(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 444 409**

(51) Int. CI.:

B03D 1/01 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2007 E 07724263 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2012929**

(54) Título: **Reactivo de flotación para minerales que contienen silicatos**

(30) Prioridad:

27.04.2006 DE 102006019561

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2014

(73) Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG

(72) Inventor/es:

PEDAIN, KLAUS-ULRICH;
RAU, TOBIAS y
PATZKE, MICHAEL

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reactivo de flotación para minerales que contienen silicatos

El presente invento se refiere a la utilización de ciertas alquil-triaminas en el tratamiento por flotación de minerales y menas que contienen silicatos.

En la flotación inversa se separan las impurezas por flotación a partir del mineral valioso. En particular, frecuentemente se tratan de esta manera una mena de hierro, un carbonato de calcio, un fosfato y un feldespato. En muchos casos, los minerales que contienen silicatos son los componentes principales de estas impurezas, que provocan disminuciones de la calidad en el producto final. A ellos pertenecen, junto a cuarzo, mica y feldespato, también muscovita y biotita. Por ejemplo, un alto contenido de silicato disminuye la calidad de un concentrado de mena de hierro, de manera tal que éste, por ejemplo en el Brasil, es purificado por flotación mediante la utilización de ciertas alquil-éter-aminas y alquil-éter-diaminas, con el fin de poder producir unos aceros de alto valor a partir del concentrado pobre en silicatos.

Un carbonato de calcio es purificado con ayuda de unas sales cuaternarias de amonio, que se basan en ácidos grasos o compuestos de (alquil graso)-imidazolina, con respecto de los minerales que contienen silicatos y que confieren color. Puesto que un carbonato de calcio se utiliza, junto con un caolín, un rutilo y un talco, como pigmento blanco en la producción de papel y de materiales sintéticos, se desea un grado de blancura lo más alto que sea posible y respectivamente una pequeña concentración de los minerales que confieren color. A causa de la dureza de un silicato, éste, en el caso de la producción de papel, también conduciría a un desgaste aumentado en las calandrias de las máquinas papeleras. Por lo tanto, un carbonato de calcio, junto al tratamiento en seco, es purificado a través del proceso de flotación.

Por lo general, se pretende, mediante la flotación inversa, reducir hasta por debajo de 1,0 % en peso, el contenido de silicatos, que es caracterizado en el caso del carbonato de calcio con frecuencia como un componente insoluble en los ácidos. El contenido de silicatos en el material alimentado puede variar y en parte puede ser de 10 a 20 % en peso.

Como agentes colectores de silicatos se emplean, por ejemplo, ciertas/os aminas grasas, alquil-éter-aminas, alquil-éter-diaminas o compuestos de sales cuaternarias de amonio. Éstos son conocidos también bajo el nombre comercial Flotigam®.

Las alquil-éter-aminas y alquil-éter-diaminas se emplean en la mayoría de los casos en sus formas parcialmente neutralizadas como acetatos parciales, como se describen en el documento de patente de los EE.UU. US-4 319 987. El motivo de esto es la mejor solubilidad de las funciones de aminas parcialmente neutralizadas.

La combinación de una amina primaria con un compuesto nitrogenado, que contiene un grupo aniónico, es divulgada por medio del documento US-4 830 739.

El documento US-4 995 965 describe la utilización del metil-bis(2-hidroxi-propil)-coco-amonio metil sulfato como reactivo de flotación con el fin de separar impurezas por flotación a partir de una calcita.

En el documento US-5 261 539 se describe la utilización de ciertas alquil-guanidinas alcoxiladas y aminas alcoxiladas para la flotación inversa de una calcita.

En el documento US-5 540 336 se expone el efecto sinérgico de ciertas/os éter-aminas y agentes colectores aniónicos para la flotación de menas de hierro.

La flotación de silicatos, entre otras cosas a partir de una mena de hierro, mediando ayuda de ciertas alquiloxialcanaminas se describe en el documento US-5 540 337.

