(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 542 746**

(51) Int. CI.:

B03D 1/01 (2006.01)
B03D 103/04 (2006.01)
B03D 101/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2011 E 11700151 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2525915**

(54) Título: **Reactivo de flotación para menas de hierro que contienen magnetita y/o hematita**

(30) Prioridad:

19.01.2010 DE 102010004893

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.08.2015

(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 y
DAHLMANN, UWE

(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 menas de hierro que contienen magnetita y/o hematita

El presente invento se refiere a la utilización de unos agentes colectores en el tratamiento por flotación de una mena de hierro, que contiene magnetita y/o hematita.

Muchas/os menas y minerales que se presentan en la naturaleza contienen un silicato como mineral acompañante indeseado. Entre éstas/os, junto a una mena de hierro se cuentan calcita, una mena de fosfato y feldespato. En particular, en el caso de una mena de hierro, el contenido de silicato disminuye la calidad de la mena de hierro y perturba en el caso de la producción de hierro. Con el fin de obtener una mena de hierro de alto valor cualitativo, presenta interés disminuir el contenido en cuanto al silicato de la mena de hierro hasta por debajo de un 2 %. Usualmente, la mena de hierro, además de mediante la separación magnética, es separada del silicato mediante una flotación inversa. Para esto la mena de hierro molida se reúne en una celda de flotación con agua y unos reactivos de flotación, siendo descargado el silicato con la espuma mediante el empleo de un agente colector, mientras que la mena de hierro queda atrás en la denominada masa turbia.

Como agentes colectores de silicatos se emplean por ejemplo unas aminas grasas, unas alquil-éter-aminas y unas alquil-éter-diaminas. Éstas se conocen bajo el comercial Flotigam®.

Las alquil-éter-aminas y alquil-éter-diaminas se emplean en la mayor parte de los casos como acetatos parciales en sus formas parcialmente neutralizadas, tal como se ha descrito en el documento de patente de los EE.UU. US-4 319 987. El motivo de ello es la mejor solubilidad de éstos en la masa turbia.

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 00/62937 se divulga la utilización de unas aminas cuaternarias para la flotación de una mena de hierro.

En el documento W0-93/06935 se describe el efecto sinérgico de unas éter-aminas y de unos agentes colectores aniónicos para la flotación de menas de hierro.

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

El documento de solicitud de patente alemana DE-A-10 2006 010 939 divulga la utilización de un compuesto de la Fórmula (I)

$$R^1\text{-}O\text{-}R^2\text{-}NH_{(2-m)}\text{-}[(R^3)_n\text{-}H]_m \qquad (I)$$

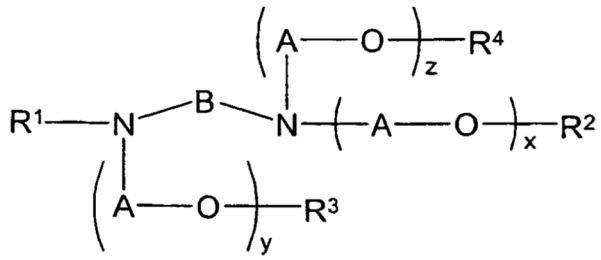
en la que corresponden: R^1 a un grupo hidrocarbilo con 1 - 40 átomos de carbono, R^2 a un grupo hidrocarbilo alifático con 2 - 4 átomos de carbono así como R^3 a un grupo alcoxi, n es un número comprendido entre 1 y 50 así como m es 1 ó 2, como un reactivo de flotación en la flotación de silicatos.

Los agentes colectores que se conocen en el estado de la técnica para la flotación de menas de hierro, presentan una selectividad y un rendimiento insuficientes, en particular cuando tengan que separarse unas menas de hierro, que contengan magnetita y/o hematita, a partir de unos silicatos como mineral acompañante.

Una misión del presente invento fue, por consiguiente, descubrir un agente colector mejorado para la flotación inversa de menas de hierro, que separe por flotación a los silicatos de una manera más selectiva.

