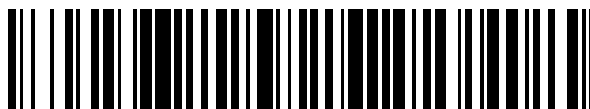


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 005**

51 Int. Cl.:

B03D 1/014 (2006.01)

B03D 103/06 (2006.01)

B03D 101/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2007 PCT/EP2007/062915**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2008 WO08065129**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2007 E 07847440 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2091655**

54 Título: **Colector y su uso para la flotación de carbonatos**

30 Prioridad:

29.11.2006 ES 200603059

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

08.10.2020

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION, S.A. (50.0%)
Puig dels Tudons 10 Centre Industrial Santiga
08210 Barbera del Vallés - Barcelona, ES y
CENTRE D'ETUDES ET DES RECHERCHES DES
PHOSPHATES MINÉRAUX (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ROCAFULL FAJARDO, MARC;
RIAZA MARTÍNEZ, JOAN ANTONI;
MUNDO BLANC, MIQUEL;
OUMIMOUN, HAMMOU;
MAGHNOUJ, JAMAL y
JOUTI, MOULAY, BRAHIM**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 786 005 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

Colector y su uso para la flotación de carbonatos

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a un colector para la flotación de carbonatos que comprende ésteres fosfóricos particulares. Dicho colector es especialmente adecuado para el procedimiento de flotación de roca fosfórica.

10 **Estado de la técnica anterior**

Los fertilizantes son productos químicos naturales o industrializados que se administran a plantas con la intención de optimizar su crecimiento y el desarrollo de su perfil o potencial genético; se aplican generalmente al suelo para que se diluyan en la disolución y puedan incorporarse al sistema vegetal a través de las raíces; pero también pueden aplicarse a través de los estomas.

Proporcionan los tres principales nutrientes necesarios para el desarrollo de las plantas en diferentes proporciones (nitrógeno, fósforo y potasio), nutrientes secundarios (calcio, azufre y magnesio) y, a veces micronutrientes, que también son importantes para la nutrición de la planta (boro, manganeso, hierro, cinc, cobre y molibdeno).

Las rocas fosfóricas proporcionan el principal recurso para producir fertilizantes fosforados y químicos fosfáticos. Más del 75% de los recursos de rocas fosfóricas son de origen marino, el 10-15% de origen ígneo y sólo una pequeña proporción se encuentra en depósitos de guano.

Los yacimientos de roca fosfórica están ampliamente distribuidos a lo largo y ancho del mundo aunque los mayores yacimientos están concentrados en África del Norte y el Oriente Medio (Marruecos, Túnez, Jordania), y también en los EE.UU., China y Rusia.

Los fosfatos más comunes son los de calcio del grupo de la apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$). Otros fosfatos incluyen minerales del grupo de la crandalita, así como el grupo de La variscita y la estrengita, que contienen Al y Fe y que corresponden a ambientes de meteorización (fosfatos secundarios), aunque la apatita es la principal fuente de fósforo y fosfato para la producción de fertilizantes.

Especificaciones típicas de roca fosfórica para la producción de fertilizantes contienen:

< 1% de MgO

> 30% de P_2O_5

< 4% de SiO_2

Los principales minerales de fosfato del grupo de la apatita son fluorapatita, hidroxiapatita, carbonato-hidroxiapatita, y francolita.

La flotación es un procedimiento de selección empleado en general para la elaboración de productos minerales en bruto, en el que se separan los minerales valiosos de los que carecen de valor. Ejemplos de minerales no sulfurosos que se separan por flotación son por ejemplo apatita, fluorita, scheelita, calcita y otros minerales tipo salino, casiterita y otros óxidos metálicos, por ejemplo óxido de titanio y de zirconio así como determinados silicatos y aluminosilicatos.

