

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 181**

21 Número de solicitud: 201790020

51 Int. Cl.:

B03D 1/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

18.11.2015

30 Prioridad:

21.11.2014 EP 14194236

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.11.2017

71 Solicitantes:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem NL**

72 Inventor/es:

GUSTAFFSON, Jan Olaf

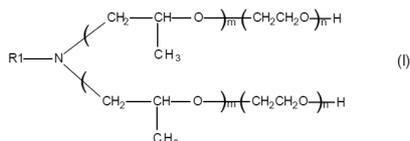
74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **COLECTOR PARA LA FLOTACIÓN CON ESPUMA DE MINERALES ARCILLOSOS A PARTIR DE MENAS DE POTASA**

57 Resumen:

La invención se refiere a un procedimiento de flotación para la separación de lodos a partir de menas de potasa, en que se usa un colector que es una amina grasa propoxilada-etoxilada que tiene la fórmula



en la que R1 es un grupo hidrocarbilo que tiene 8-24 átomos de C, la suma de todos los m es como media 2-6 y la suma de todos los n es como media al menos 15 y como máximo 100.

DESCRIPCIÓN

Colector para la flotación con espuma de minerales arcillosos a partir de menas de potasa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para separar lodos arcillosos a partir de menas de potasa mediante flotación de al menos parte de dichos lodos, usando una o más aminas grasas primarias propoxiladas-etoxiladas específicas como colector.

Antecedentes de la invención

10 La flotación con espuma de menas de potasa es un procedimiento convencional para recuperar silvinita (KCl) de pastas de menas. Ejemplos de menas de potasa son silvinita, carnalita, langbeinita y kainita.

Los minerales de gangas comunes además de halita (NaCl) son diferentes tipos de minerales en granos finos insolubles en agua, como minerales arcillosos, minerales de silicato-carbonato, anhidrita, óxidos de hierro, etc., denominados a menudo colectivamente lodos. La ganga silíceo (arcilla) consiste en partículas muy finas y esto supone un área superficial elevada, que afecta adversamente a la recuperación de silvinita (KCl) en el procedimiento de flotación con espuma de menas de potasa. El colector usado durante la flotación de potasa adsorbe normalmente la arcilla, lo que da lugar a un consumo elevado del colector y a escasos resultados metalúrgicos. La arcilla interfiere también con otros procedimientos de enriquecimiento de silvinita, como los procedimientos de disolución.

20 Diversos desarrollos técnicos han abordado los problemas que surgen e la presencia de lodos. Las poliacrilamidas se usan principalmente como floculantes y diversos compuestos son se proponen como colectores. Ejemplos de colectores descritos en la bibliografía son aminas primarias oxietiladas (documentos US 3.805.951 y RU 2278739), mezclas de colectores no iónicos y aniónicos (documento US 4.192.737), ácidos grasos oxietilados (documento SU1304893) y alquil-fenol oxietilado (documento RU2237521).

30 El documento US 3.805.951 describe un procedimiento para desenlodar menas de silvinita mediante floculación selectiva, seguida de flotación con espuma de los lodos. El procedimiento incluye un tratamiento de la pasta de menas con un polímero de carilamida de peso molecular elevado para flocular los lodos y seguidamente con un colector catiónico que es, por ejemplo, un producto de condensación de 1 a 10 moles de óxido de etileno con un mol de una amina alifática primaria o secundaria de C12-C18.

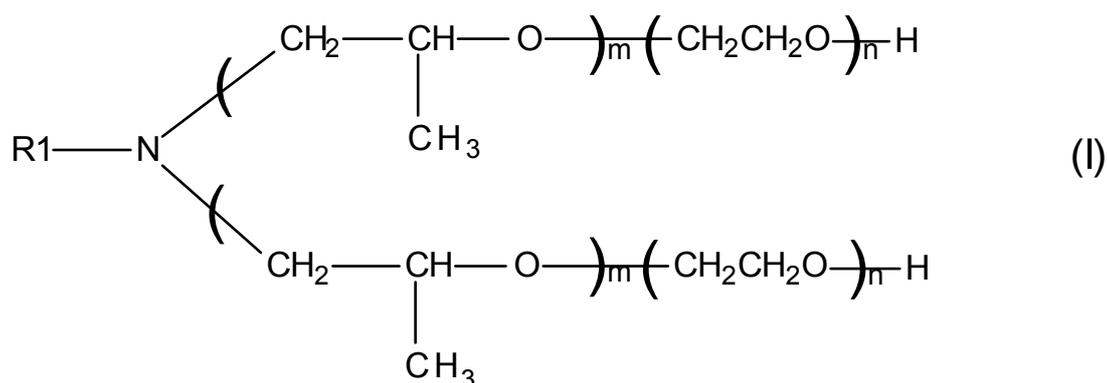
El documento DE 1068191 describe procedimientos de flotación para menas de potasio usando aminas grasas etoxiladas.