Un objeto del presente invento es por consiguiente la utilización de una composición, que contenga

A) por lo menos un éster de aminoalcoxilatos de la Fórmula (1) o una sal de éste



(1)

en donde

A, B	significan, independientemente uno de otro, un radical alquileno de C_2 a C_5
R^1	significa un radical alquilo o alquenilo de C_8 a C_{24}
R^2, R^3, R^4	independientemente unos de otros, significan H o un radical acilo de C_8 a C_{24}, con la condición de que por lo menos uno de los radicales R^2, R^3 o R^4 ha de representar un radical acilo de C_8 a C_{24}
x, y, z	independientemente unos de otros, significan un número entero de 0 a 50, con la condición de que x + y + z ha de ser un número entero de 1 a 100,

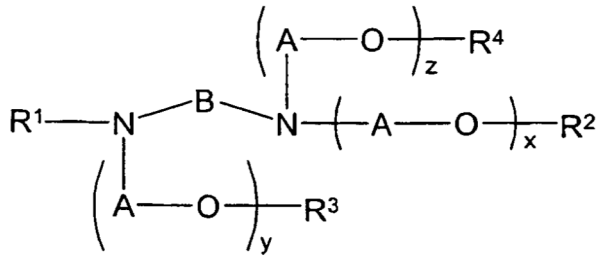
y

B) un compuesto de la Fórmula D-NH_2, en la que D representa un radical hidrocarbilo con 1 a 50 átomos de carbono, que puede contener ya sea un átomo de oxígeno o bien un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno,

en unas cantidades de 10 a 5.000 g/tonelada como un agente colector en la flotación inversa de una mena de hierro, que contiene magnetita, hematita o ambas.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la flotación inversa de una mena de hierro, que contiene magnetita, hematita o ambas, en el que se pone en contacto con la mena de hierro una composición, que contiene

A) por lo menos un éster de aminoalcoxilatos de la Fórmula (1) o una sal de éste



(1)

en donde

A, B	significan, independientemente uno de otro, un radical alquileno de C_2 a C_5
R^1	significa un radical alquilo o alquenilo de C_8 a C_{24}
R^2, R^3, R^4	independientemente unos de otros, significan H o un radical acilo de C_8 a C_{24}, con la condición de que por lo menos uno de los radicales R^2, R^3 o R^4 ha de representar un radical acilo de C_8 a C_{24}
x, y, z	independientemente unos de otros, significan un número entero de 0 a 50, con la condición de que x + y + z ha de ser un número entero de 1 a 100,

y

B) un compuesto de la Fórmula D-NH_2, en la que D representa un radical hidrocarbilo con 1 a 50 átomos de carbono, que puede contener ya sea un átomo de oxígeno o bien un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno,,

en unas cantidades de 10 a 5.000 g/tonelada de la mena de hierro.

La composición que está constituida a base de A) y B) se designará en lo sucesivo también como “un agente colector conforme al invento”

A) y/o B) se pueden utilizar, tal como se representan o en la forma de sus sales, que son obtenibles mediante una reacción de A) y/o B) con unos ácidos, por ejemplo el ácido acético o el ácido clorhídrico.

La relación A:B entre los componentes del agente colector está situada de manera preferida entre 98:2 y 2:98 según el peso, en particular entre 70:30 y 30:70 según el peso.

En una forma de realización especialmente preferida, el agente colector conforme al invento está exento de compuestos de amonio cuaternario, que comprenden por lo menos un radical orgánico con 8 a 36 átomos de carbono, que está unido al átomo de nitrógeno del amonio, y que contiene eventualmente unos heteroátomos. Por el concepto de un compuesto de amonio cuaternario ha de entenderse un compuesto que no lleva ningún átomo de hidrógeno junto al átomo de nitrógeno del amonio, sino en el que el átomo de nitrógeno del amonio está unido a cuatro átomos de carbono. Dentro de esta forma de realización especialmente preferida no ha de entenderse por consiguiente la forma de realización en la que ya sea el compuesto de la Fórmula 1 o bien el compuesto B) de la Fórmula D-NH_2 o ambos, se presenta(n) como sales de mono- o diamonio. Estas sales de mono- o diamonio llevan por lo menos un átomo de hidrógeno junto al átomo de nitrógeno del amonio.

También el componente B) se puede utilizar en forma de una sal, por ejemplo en forma de un acetato. En el caso del componente B) del agente colector conforme al invento se trata de manera preferida de uno o varios de los compuestos de las Fórmulas (II) hasta (IV). Estos compuestos son

$$R^9\text{-}O\text{-}R^5\text{-}NH_2 \qquad (II)$$

en donde R^9 corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 - 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono y R^5 corresponde a un grupo hidrocarbilo alifático con 2 - 4 átomos de carbono;

$$R^6\text{-}O\text{-}R^7\text{-}NH\text{-}R^8\text{-}NH_2 \qquad (III)$$

en donde R^6 corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 - 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono y R^7 y R^8 corresponden a uno o a diferentes grupo(s) hidrocarbilo alifático(s) con 2 - 4 átomos de carbono;

$$R^{13}\text{-}NH_2 \qquad (IV)$$

en donde R^{13} corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 - 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono.

