

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 076**

51 Int. Cl.:

B03D 1/008 (2006.01)

B03D 1/01 (2006.01)

B03D 1/02 (2006.01)

B03D 101/02 (2006.01)

B03D 103/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2013 PCT/EP2013/002502**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2013 E 13755958 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2895272**

54 Título: **Procedimiento para tratar minerales de fosfato y uso de una composición de colectores**

30 Prioridad:

13.09.2012 EP 12006427

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

23.02.2018

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (50.0%)

Rothausstrasse 61

4132 Muttenz, CH y

CLARIANT S.A. (50.0%)

72 Inventor/es:

DA SILVA, WAGNER CLAUDIO;

PEDAIN, KLAUS ULRICH;

BARTALINI, NILSON MAR;

DUARTE, ZAIRE GUIMARAES;

SPECK CASSOLA, MONICA;

ARIAS MEDINA, JORGE ANTONIO y

OLIVEIRA FILHO, ANTONIO PEDRO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 076 T3

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

Procedimiento para tratar minerales de fosfato y uso de una composición de colectores

5 Esta invención se refiere a la separación de minerales de fósforo tales como apatita, fosforita, francolita y similares por medio de flotación a partir de menas crudas o preconcentrados, usando ácidos grasos como agentes colectores y sarcosinatos como co-colector.

Los minerales de fósforo se encuentran normalmente junto con minerales de ganga sin valor, por ejemplo minerales de silicato y minerales de carbonato, tal como la calcita. La separación de los minerales de la ganga de los minerales de fósforo se realiza mediante flotación. La flotación requiere generalmente que esté presente un colector.

10 De acuerdo con Winnacker y Kuchler: Chemische Technologie [Tecnología química], volumen 4 (Metalle [Metales]), 4ª edición, Carl Hanser Verlag Munich, Viena, 1986, página 66, los agentes colectores son compuestos químicos orgánicos que, además de uno o más radicales hidrocarbonados no polares, llevan uno o más grupos polares activos químicamente que pueden ser adsorbidos en centros activos del mineral, y hacerlo hidrofóbico de este modo.

15 Como es sabido, la flotación o el tratamiento por flotación con espuma es un proceso de clasificación utilizado con profusión para materias primas minerales, en el que uno o más minerales valiosos se separan de los que carecen de valor. La preparación de la materia prima mineral para flotación se lleva a cabo mediante trituración en seco, pero preferiblemente húmeda, del mineral pretriturado a un tamaño de partícula adecuado que depende, por una parte, del grado de inter-relación, es decir, del tamaño de las partículas individuales en un conjunto de minerales y, por otra parte, también del tamaño máximo de partícula que todavía es posible hacer flotar y que puede diferir ampliamente
20 dependiendo del mineral. El tipo de máquina de flotación utilizada también influye en el tamaño máximo de partícula que todavía es posible hacer flotar. Aunque no es la regla, es frecuente el caso en que las menas de fosfato magmático bien cristalizados permiten una molienda más grosera (por ejemplo < 0,25 mm) que los de origen marino-sedimentario (por ejemplo, < 0,15 mm). Otras etapas en la preparación de mineral de fosfato para flotación pueden representar una separación previa de material sin valor por una parte, por ejemplo mediante una separación con un medio pesado (separación de constituyentes relativamente bastos) y, por otra parte, eliminación del lodo (separando
25 suspensiones de las partículas más finas). La eliminación de minerales magnéticos, que casi siempre están presentes en minerales de fosfato de origen magmático, mediante separación magnética, es también un posible método de preconcentración. Sin embargo, la invención no está limitada a procesos de flotación precedidos por cualquier preconcentración.

30 En cuanto a los minerales a recuperar en la espuma, se han de distinguir dos procedimientos. En la flotación directa, el mineral o los minerales valiosos se recoge o se recogen en la espuma que se genera en la superficie de la suspensión de flotación, y esto requiere que sus superficies se hayan hecho previamente hidrófobas por medio de uno o más agentes colectores. Los minerales sin valor están presentes en los residuos de flotación. En la flotación inversa, los minerales sin valor se hacen hidrófobos por los agentes colectores, mientras que los residuos de
35 flotación forman el concentrado valioso real. La presente invención se refiere a la flotación directa de los minerales de fósforo, pero también puede seguir una etapa de flotación inversa precedente que, por ejemplo, representa una flotación de minerales de tipo silicato por medio de agentes colectores catiónicos.