El documento US-5 720 873 describe la combinación de ciertas sales cuaternarias de amonio con ciertos compuestos de oxialquilenos grasos para la purificación de un carbonato de calcio. Mediante esta combinación se consiguió un mejoramiento frente a las sales cuaternarias de amonio en lo que se refiere a la separación de componentes insolubles en ácidos.

El documento US-6 076 682 describe la utilización combinada de una alquil-éter-monoamina con una alquil-éter-diamina para la flotación de silicatos a partir de una mena de hierro.

En el documento de solicitud de patente internacional WO-A-00/62937 se divulga la utilización de ciertas aminas cuaternarias para la flotación de una mena de hierro.

Los agentes colectores para la flotación de silicatos, que se describen en el estado de la técnica, muestran sin embargo unos resultados insuficientes en lo que se refiere a la selectividad y al rendimiento. Por lo tanto, una misión del presente invento fue la de poner a disposición un agente colector mejorado para la flotación de silicatos, que se pueda utilizar, en particular en la flotación inversa, pero también en la flotación directa.

Los agentes colectores utilizados hoy en día para la flotación de minerales que contienen silicatos contienen unas cantidades empleadas específicas relativamente altas, lo cual, en lo que se refiere al contenido residual de aminas en el concentrado o en las gangas, puede conducir a ciertos problemas para el medio ambiente. Es conocido que ciertas/os aminas y derivados de aminas tienen una alta toxicidad para las aguas y el medio ambiente. Por lo tanto se pretende reducir al mínimo sus cantidades empleadas específicas. Por lo demás, su concentración residual en el producto final debe de ser mantenida tan pequeña como sea posible.

De modo sorprendente, se encontró que la utilización de ciertas alquil-dipropilen-triaminas conduce a un mejoramiento manifiesto de la flotación de minerales que contienen silicatos, en comparación con los conocidos reactivos de flotación, pudiendo ser manifiestamente reducidas las cantidades empleadas específicas.

Es objeto del invento, por consiguiente, la utilización de un compuesto de la fórmula I

$$R\text{-}N\text{-}[A\text{-}NH_2]_2 \qquad (1)$$

en donde **R** significa un grupo alquilo o un grupo alquenilo lineal o ramificado con 6 hasta 20 átomos de carbono y **A** significa un grupo propileno ($-C_3H_6-$), como agente colector en la flotación de silicatos.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la flotación de un mineral que contiene silicatos, en el que un compuesto de la fórmula 1 se pone en contacto con el mineral que contiene silicatos.

Otro objeto del invento es una composición, que contiene de 1 a 99 % en peso de un agente colector para la flotación de silicatos, que consiste en una alquil-éter-amina, alquil-éter-diamina, alquil-amina o sal cuaternaria de amonio, así como de 1 a 99 % en peso de un compuesto de la fórmula 1.

El compuesto de la fórmula 1 es designado en lo sucesivo también como “agente colector conforme al invento”.

El agente colector conforme al invento se puede utilizar a solas o en combinación con otros compuestos nitrogenados para la flotación de un silicato, en particular a partir de una mena de hierro, una mena de fosfato o de un carbonato de calcio. Unos preferidos compuestos nitrogenados son ciertas alquil-éter-aminas, alquil-éter-diaminas, alquil-aminas o sales cuaternarias de amonio.

La relación de una alquil-éter-amina, alquil-éter-diamina, alquil-amina o sal cuaternaria de amonio al compuesto de la fórmula 1 está situada de manera preferida entre 95:5 y 50:50 según el peso.

R representa un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado. Se prefiere además que **R** comprenda de 8 hasta 18 átomos de carbono. Sin especialmente preferidos los radicales de 2-etil-hexano, isononano, isodecano e isotridecano así como dodecano.

En el caso de los agentes colectores para la flotación de silicatos, que son una alquil-éter-amina, alquil-éter-diamina, alquil-amina o sal cuaternaria de amonio y que se pueden utilizar en común con un compuesto de la fórmula 1, se trata de manera preferente de uno o varios de los compuestos de las fórmulas (II) hasta (V).