R^1 representa de manera preferida un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que comprende de 10 a 22 átomos de carbono. Son especialmente preferidos para R^1 los radicales isodecilo, isotridecilo, dodecilo, alquilo de grasa de coco así como alquilo de grasa de sebo. R^1 representa, en una forma de realización preferida, una fracción de cadenas de alquilo y alquenilo, que se deriva de un ácido graso de aceite de coco, de un ácido graso de aceite de palma, de un ácido graso de sebo, del ácido oleico, de un ácido graso de aceite de tall o de un ácido graso de aceite de colza.

R^2, R^3, R^4 representan, independientemente unos de otros, unos radicales acilo con 8 hasta 24 átomos de carbono. Los radicales acilo comprenden de manera preferida de 10 a 18 átomos de carbono. Ellos pueden ser lineales o ramificados. Los radicales acilo pueden ser saturados o insaturados. Unos radicales acilo preferidos son los radicales estearoílo y oleoílo.

R^6, R^9, R^{13} representan, independientemente unos de otros, de manera preferida un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que contiene de 8 a 18 átomos de carbono. Son especialmente preferidos para R^6, R^9, R^{13} los radicales 2-etil-hexilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo así como dodecilo.

R^5, R^7, R^8 representan, independientemente unos de otros, de manera preferida unos grupos alquileno con 2, 3 ó 4 átomos de carbono, en particular unos grupos etileno o propileno.

A representa en particular ya sea un grupo etileno (-C_2H_4-), o bien un grupo propileno (-C_3H_6-) o un grupo butileno (-C_4H_8-). De manera preferida A representa un grupo etileno.

B representa en particular o bien un grupo etileno (-C_2H_4-), o bien un grupo propileno (-C_3H_6-) o un grupo butileno (-C_4H_8-). De manera preferida B representa un grupo isopropileno.

x, y y z dan por resultado en la suma de manera preferida un número entero de 15 a 30, en particular de 20 a 25.

En una forma de realización preferida, el éster de aminoalcoxilatos, que constituye el componente A), se presenta en forma de sus sales de mono- o diamonio, que se obtienen por medio de una neutralización tanto con ácidos orgánicos como también con ácidos inorgánicos.

La utilización del reactivo de flotación conforme al invento puede efectuarse también en combinación con agentes espumantes y depresores, tal como los que son conocidos a partir del estado de la técnica. Con el fin de evitar que, en el caso de la flotación inversa se descargue conjuntamente una mena de hierro, se añaden de manera preferida unos polisacáridos hidrófilos, tales como, por ejemplo, unos almidones modificados, unas carboximetilcelulosas 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 - 12, en particular de 8 - 11, que se ajusta por ejemplo con hidróxido de sodio.

Ejemplos

La siguiente Tabla representa los resultados de la flotación del agente colector conforme al invento en comparación con un reactivo patrón. Se han llevado a cabo unos ensayos de flotación en una mena de hierro, que contiene magnetita y hematita.

A) Composición de la mena de hierro

Magnetita	59 % en peso
Hematita	25 % en peso
(otros componentes)	16 % en peso

B) Composición de los agentes colectores

Agente colector 1 (de comparación)
Un acetato de alquil de C_{10}-oxipropilamina de la Fórmula (II), representando R^9 un grupo decilo y R^5 un grupo propilo

Agente colector 2 (de comparación)
Una mezcla de un cloruro de di(alquil de coco)dimetilamonio y una alquil de coco-propilendiamina etoxilada,, que está esterificada con ácido oleico, de modo correspondiente a la Fórmula 1 con A = etileno, B = propileno, R^1 = alquilo de grasa de coco, R^2, R^3, R^4 = oleoílo, x, y, z en la suma 50) en la relación ponderal de 1:1.

Agente colector 3 (de comparación)

Un acetato de alquil de C_{10}-oxidipropilendiamina de la Fórmula (III), representando R^6 un grupo decilo y R^7 y R^8 un grupo propilo.