40 Se conoce un gran número de compuestos químicos aniónicos y anfóteros como agentes colectores para minerales de fósforo y estos incluyen, por ejemplo, ácidos grasos insaturados (ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico) y sus jabones de sodio, potasio o amonio, fosfatos de monoalquilo y dialquilo, ácidos alcanosulfocarboxílicos, alquilarilsulfonatos, ácidos acilaminocarboxílicos y ácidos alquilaminocarboxílicos. Además, se conocen agentes colectores que son aductos de ácido sulfosuccínico (véanse, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos nº 4.207.178, la Patente de Estados Unidos nº 4.192.739, la Patente de Estados Unidos nº 4.158.623 y la Patente de Estados Unidos nº 4.139.481). Muchas de estas clases de compuestos químicos, sin embargo, adolecen de una
45 selectividad insatisfactoria que no permite la producción de concentraciones de fosfato comerciales o hacen necesario usar una cantidad relativamente grande de reactivos reguladores, especialmente depresores para los minerales de ganga.

50 En la flotación de mena de fosfato con ácidos grasos de acuerdo con el documento ZA-9009347, la técnica anterior es que pueda mejorarse la producción de flotación utilizando, además del colector (ácido graso), un agente dispersante tal como, por ejemplo, un nonilfenol con 2 - 5 moles de óxido de etileno (EO) y un alcohol alifático alcoxilado con una longitud de cadena C₁₁-C₁₅ que contiene 2 - 4 moles de EO. Se produce una mejora mayor si se disuelve un alcohol con una longitud de cadena C₁-C₁₅ en el agente dispersante. Este alcohol mejora la emulsionabilidad del agente dispersante.

55 El documento US-4612112 se dirige a un colector que contiene 75 % de ácido oleico y 25% de N-oleilsarcosinato para la flotación de fluorita.

El documento CA-2037883 se dirige a la flotación de fosfato usando una mezcla de colectores, en particular

sarcosinatos grasos, con un ácido graso. Sin embargo, la fracción de sarcosinato en la mezcla sobrepasa el 50%.

El documento FR-1256702 se dirige a la flotación de mena de hierro. Describe el uso, entre otras cosas, de una mezcla de menos del 25% de un N-cocoil-sarcosinato y un ácido graso.

5 Sin embargo, los nonilfenoles alcoxilados se consideran cuestionables desde el punto de vista de la protección medioambiental y de la toxicología. Existe una tendencia a evitar el uso de nonilfenoles alcoxilados en operaciones de flotación y a utilizar por tanto una sustitución adecuada.

La presente invención está por tanto involucrada en la búsqueda de un sustituto para los nonilfenoles alcoxilados que se usan como agentes dispersantes para el colector de ácido graso en la flotación de mena de fosfato. La sustitución debe ser toxicológicamente aceptable y mejorar la recuperación y el grado del P_2O_5 .

10 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que los sarcosinatos se pueden usar como sustitución de los nonilfenoles alcoxilados en dicha aplicación. Los sarcosinatos no actuarán como dispersantes sino como co-colector junto con ácidos grasos, con lo que la recuperación y la calidad del P_2O_5 se mejoran en relación con el uso de nonilfenoles alcoxilados.

15 La invención proporciona entonces un agente de flotación para la mena de fosfato, que comprende una composición de un colector que contiene al menos un ácido graso y al menos un sarcosinato de la fórmula (I)



en la que R es un grupo alquilo o alquenilo C_7 a C_{21} , el cual sarcosinato puede estar presente en forma de catión derivado del mismo causado por la protonación del átomo de nitrógeno.

20 El efecto técnico del sarcosinato presente en el agente de flotación es que es tanto un colector para las menas de fosfato, como un dispersante. En adelante, las expresiones co-colector o dispersante se relacionarán con el sarcosinato. En la fórmula (I), R es preferiblemente un resto C_{11} a C_{19} , más preferiblemente un resto C_{13} a C_{17} . En otra forma de realización preferida R es un resto alquenilo que tiene un doble enlace. La forma de realización más preferida de la fórmula (I) es oleil sarcosinato, es decir, R es alquenilo C_{17} .

