperación de cinc, se debe, posiblemente, a la pequeña proporción de iones Cu^+ aportados por el complejo sulfito cuprato (I), según la ecuación:



compensada con un exceso de solución.

2.—A medida que se incrementa el volumen de solución por encima de 40 ml., se aprecia un marcado aumento en la recuperación de cinc, aumento que se hace más patente al sobrepasar los 45 ml.

3.—Al aumentar el volumen de solución activadora estudiada por encima de 60 ml., el aumento de la recuperación de cinc es cada vez más pequeño, hasta alcanzarse un máximo valor con unos 80 ml. de solución.

Es posible que, adiciones superiores a 80 ml. de solución, provoquen eliminación de colector por precipitación del etil-xantato cuproso, con la consiguiente disminución de la recuperación de cinc.

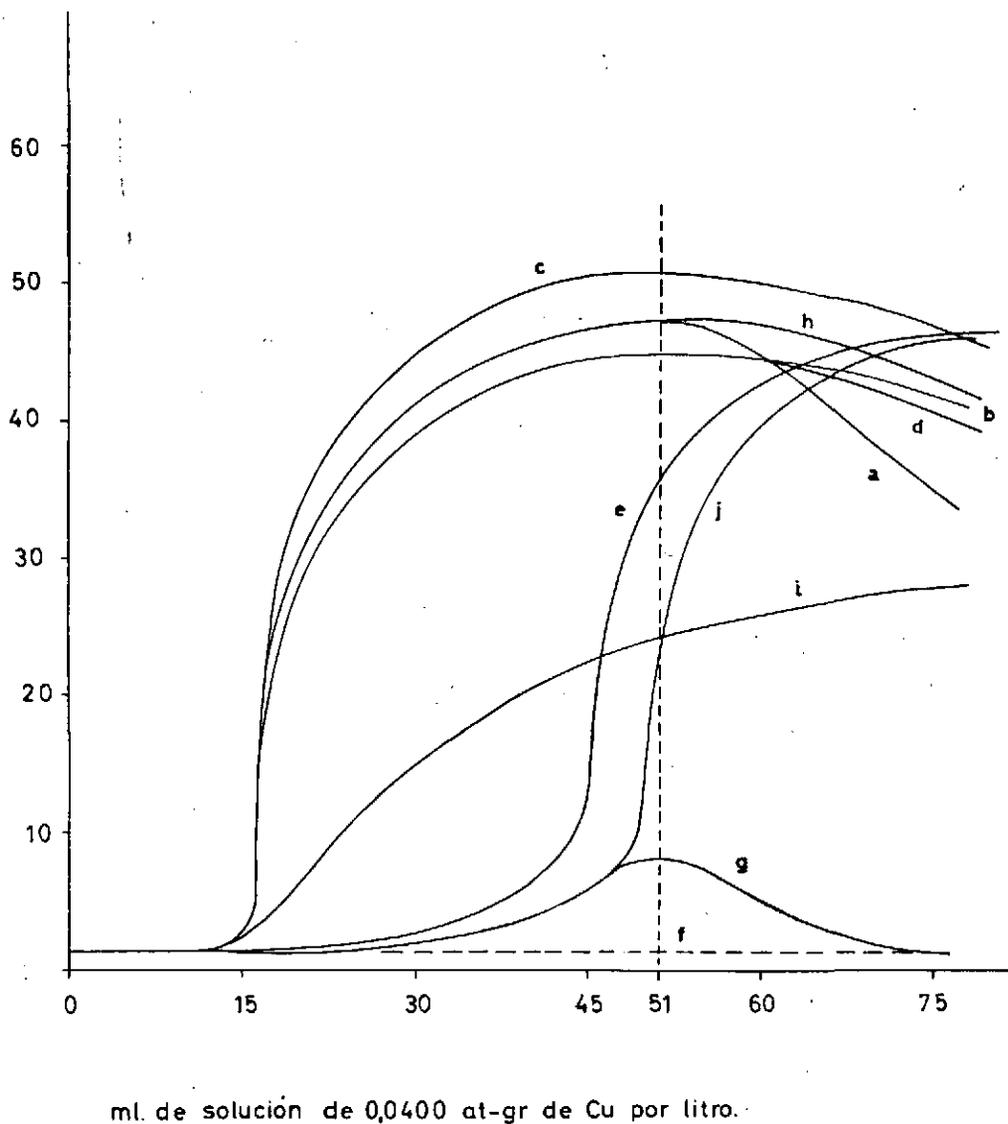


Fig. 9.—Efecto producido sobre la flictación de la blenda por los distintos compuestos de cobre estudiados: *a*) sulfato de cobre (II); *b*) cloruro de cobre (II); *c*) bromuro de cobre (II); *d*) lactato de cobre (II); *e*) acetato de cobre (II); *f*) óxido y sulfuro de cobre (II), ioduro, cianuro y óxido de cobre (I), y cuprocianuro sódico; *g*) cloruro de cobre (I); *h*) sulfato de tetra-ammín cobre (II); *i*) EDTA-Cu (II); *j*) $\text{ClCu} + \text{SO}_3\text{Na}_2$.

CONCLUSIONES GENERALES

PRIMERA.—Los compuestos insolubles de cobre no actúan como agentes activadores de la flotación de la blenda, deprimida con cianuro sódico.