Agente colector 4 (conforme al invento)

Una mezcla de 50 % en peso de un compuesto de la Fórmula 1, en la que significan:
A = etileno
B = propileno
R^1 = alquilo de grasa de coco
R^2 = oleoílo
R^3 = oleoílo
R^4 = oleoílo
x, y, z en la suma 50
y de 50 % en peso de un acetato de alquil de C_{10}-oxipropilamina de la Fórmula (II), representando R^9 un grupo decilo y R^5 un grupo propilo.

Agente colector 5 (conforme al invento)
Una mezcla de 20 % en peso de un cloruro de di(alquil de coco)-dimetilamonio, de 30 % en peso de una alquil de C_{10}-oxidipropilendiamina de la Fórmula (III), representando R^6 un grupo decilo, R^7 y R^8 un grupo propilo, y de 50 % en peso de una alquil de coco-propilendiamina etoxilada, que está esterificada con ácido oleico (de modo correspondiente a la Fórmula 1 con A = etileno, B = propileno, R^1 = alquilo de grasa de coco, R^2, R^3, R^4 = oleoílo, x, y, z en la suma 50).

Tabla 1: Actividad del agente colector conforme al invento en comparación con el estado de la técnica

Ejemplo	Agente colector	Dosificación [g/t]	Producción de Fe [%]	Contenido de Fe [%]
1 (V)	1	70	86,5	66,8
2 (V)	1	80	84,6	67,5
3 (V)	1	90	82,1	68
4 (V)	2	70	86,4	67,2
5 (V)	2	80	84,3	67,8
6 (V)	2	90	81,5	68,2
7 (V)	3	70	85,7	67,6
8 (V)	3	80	83,9	68,2
9 (V)	3	90	82,1	68,5
10	4	70	86,8	67,5
11	4	80	84,9	68,3
12	4	90	81,9	68,8
13 (V)	5	70	86,2	67,5
14 (V)	5	80	84,6	68,1
15 (V)	5	90	82,3	68,6

(V) = (de comparación)

Producción de Fe = m(Fe en el concentrado)/m(Fe en la alimentación a la flotación) · 100 %

m(Fe en el concentrado) = contenido de Fe en el concentrado · m(concentrado) / 100 %

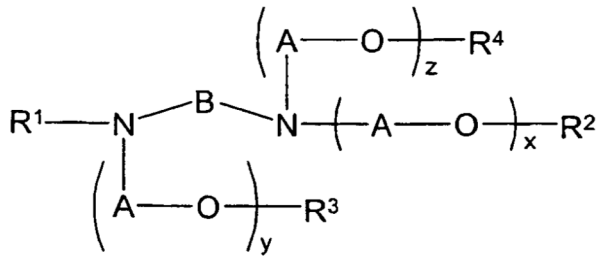
m(Fe en la alimentación a la flotación) = contenido de Fe en la alimentación a la flotación · m(alimentación a la flotación)/ 100 %

El contenido de Fe en el material concentrado se determinó por medios analíticos.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición que contiene

A) por lo menos un éster de aminoalcoxilatos de la Fórmula (1) o una sal de éste



(1)

en donde

A, B	significan, independientemente uno de otro, un radical alquileno de C_2 a C_5
R^1	significa un radical alquilo o alquenilo de C_8 a C_{24}
R^2, R^3, R^4	independientemente unos de otros, significan H o un radical acilo de C_8 a C_{24}, con la condición de que por lo menos uno de los radicales R^2, R^3 o R^4 ha de representar un radical acilo de C_8 a C_{24}
x, y, z	independientemente unos de otros, significan un número entero de 0 a 50, con la condición de que x + y + z ha de ser un número entero de 1 a 100,

y

B) un compuesto de la Fórmula D-NH_2, en la que D representa un radical hidrocarbilo con 1 hasta 50 átomos de carbono, que puede contener ya sea un átomo de oxígeno o bien un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno,

en unas cantidades de 10 a 5.000 g/tonelada como un agente colector en la flotación inversa de una mena de hierro, que contiene magnetita, hematita o ambas.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, siendo R^1 un radical alquilo o alquenilo con 10 hasta 22 átomos de carbono.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, siendo R^1 un radical isodecilo, isotridecilo, dodecilo u oleílo, o representando una fracción de cadenas de alquilo y alquenilo que se deriva de un ácido graso de aceite de coco, de un ácido graso de aceite de palma, de un ácido graso de sebo, de un ácido graso de aceite de tall o de un ácido graso de aceite de colza.

4. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, en la que R^2, R^3, R^4, independientemente unos de otros, representan unos radicales acilo con 10 hasta 18 átomos de carbono.