25 El efecto técnico del ácido graso presente en el agente de flotación es que es un colector para minerales de fosfato. El ácido graso que constituye el componente principal del agente de flotación de acuerdo con la invención es preferiblemente un ácido monocarboxílico lineal o ramificado que tiene de 8 a 26 átomos de carbono. Con este propósito, se pueden usar como colectores los ácidos grasos conocidos en la técnica anterior. La cantidad de ácido graso es de 70 a 99, en particular de 80 a 95, especialmente de 85 a 90% en peso del peso total del agente de flotación.

30 El agente de flotación de acuerdo con la invención comprende entre 1 y 30%, en particular de 5 a 20%, especialmente de 10 a 15% en peso del co-colector de sarcosinato, basado en el peso total del agente de flotación.

35 El agente de flotación de acuerdo con la invención se usa preferiblemente en cantidades de 100 a 1000 g/t de mena sólida para la flotación de minerales de fosfato. La cantidad de agente co-colector de acuerdo con la invención añadida en el caso de dosificación de colector separada está preferiblemente entre 30 y 150 g/t, en particular entre 40 y 60 g/t de mineral sólido.

El agente de flotación de acuerdo con la invención puede comprender, además de dichos constituyentes de ácido graso y sarcosinato, depresores o constituyentes adicionales conocidos por la técnica anterior. Tales constituyentes son, por ejemplo, agentes espumantes y éteres alifáticos de poliglicol. Además, se pueden usar por separado distintos depresores como, por ejemplo, el vidrio soluble o el almidón cáustico.

40 Otro aspecto de esta invención es el uso de al menos un ácido graso y al menos un compuesto de fórmula (I) en mezcla como agentes de flotación para minerales de fosfato.

Otro aspecto de esta invención es un proceso para la flotación de menas de fosfato, comprendiendo el proceso la etapa de añadir el reactivo de flotación que comprende al menos un ácido graso y al menos un compuesto de fórmula (I) a una suspensión acuosa del mineral, y airear el mezcla así obtenida.

45

Ejemplos.

Preparación de la formulación del colector.

5 El ácido graso de aceite de soja crudo se calentó a la temperatura aproximada de 50 °C hasta que todos los sólidos se fundieron, y a continuación se homogeneizó. Se transfirieron 85 g del ácido graso de aceite de soja bruto homogeneizado a un vaso de precipitados a 25 °C y, bajo agitación a aproximadamente 100 rpm, se añadieron lentamente 15 g de sarcosinato de oleílo, y la mezcla se homogeneizó durante 30 minutos.

Investigaciones relacionadas con las aplicaciones.

10 Los experimentos de flotación por espuma se llevaron a cabo usando una célula Denver de flotación de laboratorio. Se acondicionaron 0,85 kg de mineral molido agitando a 1100 rpm con 0,6 litros de agua (contenido de sólidos de la pasta 60% en peso). Se añadió un depresor (almidón cáustico de grano de maíz), el colector anteriormente descrito y 150 g de concentrado de reciclado (residuos más limpios) y se continuó con el acondicionamiento durante 5 minutos a partir de entonces. El contenido de sólidos de la pasta se ajustó al 30% añadiendo agua. El pH se ajustó en 9,5 y la mezcla se agitó durante 1 minuto.

15 La entrada de aire se abrió y se dejó flotar la mena durante 3 minutos, obteniendo el concentrado más basto (espuma) y el residuo más basto (la mena restante en la célula). El concentrado más basto se devolvió a la célula de flotación y se hizo flotar de nuevo sin añadir el colector, durante 2 minutos a 1100 rpm, obteniendo el concentrado limpio (concentrado de fosfato) y el residuo más limpio. El concentrado limpio y el residuo más limpio, además del residuo más basto (residuo final secado a 105 ± 5 °C), se pesaron y se analizaron para determinar su grado de óxido de magnesio y óxido de calcio.