Estos compuestos son

$$R^2\text{-}O\text{-}R^3\text{-}NH_2 \qquad (II)$$

en donde $\mathbf{R^2}$ corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 hasta 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono y $\mathbf{R^3}$ corresponde a un grupo hidrocarbilo alifático con 2 hasta 4 átomos de carbono;

$$R^4\text{-}O\text{-}R^5\text{-}NH\text{-}R^6\text{-}NH_2 \qquad (III)$$

en donde $\mathbf{R^4}$ corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 hasta 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono, $\mathbf{R^5}$ y $\mathbf{R^6}$ corresponden a uno o a diferentes grupo(s) hidrocarbilo alifático(s) con 2 - 4 átomos de carbono;

$$(R^7R^8NR^9R^{10})^+ B^- \qquad (IV)$$

en donde **R^7**, **R^8**, **R^9** y **R^{10}** corresponden a uno o a diferentes grupo(s) hidrocarbilo con 1 hasta 22 átomos de carbono y **B^-** corresponde a un anión apropiado;

$$R^{11}\text{-}NH_2 \qquad (V)$$

en donde **R^{11}** es un grupo hidrocarbilo con 1 hasta 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono.

La utilización del reactivo de flotación conforme al invento puede efectuarse también en combinación con unos agentes espumantes y depresores, tal como ellos son conocidos a partir del estado de la técnica. Con el fin de evitar que, en el caso de la flotación de silicatos a partir de una mena de hierro, ésta sea extraída conjuntamente, se añaden de manera preferida unos polisacáridos hidrófilos, tales como ejemplo unos almidones modificados, una carboximetilcelulosa o una goma arábiga, en unas dosificaciones de 10 a 1.000 g/t como agentes depresores.

La flotación de silicatos se lleva a cabo de manera preferida a un pH de 7 hasta 12, en particular de 8 hasta 11, que se ajusta por ejemplo con hidróxido de sodio.

La utilización conforme al invento puede efectuarse en la flotación de silicatos tanto directa como también inversa. La utilización conforme al invento es apropiada también para liberar de impurezas a una arena de silicatos, mediante el recurso de que la arena de silicatos se separa por flotación con respecto de las impurezas mediando utilización del compuesto de la fórmula 1.

Ejemplos

Los ensayos de flotación en laboratorio se llevaron a cabo con ayuda de una celda de flotación de Denver.

La Tabla 1 representa los resultados obtenidos por flotación con el agente colector B conforme al invento en comparación con el reactivo patrón A. Los ensayos de flotación se llevaron a cabo con un carbonato de calcio que contiene silicatos, constituyendo los componentes insolubles en ácidos en el material alimentado un 14,9 % en peso.

Como reactivo patrón A se utilizó un cloruro de di(alquil de coco)-dimetil-amonio.

Tabla 1: Actividad del agente colector B conforme al invento en comparación con el agente colector patrón A = di(alquil de coco)-dimetil-amonio

Ejemplo	Agente colector	Dosificación en g/t	Componentes insolubles en ácidos en la calcita en %	Grado de blancura en %
1	A	305	6,4	90,4
2	A	355	4,2	91,2
3	A	404	3,1	91,4
4	A	488	2,3	92,3
5	A	728	1,1	92,0
6	B	121	2,8	92,0

De modo digno de mención, el reactivo conforme al invento muestra en el Ejemplo 6 ya en el caso de una pequeña dosificación de solamente 121 g/t, una proporción esencialmente más pequeña de componentes insolubles en ácidos en el concentrado purificado, que el reactivo clásico alcanza tan solo con una situada por encima de 400 g/t. De un modo análogo se comporta el reactivo conforme al invento en lo que se refiere al grado de blancura. Éste, en el caso de la pequeña dosificación, ya es de 92,0, que se consigue con el reactivo patrón tan solo con una cantidad empleada de tres a cuatro veces mayor.