Para la flotación se desmenuza previamente el mineral que puede molerse en seco, pero preferentemente en húmedo, y se suspende en agua. Al mineral se agregan normalmente colectores, frecuentemente en combinación con agentes espumantes y, cuando sea apropiado, otros reactivos auxiliares tales como reguladores, depresores (desactivadores) y/o potenciadores (activadores), para favorecer la separación de los minerales valiosos de los componentes de la ganga mineral no deseados en la flotación subsiguiente. Usualmente se permite que estos reactivos actúen un determinado tiempo sobre el mineral finamente molido (acondicionado) antes de insuflar aire en la suspensión (flotación), para generar en su superficie una espuma. En este caso el colector se encarga de provocar una hidrofobización de la superficie de los minerales de manera que estos minerales se adhieren a las burbujas de gas formadas durante la insuflación de aire. La hidrofobización de los componentes de mineral se lleva a cabo selectivamente de tal manera que los componentes de mineral que no van a hacerse flotar no se adhieran sobre las burbujas de gas. La espuma que contiene el mineral se separa y se elabora posteriormente. El objeto de la flotación es obtener el mineral valioso de los minerales con el rendimiento más elevado, y obtener en este caso, simultáneamente, el mayor enriquecimiento posible.

La separación de minerales escasamente solubles como apatita, fluorita, scheelita, calcita y silicatos minerales es un procedimiento relativamente sencillo. Sin embargo, la separación de estos minerales entre sí es difícil debido a sus propiedades químicas superficiales similares.

Debido al hecho de que la mayoría de yacimientos de fosfatos del mundo son yacimientos que contienen también carbonatos, la separación selectiva de minerales de fosfato de carbonatos (calcita, dolomita, etc.) es un proceso que se ha estudiado intensivamente.

5 En procedimientos conocidos para la flotación de apatita se usan como colectores tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos tal y como se describe en "Sis, H., Chander, S. (2003) Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. Minerals Engineering, 16(7), 577-585, Elsevier Science Ltd."

10 Colectores aniónicos conocidos son, por ejemplo, ácidos grasos saturados e insaturados, especialmente ácidos grasos de *tall oil* y ácido oleico, ésteres fosfóricos, especialmente ésteres fosfóricos derivados de alcoholes grasos o de mezclas de alcoholes grasos, opcionalmente alcoxilados, alquilsulfatos, especialmente alquilsulfatos derivados de alcoholes grasos o de mezclas de alcoholes grasos, alquilarilsulfonatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos y acil lactilatos.

15 Colectores catiónicos conocidos son, por ejemplo, aminas alifáticas primarias, especialmente aminas grasas derivadas de los ácidos grasos de las grasas y aceites vegetales y animales, así como determinadas alquilendiaminas alquilsustituidas e hidroxialquilsustituidas y las sales de adición de ácidos solubles en agua de estas aminas.

20 Muchos colectores desarrollan su espuma propia, adecuada para la flotación, debido a su carácter tensioactivo. No obstante, también puede ser necesario desarrollar la espuma por medio de agentes espumantes especiales o modificar de manera adecuada la misma. Agentes espumantes conocidos para la flotación son alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono, polipropilenglicoles, éteres de polietilenglicol o polipropilenglicol, alcoholes de terpeno (aceites de pino) y ácidos teresílicos. Además, la espuma formada es ocasionalmente excesiva y demasiado estable, lo que
25 dificulta el procedimiento de flotación en las cubas de flotación, ya que una espuma en exceso puede ser perjudicial durante la posterior etapa de formación de ácido fosfórico a partir del mineral. Sin embargo, dado que en la planta de flotación de mineral normalmente se recircula el agua, el agente antiespumante puede acumularse afectando al procedimiento de flotación.

30 Reactivos modificadores, por ejemplo, reguladores de pH, activadores para el mineral que va a obtenerse en la espuma o desactivadores para los minerales no deseados en la espuma, y cuando sea apropiado, también dispersantes, se añadirán a las suspensiones que va a someterse a flotación siempre que sea necesario.

Además, el uso de ésteres fosfóricos y sus derivados etoxilados para la flotación de minerales (apatita y otros) es bien conocido por el experto en la técnica. Por tanto, el documento DE-A-1175623 describe un procedimiento para la
35 flotación de minerales no sulfurosos, preferiblemente fosforita, apatita y/u óxidos de hierro en el que se utilizan las sales de ésteres fosfóricos de alcoholes grasos como colectores aniónicos. Sin embargo, debido al hecho de que la espuma generada por dichos ésteres fosfóricos no es satisfactoria, se requieren agentes espumantes (Flotanol F, polipropilenglicol alquiléter) para una flotación óptima. El documento DE-A-1175623 no describe más específicamente el tipo de cadena carbonatada de dichos ésteres fosfóricos.