20 Materiales usados:

- Dispersante 1 = Sarcosinato de oleílo (Clariant S/A)
- Dispersante 2 = Nonil fenol etoxilato (Clariant S/A) (comparativo)
- Ácido graso = Ácido graso de aceite de soja crudo (Almad S/A)

Ejemplo 1.

25 La eficacia del ácido graso puro (composición 1) se comparó con la composición 2 que es una mezcla de ácido graso y Dispersante 1 en la relación en peso indicada. La concentración de ácido graso puede reducirse, en relación con el producto de comparación, de 100% a 75%, mejorando así la recuperación y manteniendo el P₂O₅ en un grado aceptable. P₂O₅ en grado aceptable significa un objetivo de ≥ 35,8% en peso de P₂O₅.

Tabla 1 - Composición y resultados de flotación para mena de fosfato (Pilha 1585).

Composición	Formulación (% en peso)		Dosificación (g/t)	Grado de P ₂ O ₅ (% en peso)	Recuperación de P ₂ O ₅ (% en peso)
	Ácido graso	Dispersante 1			
1 (comp.)	100	0	150	33,11	37,20
	100	0	200	33,04	61,00
	100	0	250	32,67	71,16
2	75	25	150	37,84	86,61
	75	25	200	36,36	92,87
	75	25	250	35,80	96,56

30

Ejemplo 2.

35 La eficacia de un agente dispersante convencional y un co-colector (Dispersante 2) fue comparada con el agente dispersante y el co-colector (Dispersante 1) según la invención. El uso del agente dispersante y el co-colector (Dispersante 1) según la invención (composición 7, 8 y 9) aumenta la recuperación de fosfato se consigue aparte mantener el P₂O₅ en un grado aceptable (objetivo ≥ 35,8% en peso de P₂O₅).

ES 2 656 076 T3

Tabla 2 – Composición y resultados de flotación para mena de fosfato (Pilha 1585).

Composición	Formulación (% en peso)			Dosificación (g/t)	P ₂ O ₅ (% en peso)	Recuperación de P ₂ O ₅ (% en peso)
	Acido graso	Dispersante 2	Dispersante 1			
3	0	100	0	200	n. a.	n. a.
4	0	0	100	200	28,66	96,05
5	100	0	0	200	33,04	61,00
6	75	25	0	200	36,36	92,87
7	85	0	15	200	36,87	90,58
8	88,5	0	17,5	200	36,48	91,24
9	80	0	20	200	36,33	92,74

*n. a. significa que no se observó flotación

Todos los porcentajes en el presente texto significan % en peso si no se indica otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. El uso de un agente de flotación que comprende al menos un ácido graso y al menos un sarcosinato de fórmula (I)



5 en la que R es un grupo alquilo o alquenilo C_7 a C_{21} , el cual sarcosinato puede estar presente en forma de un catión derivado del mismo causado por protonación del átomo de nitrógeno, en donde la cantidad de ácido graso es de 70 a 99% en peso, y en donde la cantidad de sarcosinato de fórmula (I) es de 1 a 30% en peso en cantidades de 100 a 1000 g/t, para la flotación de mena de fosfato.

2. El uso según la reivindicación 1ª, en donde el ácido graso tiene de 8 a 26 átomos de carbono.

10 3. El uso según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en donde R es un resto C_{11} a C_{19} .

4. Procedimiento para la flotación de menas de fosfato, comprendiendo el procedimiento la etapa de añadir de 100 a 1000 g/t de un reactivo de flotación que comprende al menos un ácido graso y al menos un sarcosinato de fórmula (I)



15 en la que R es un grupo alquilo o alquenilo C_7 a C_{21} , el cual sarcosinato puede estar presente en forma de un catión derivado del mismo causado por protonación del átomo de nitrógeno, en donde la cantidad de ácido graso es de 70 a 99% en peso, y en donde la cantidad de sarcosinato de fórmula (I) es de 1 a 30% en peso, a una suspensión acuosa de mena de fosfato, y airear la mezcla así obtenida.

5. El procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el ácido graso tiene de 8 a 26 átomos de carbono.

20 6. El procedimiento según las reivindicaciones 4ª o 5ª, en donde R es un resto C_{11} a C_{19} .