El documento RU 2278739 describe un método para el enriquecimiento de menas de potasio que comprende disgregar la mena, separar impurezas de arcilla-carbonato insolubles en agua mediante la formación de una suspensión de flotación, seguido de
5 flotación de cloruro de potasio. Los compuestos usados para la formación de la suspensión de flotación son aminas primarias oxietiladas con 15-50 grupos etoxi por mol de amina.

Sin embargo, hay todavía una necesidad de agentes colectores más eficaces para desenlodar menas de potasa que no tengan un efecto negativo sobre la recuperación de
10 potasio.

Descripción de la invención

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que compuestos que tienen la fórmula



en la que R1 es un grupo hidrocarbilo que tiene 8-24, preferentemente 12-22 y, lo más
15 preferentemente, 16-22 átomos de C, la suma de todos los m es como media 2-6, preferentemente 2-5, y la suma de todos los n es como media al menos 15, preferentemente al menos 20 y como máximo 100, preferentemente como máximo 80, más preferentemente como máximo 60, incluso más preferentemente como máximo 50, todavía más preferentemente como máximo 40 y, lo más preferentemente, como máximo 35, son
20 colectores muy eficaces para separar lodos de menas de potasa. Debe apreciarse que los compuestos de fórmula (I) de la presente invención contienen dos colas de oxialquileo, pero que estas dos colas no es necesario que sean iguales.

Además, debe apreciarse que estos compuestos se preparan mediante la posterior propoxilación de una amina grasa con m equivalentes de reactivo de propoxilación y

etoxilación con n equivalentes de reactivo de etoxilación, estando los grupos oxipropilo más cerca del átomo de nitrógeno que los grupos oxietilo. También como las aminas grasas propoxiladas-etoxiladas pueden ser obtenidas mediante este procedimiento, no es necesario que sean productos puros de solamente un compuesto, sino que pueden ser también composiciones que contengan diferentes aminas grasas propoxiladas-etoxiladas que cumplan con la media de los valores anteriores para m y n.

En unos pocos documentos de la técnica anterior se describen compuestos similares que tienen la fórmula (I). Por ejemplo, el documento GB 1.112.390 describe aminas propoxiladas-etoxiladas como un intermedio para reaccionar con ácido hidroxietano-sulfónico o ácido hidroxipropano-sulfónico con el fin de preparar sustancias tensioactivas con funcionalidad de ácido sulfónico que se dice que pueden ser usadas en la flotación de menas, y el documento EP 2.444.527 A2 describe el uso de un tensioactivo de amina propoxilada-etoxilada, Ethopropomeen® C18/18 en revestimientos de estaño. Ninguno de estos documentos de la técnica anterior describe ni sugiere el uso de aminas propoxiladas-etoxiladas de fórmula (I) en la separación de lodos a partir de menas de potasa, y menos aun sugiere las ventajas de la misma.

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para la flotación de lodos de menas de potasa usando aminas grasas propoxiladas-etoxiladas que tienen la fórmula (I) como colectores. En este procedimiento los colectores son añadidos a una suspensión que contiene una mena en pasta que experimenta el procedimiento de flotación.

Por tanto, en una primera realización, la invención se refiere al procedimiento en el que los compuestos de fórmula (I) son usados como colectores.

Una realización preferida es un procedimiento en el que los compuestos según la fórmula (I), en la que R1 es un grupo hidrocarbilo que tiene 16-22 átomos de carbono, la suma de todos los m es 2-5 y la suma de todos los n es 15-50, son usados como colectores. El grupo hidrocarbilo R1 en una realización preferida es un grupo alifático que puede ser un grupo alquilo saturado o alqueno insaturado y ser un grupo de cadena lineal o ramificado.