5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en la que R^2, R^3, R^4, independientemente unos de otros, representan unos radicales cocoílo, estearoílo y oleoílo.

6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en donde el componente B se selecciona entre compuestos de las Fórmulas

$$R^9\text{-}O\text{-}R^5\text{-}NH_2 \qquad (II)$$

en donde R^9 corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 - 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono y R^5 corresponde a un grupo hidrocarbilo alifático con 2 - 4 átomos de carbono;

$$R^6\text{-}O\text{-}R^7\text{-}NH\text{-}R^8\text{-}NH_2 \qquad (III)$$

en donde R^6 corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 - 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono y R^7 y R^8 corresponden a uno o a diferentes grupo(s) hidrocarbilo alifático(s) con 2 - 4 átomos de carbono;

R^{13}-NH_2 (IV)

en donde R^{13} corresponde a un grupo hidrocarbilo con 1 - 40, de manera preferida con 8 hasta 32 átomos de carbono.

7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en la que R^6, R^9, R^{13}, independientemente unos de otros, representan un grupo alquilo o alquenilo con 8 hasta 18 átomos de carbono.

8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en la que R^6, R^9, R^{13} representan los radicales 2-etil-hexilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo así como dodecilo.

9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en la que A representa un grupo etileno ($-C_2H_4-$), un grupo propileno ($-C_3H_6-$) o un grupo butileno ($-C_4H_8-$). De manera preferida A representa un grupo etileno.

10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, en la que B representa un grupo etileno ($-C_2H_4-$), un grupo propileno ($-C_3H_6-$) o un grupo butileno ($-C_4H_8-$).

11. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en la que x, y y z en la suma dan como resultado un número entero de 15 a 30.

12. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, en la que el agente colector conforme al invento está exento de compuestos de amonio cuaternario, que comprenden por lo menos un radical orgánico con 8 hasta 36 átomos de carbono, unido al átomo de nitrógeno del amonio, que eventualmente contiene heteroátomos.

13. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, para la flotación de silicato a partir de una mena de hierro en combinación con otro agente colector de silicato que contiene nitrógeno a un valor del pH de 7 - 12, en donde el otro agente colector se selecciona entre el conjunto de las alquiléter-aminas, las alquiléter-diaminas, las alquilaminas o las sales de amonio cuaternarias.

14. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, para el enriquecimiento de una mena de hierro.

15. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, en el caso de la flotación de un silicato a partir de una mena de hierro.

16. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, en el caso de la flotación de un silicato.

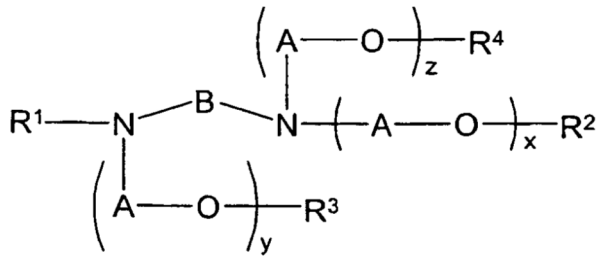
17. Utilización del reactivo de flotación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 16 en combinación con agentes espumantes y depresores.

18. Utilización del reactivo de flotación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 17 en un intervalo de pH de 7 hasta 12.

19. Utilización del reactivo de flotación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 18 en unas cantidades de 0,01 a 1,0 kg por tonelada de la mena en bruto.

20. Procedimiento para la flotación inversa de una mena de hierro, que contiene magnetita, hematita o ambas, en el que se pone en contacto con la mena de hierro una composición que contiene

A) por lo menos un éster de aminoalcoxilatos de la Fórmula (1) o una sal de éste



(1)

en donde

A, B	significan, independientemente uno de otro, un radical alquileno de C_2 a C_5
R^1	significa un radical alquilo o alquenilo de C_8 a C_{24}
R^2, R^3, R^4	independientemente unos de otros, significan H o un radical acilo de C_8 a C_{24}, con la condición de que por lo menos uno de los radicales R^2, R^3 o R^4 ha de representar un radical acilo de C_8 a C_{24}
x, y, z	independientemente unos de otros, significan un número entero de 0 a 50, con la condición de que x + y + z ha de ser un número entero de 1 a 100,

y

B) un compuesto de la Fórmula D-NH_2, en la que D representa un radical hidrocarbilo con 1 hasta 50 átomos de carbono, que puede contener ya sea un átomo de oxígeno o bien un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno,

en unas cantidades de 10 a 5.000 g/tonelada de la mena de hierro.