SEGUNDA.—Se ha comprobado, experimentalmente, que el proceso de activación de la blenda, deprimida antes con cianuro sódico, implica la destrucción previa del complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ tetracianocincato por formación, precisamente, del dicianocuprato (I), más estable.

TERCERA.—Los compuestos de cobre (II), solubles y disociados en gran extensión, no afectan a la flotación de la blenda, si la cantidad añadida es inferior a la equivalente al cianuro empleado como depresor.

CUARTA.—La máxima recuperación de cinc en el concentrado de blenda se consigue, en el caso de compuestos de cobre (II), que cumplan la doble condición de ser solubles y electrolitos fuertes, con una cantidad tres veces superior a la equivalente al cianuro sódico empleado como depresor. Con mayores cantidades se consigue una depresión aparente de la blenda, como consecuencia de la precipitación de etil-xantato de la pulpa en forma de etil-xantato de cobre (I).

QUINTA.—Los compuestos de cobre (I) y cobre (II) poco disociados, así como los que contengan el cobre complejado, activan a la blenda en menor extensión, requiriéndose una mayor proporción de ellos para lograr una recuperación de cinc apreciable.

SEXTA.—El sulfito sódico, empleado comúnmente como depresor, exalta la escasa acción activadora del cloruro de cobre (I).

SEPTIMA.—Los compuestos de cobre (I) activan, en muy pequeña proporción, la flotación diferencial de la blenda deprimida con cianuro, salvo en caso de que estén en forma de complejos, pero, aún así, se requiere una mayor proporción de cobre.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GAUDIN, A. M., «Flotation», a) pág. 248; b) pág. 295; c) pág. 310; d) pág. 235; e) pág. 200; f) pág. 204; g) págs. 314-315; h) págs. 248-249. 2.ª ed. Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1957.
- (2) PETERSEN, W., «La Flottation», a) pág. 233; b) pág. 202; c) pág. 152. Trad. francesa. Dunod. París, 1938.
- (3) TAGGART, A. F., «Handbook of Mineral Dressing», a) 12-27; b) 12-07; c) 12-26; d) 12-08, 12-22, 12-23, 12-25, 12-26, 12-85, 12-108, 12-111, 12-124; e) 12-22; f) 12-27; g) 12-124. 5.ª ed. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1953.
- (4) GAUDIN, A. M., Trans. A.I.M.M.E., 87, 417-428 (1930).
- (5) RALSTON, O. C., KING, C. R. y TARTARON, F. X., Trans. A.I.M.M.E., 87, 389-400 (1930).
- (6) SATO, R., J. Mining Inst. Japan, 70, 63-71 (1954). (C. A., 48, 13572 h. 1954).
- (7) PLAKSIN, I. N. y SHAFEEV, R. S., Trans. Inst. Min. Metall., Lond., 72, 407 (1963).
- (8) TOLON, R. y KITCHENER, J. A., Trans. Inst. Min. Metall., Lond., 73, 313 (1964).
- (9) GOLIKOV, A. A., Sov. J. Non-Ferrous Metals, 2, 19 (1961).
- (10) FLEMING, M. G. y KITCHENER, J. A., Endeavour, ed. españ., XXIV - 92, 101 (1965).
- (11) HUKKI, R. T., PALOMAKI, A. y ORIVOURI, E., Suomen Kemistilehti, 25B, No. 9, 42-9 (1952). (C. A., 47, 4262 d, 1953).
- (12) BOGDANOV, O. S., PODNEK, A. K. y MIKHAILOVA, N. S., Int. Min. Processing Cong. (Lond.), págs. 226-227, 1960.
- (13) BAZANOVA, N. M. y MITROFANOV, S. I., Obogashchemie Rud, 6, No. 2, 17-20 (1961). (C.A., 56, 3167 f, 1962).
- (14) LIVSHITS, A. K. y BAZANOVA, N. M., Tsventuye Metally, 28, No. 5, 9-11 (1955). (C.A., 54, 7465 i, 1960).
- (15) LIVSHITS, A. K. y BAZANOVA, N. M., Pat. U.R.S.S. 105759 de 25 mayo 1957 (C.A., 51, 13727e, 1957).
- (16) WARK, I. W. y COX, A. B., Trans. A.I.M.M.E., 134, 61 (1939).
- (17) LOPEZ MERONÓ, J., Anales Univ. Murcia, XXIV, n.º 1-2, a) pág. 107-108; b) págs. 193-205 (1966).
- (18) WARK, I. W. y COX, A. B., Trans. A.I.M.M.E., 112, 214 (1934).
- (19) HAVRE, H., «Concentration des Minerais par Flotation», a) pág. 45; b) pág. 32. Librairie Polytechnique. Ch. Béranger. París, 1938.
- (20) NAVARRO H. DE CISNEROS, G., Anales Univ. Murcia, XXII, n.º 1-2, a) págs. 82-87; b) págs. 182-199 (1964).
- (21) PASCAL, P., «Nouveau Traité de Chimie Minérale», III, a) pág. 357; b) pág. 317. Masson et Cie. París, 1957.
- (22) SIDGWICK, N. V., «Los elementos químicos y sus compuestos»; a) I, pág. 168; b) I, pág. 160 y II, pág. 52. Aguilar, S.A. Madrid, 1954.
- (23) MELLOR, J. W., «A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry», Vol. X, pág. 275. Longmans, Green and Co. Londres, 1935.