Mediante el uso de los nuevos colectores es posible conseguir una mejor recuperación de materia insolubles en agua (lodos) y la recuperación de silvinita preferentemente no se ve adversamente afectada. Más preferentemente, la recuperación de silvinita es aumentada cuando se compara un procedimiento de la invención con un procedimiento en el que se usa un colector de la técnica anterior.

El procedimiento de la presente invención comprende normalmente las etapas de

- 5 a) reducir a pasta una mena de potasa triturada que comprende un mineral de potasio y un componente arcilloso en un medio acuoso, que normalmente es salmuera saturada, preferentemente salmuera saturada con mena de potasa disuelta del depósito real de la mena;
- b) acondicionar la mena reducida a pasta con un floculante y teniendo el colector la fórmula (I) como se definió anteriormente;
- c) introducir aire en la mena reducida a pasta acondicionada; y
- d) retirar la espuma formada.

10 El colector de la presente invención es añadido a la suspensión acuosa que contiene la mena en una cantidad eficaz para obtener la flotación de los lodos de la mena. Las cantidades eficaces comprenden habitualmente de 5 a 500 g de colector sobre 1.000 kg de mena sólida total. Es preferido usar de 15 a 50 g de colector sobre 1.000 kg de mena sólida. Durante la flotación, el componente arcilloso es enriquecido en la espuma, conduciendo al
15 agotamiento del componente arcilloso en el producto de la celda.

Los floculantes útiles en el procedimiento anteriormente descrito son los compuestos que se conoce por el experto en la técnica que son capaces de flocular partículas de mineral arcilloso en la pasta mineral como, pero sin limitación, poliacrilamidas y copolímeros de acrilamida con otros monómeros con insaturación etilénica, como ácido acrílico.

20 En la etapa de acondicionamiento, el floculante es añadido preferentemente a la mena reducida a pasta antes de la adición del colector que tiene la fórmula (I).

El producto de la celda enriquecido en silvinita resultante será normalmente purificado de forma adicional mediante una segunda etapa de flotación, en la que la silvinita es sometida a flotación.

25 Por tanto, en una realización adicional la presente invención se refiere también al procedimiento en el que un primer tratamiento de acuerdo con la invención está seguido de una etapa adicional que comprende una flotación de silvinita usando otro colector. Este otro colector es preferentemente una amina grasa.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y en
30 referencia a los dibujos anejos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo anteriormente descrito, con la recuperación de materias insolubles en agua (W.I.) en el producto de la espuma (%) representado gráficamente frente al número de unidades de óxido de propileno para los colectores.

Ejemplos

Parte experimental general

Procedimiento de flotación

Método

10 En la práctica de la invención, la mena de potasa es triturada hasta un tamaño de flotación deseable y depurada con agua que está saturada con mena de potasa disuelta del depósito de menas real. La pasta es seguidamente introducida en una máquina de flotación y diluida hasta una concentración apropiada. La máquina se pone en marcha y se añade la cantidad necesaria de un polímero floculante en forma de solución en agua de 0,1 a 0,5%; se usan 20
15 g de poliácridamida por 1.000 kg de mena en los ejemplos. El colector diluido en agua es seguidamente añadido y la pasta es acondicionada durante unos pocos minutos. Se apaga el aire y la espuma resultante que contiene los lodos (materias insolubles en agua) se retirada en forma de un producto de cola.

El producto de la celda (no flotado), también conocido como producto de fondo, contiene la
20 mena de potasa concentrada lista para ser adicionalmente tratada.

Las muestras de la fracción de espuma que contienen principalmente producto de lodos y el producto de la celda se secan y se analizan en cuanto a KCl y materias insolubles en agua (W.I.) presentes en ambas fracciones. El resto de material, es decir, recuperación de W.I. y KCl, se calcula para la evaluación de resultados. El contenido de W.I. y KCl en la
25 alimentación de la flotación (la muestra de menas que fue sometida a flotación) se calcula como la suma del contenido encontrado tanto del producto de las espumas como del producto de la celda para cada ensayo. Esto difiere en alguna medida si se compara con el análisis global, lo que puede ser explicado como pequeñas variaciones en la muestra de mena y variaciones entre los análisis. Los resultados de los ensayos se presentan en las
30 tablas siguientes.