Tabla 2: Actividad de una mezcla a base del agente colector B conforme al invento y del agente colector patrón A

Ejemplo	Agente colector A en g/t	Agente colector B en g/t	Componentes insolubles en ácidos en la calcita en %	Grado de blancura en %
7	222	25	4,45	92,0
8	261	29	2,98	93,8
9	324	36	1,34	94,0
10	369	41	0,85	94,1
11	176	70	1,86	93,3
12	236	94	0,82	93,3
13	272	109	0,60	93,8
14	286	114	0,40	94,1
15	317	127	0,33	93,7
16	365	146	0,28	93,5

Los Ejemplos 7 hasta 10 representan unas mezclas que contienen 10 % del agente colector B conforme al invento y 90 % del agente colector patrón A. Los Ejemplos 11 hasta 16 representan unas mezclas que contienen aproximadamente 29 % del agente colector B conforme al invento y aproximadamente 71 % del agente colector patrón A.

Los resultados en los Ejemplos 7 hasta 10 y 11 hasta 16 muestran una proporción generalmente más pequeña de componentes insolubles en ácidos así como un grado de blancura más alto en el concentrado, en comparación con el reactivo patrón en los Ejemplos 1 hasta 5.

El reactivo de flotación conforme al invento se puede usar en un amplio intervalo de valores del pH, por ejemplo de 6 hasta 12, de manera preferida de 6 hasta 8, y es añadido a la masa turbia acuosa en una concentración comprendida de manera preferible entre 0,001 y 1,0 kg/tonelada de mineral en bruto.

Con el reactivo de flotación conforme al invento se consigue, en comparación con los agentes colectores del estado de la técnica, una mejoría significativa de la producción y de la selectividad. Las Tablas 1 hasta 2 muestran un grado de blancura esencialmente aumentado así como una más pequeña proporción insoluble en ácidos en la calcita en comparación con el correspondiente reactivo patrón.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto de la fórmula

$$R\text{-}N\text{-}[A\text{-}NH_2]_2 \qquad (1)$$

en donde **R** significa un grupo alquilo o un grupo alquenilo lineal o ramificado con 6 hasta 20 átomos de carbono y **A** significa un grupo propileno ($-C_3H_6-$), como agente colector en la flotación de silicatos.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en donde **R** es un radical hidrocarbilo alifático lineal con 8 hasta 18 átomos de carbono.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en donde **R** es un radical de 2-etil-hexano, isononano, isodecano, decano, dodecano o isotridecano.

4. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, para la flotación inversa de minerales que contienen silicatos a partir de una mena de hierro, una mena de fosfato o un carbonato de calcio.

5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, para la purificación de una arena de silicatos.

6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el caso de la flotación de cuarzo, mica, feldespato o muscovita, a partir de una mena de hierro, un carbonato de calcio o una mena de fosfato.

7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en el caso de la flotación de minerales que contienen silicatos, conteniendo la mena entre 0,1 y 50 % en peso de silicatos.

8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en combinación con unos agentes espumantes y depresores.

9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en un intervalo de valores del pH de 7 hasta 12.

10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, en unas cantidades de 0,001 a 1,0 kg por tonelada de mena en bruto.

11. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en donde junto al compuesto de la fórmula 1 está presente por lo menos otro agente colector de silicatos nitrogenado, escogido entre el conjunto de las alquil-éter-aminas, alquil-éter-diaminas, alquil-aminas y sales cuaternarias de amonio.

12. Composición, que contiene de 1 a 99 % en peso de un agente colector para la flotación de silicatos, que es una alquil-éter-amina, alquil-éter-diamina, alquil-amina o sal cuaternaria de amonio, así como de 1 a 99 % en peso de un compuesto de la fórmula 1

$$R\text{-}N\text{-}[A\text{-}NH_2]_2 \qquad (1)$$

en donde **R** significa un grupo alquilo o un grupo alquenilo lineal o ramificado con 6 hasta 20 átomos de carbono y **A** significa un grupo propileno ($-C_3H_6-$).

13. Procedimiento para la flotación de un minera que contiene silicato, en donde el mineral que contiene silicato se pone en contacto con por lo menos un reactivo de flotación de acuerdo con la fórmula 1

$$R\text{-}N\text{-}[A\text{-}NH_2]_2 \qquad (1)$$

en donde **R** significa un grupo alquilo o un grupo alquenilo lineal o ramificado con 6 hasta 20 átomos de carbono y **A** significa un grupo propileno ($-C_3H_6-$).