En el producto de la espuma, el contenido y recuperación de KCl debe ser bajo y el

5 contenido y recuperación de W.I. deben ser elevados. Si se cumple esta condición, esto significa que la flotación es eficaz y selectiva, y las pérdidas de mineral valioso KCl son bajas. El producto de la celda debe contener una baja proporción de W.I. El índice de selectividad (Recuperación KCl/Recuperación W.I. para el producto de espuma) se calcula para ilustrar la selectividad, y este valor debe ser bajo. Todos los porcentajes presentados son porcentajes en peso.

Ejemplo

10 En este ejemplo los lodos se someten a flotación a partir de una mena de potasa que comprende como media 30,5% en peso (% p/p) de KCl y 5,0-5,5% p/p de materias insolubles en agua (W.I.) de poliacrilamida (Accofloc A110, peso molecular $1,9 \times 10^6$ D) está presente como floculante en una cantidad de 20 g/1.000 kg de mena.

Los colectores usados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1

Colector	
Compuesto A (Comparación)	alquilamina de sebo - 30 EO
Compuesto B	alquilamina de sebo - 2 PO - 30 EO
Compuesto C	alquilamina de sebo - 4 PO - 30 EO
Compuesto D	alquilamina de sebo - 4 PO - 35 EO
Compuesto E	alquilamina de sebo - 4 PO - 40 EO
Compuesto F	alquilamina de sebo - 5,2 PO - 30 EO
Compuesto G	alquilamina de sebo - 5,2 PO - 35 EO
Compuesto H	alquilamina de sebo - 5,2 PO - 40 EO

15

La dosificación de colector (A-H) es de 35 g/1.000 kg de mena en todos los ensayos.

20 Se determinó el contenido de KCl y W.I. en el producto de la espuma y en el producto de la celda. A partir de estos valores y de la recuperación en peso de los productos de la espuma y de la celda, se calculó el contenido total de KCl y W.I. de la muestra de mena usada en la flotación (véase la Tabla 2B). Seguidamente se calculó la recuperación de KCl y W.I. en el producto de la espuma, determinando el índice de selectividad para el producto de la espuma para todos los experimentos de flotación. Los resultados se recogen en la Tabla 2A.

Tabla 2A

Ensayo n°	PO ¹⁾	EO ²⁾	Producto de espuma de flotación de lodos				K _{selectividad}	Producto de celda de flotación de lodos		
			Recuperación de peso, %	Contenido, %		Recuperación, %		Contenido, %		
				KCl	W.I.	KCl		W.I.	KCl	W.I.
1 (Comparación A)	0	30	10,8	26,1	28,8	9,1	61,5	0,148	31,5	2,20
2 (Compuesto B)	2	30	11,8	24,7	27,2	9,5	62,9	0,151	31,7	2,15
3 (Compuesto C)	4	30	11,4	23,6	29,0	8,8	63,5	0,138	31,4	2,15
4 (Compuesto D)	4	35	12,8	25,5	26,8	10,7	64,9	0,165	31,1	2,10
5 (Compuesto E)	4	40	12,7	25,1	26,6	10,5	64,2	0,163	31,3	2,15
6 (Compuesto F)	5,2	30	10,6	23,9	30,4	8,2	62,0	0,133	31,4	2,20
7 (Compuesto G)	5,2	35	11,8	24,4	28,2	9,5	62,5	0,151	31,3	2,25
8 (Compuesto H)	5,2	40	11,2	24,1	29,2	8,9	62,1	0,144	31,0	2,25

¹⁾ PO en moles añadido por mol de alquilamina de sebo

²⁾ EO en moles añadido por mol de alquilamina de sebo o alquilamina de sebo propoxilada

Tabla 2B

Ensayo n°	Muestra de mena, contenido calculado (%)	
	KCl	W.I.
1 (Comparación)	30,9	5,1
2	30,9	5,1
3	30,5	5,2
4	30,4	5,3
5	30,5	5,3
6	30,6	5,2
7	30,5	5,3
8	30,2	5,2

5 Cuando se usa la misma dosificación, la recuperación de W.I. fue superior para el experimento de flotación realizado con la amina primaria propoxilada y etoxilada (seboalquilo) según la invención que la de la amina primaria etoxilada (30 EO) que se usó como un ejemplo de la técnica anterior.

10 El índice de selectividad indica que la selectividad es similar para los ensayos, tanto de comparación como los ejemplos de la invención. Esto significa que el producto según la invención es más eficaz que el compuesto de comparación en la separación por flotación del producto de lodos a partir de la mena de potasa, sin dar lugar a grandes pérdidas de KCl.

15 La recuperación mejorada se ilustra también en la Figura 1, en la que se representan gráficamente los resultados para la recuperación de materias insolubles (W.I.) en el producto de la espuma (%) frente al número de unidades de óxido de propileno (PO) para los

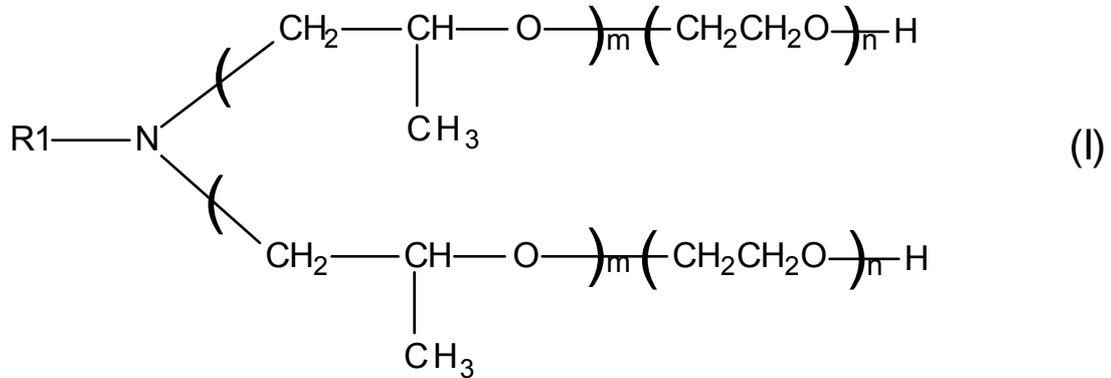
colectores.

Es evidente que los resultados son mejorados en comparación con el producto que contiene 0 PO y 30 moles de EO por mol de amina. Sorprendentemente, la introducción de PO según la invención proporciona una mejora de la recuperación de materias insolubles en agua a una dosis dada del colector.

5

REIVINDICACIONES

1. Uso de una amina grasa propoxilada-etoxilada, que tiene la fórmula



5 en la que R1 es un grupo hidrocarbilo que tiene 8-24, preferentemente 12-22 y, lo más preferentemente, 16-22 átomos de C, la suma de todos los m es como media 2-6, preferentemente 2-5, y la suma de todos los n es como media al menos 15, preferentemente al menos 20 y como máximo 100, preferentemente como máximo 80, más preferentemente como máximo 60, incluso más preferentemente como máximo 50, todavía más preferentemente como máximo 40 y, lo más preferentemente, como máximo 35, como un
 10 colector en un procedimiento de flotación con espuma para la separación de lodos a partir de menas de potasa.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que la amina grasa propoxilada-etoxilada tiene la fórmula (I) en la que R1 es un grupo hidrocarbilo que tiene 12-22 átomos de carbono, la suma de todos los m es 2-5 y la suma de todos los n es 15-50.

15 3. Uso según la reivindicación 2, en el que la amina grasa propoxilada-etoxilada tiene la fórmula (I) en que R1 y la suma de todos los m son como se definen en la reivindicación 2 y la suma de todos los n es 20-40.

4. Uso según la reivindicación 3, en el que la amina grasa propoxilada-etoxilada tiene la fórmula (I) en que R1 es un grupo hidrocarbilo que tiene 16-22 átomos de C.

20 5. Uso según las reivindicaciones 1-4, en el que la separación de los lodos está seguida de una etapa adicional que comprende una flotación de silvinita usando otro colector.

6. Uso según la reivindicación 5, en el que dicho colector en la etapa adicional es una amina grasa.

7. Un procedimiento de flotación con espuma para la separación de lodos a partir de menas de potasa usando un colector como se define en las reivindicaciones 1-4.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, que comprende las etapas de

5 a) reducir a pasta una mena de potasa triturada que comprende un mineral de potasio y un componente arcilloso en un medio acuoso;

b) acondicionar la mena reducida a pasta con un floculante y teniendo el colector la fórmula (I) como se define en las reivindicaciones 1-4;

c) introducir aire en la mena reducida a pasta acondicionada; y

d) retirar la espuma.

10 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la separación de arcilla está seguida de una etapa adicional que comprende una flotación de silvinita usando otro colector.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho colector para la flotación de silvinita en la etapa adicional es una amina grasa.

15

Figura 1