40 El documento US-A-4324653 describe un procedimiento para el tratamiento mediante flotación directa de minerales de fosfato que contienen silicatocarbonatos como impurezas, cuyo procedimiento comprende las etapas de

45 a) flotación global del mineral, utilizando un colector que comprende esencialmente un éster fosfórico en una cantidad y en condiciones capaces de provocar que los silicatos se recojan en el concentrado de flotación, llevándose a cabo dicha etapa de flotación en el pH natural de la pulpa de mineral (aproximadamente 7,8), y recuperando el producto de flotación que contiene el fosfato y el carbonato,

50 b) acondicionar el producto de flotación en un medio ácido libre de ácido fosfórico durante una longitud de tiempo suficiente para provocar la flotación de los carbonatos, mientras que los fosfatos permanecen en el concentrado de flotación.

El procedimiento descrito en el documento US-A-4324653 menciona ésteres de tipo fosfato de alquilo de C₈-C₂₀ como
55 colectores adecuados, siendo preferibles ésteres fosfóricos derivados de alcoholes etoxilados que incluyen de 4 a 12 moles de óxido de etileno.

El documento US-A-4425229 describe un procedimiento para el tratamiento mediante flotación inversa de minerales de fosfato que contienen carbonatos o silicatocarbonatos como impurezas, dicho procedimiento comprende las etapas
60 de

a) formar una suspensión y acondicionar dicha suspensión con un depresor (fluosilicato de sodio, etc.) para inhibir la flotación de los fosfatos contenidos en el mineral,

65 b) tratar la suspensión acondicionada en la etapa anterior con un colector que comprende un éster fosfórico en una cantidad suficiente para provocar la flotación de los carbonatos, y

c) separar por flotación los carbonatos contenidos en la suspensión y separar de dicha suspensión el concentrado de flotación que contiene los fosfatos.

5 El procedimiento descrito en el documento US-A-4425229 menciona ésteres fosfóricos de tipo fosfato de alquilo de C₈-C₂₀ como colectores adecuados, siendo preferibles ésteres fosfóricos derivados de alcoholes de C₁₀-C₁₅ etoxilados que incluyen de 4 a 12 moles de óxido de etileno.

10 El documento US-A-4514290 describe un procedimiento para el tratamiento mediante flotación de apatita, scheelita, magnesita, barita, calcita o fluorita (fluospar) que contienen calcio, bario o magnesio de sílice, silicatos o impurezas de mineral de hierro, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

1) formar una pulpa del mineral,

15 2) tratar dicha pulpa con una cantidad efectiva de una composición colectora que comprende una combinación de

a) 5-85 % en peso de un ácido graso o una sal del mismo,

20 b) 10-75 % en peso de un ácido amidocarboxílico o un ácido amidosulfónico, o una sal de los mismos, y

c) 3-40 % en peso de un éster parcial de un ácido fosfórico y al menos un alcohol alcoxilado, y

25 3) separar la apatita, scheelita, magnesita, barita, calcita o fluorita (fluospar) de las impurezas calcio, bario o magnesio por flotación a un pH superior a 6, recogiendo los productos de flotación y separar el concentrado de flotación que contiene las impurezas.

Los ejemplos del documento US-A-4514290 describen

30 a) una mezcla de monoéster y diéster de ácido fosfórico y alcohol esteárico, que contiene 4 moles de óxido de etileno por mol de alcohol

35 b) una mezcla del 45% de monoéster y el 55% de diéster de ácido fosfórico y alcohol oleico, que contiene 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Finalmente, el documento FR-A-2529475 describe un procedimiento para enriquecer mineral de fosfato mediante flotación, dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:

40 a) una primera etapa durante la cual se acondiciona el mineral en la forma de pulpa concentrada o diluida a pH alcalino durante 15 segundos a 3 minutos con la ayuda de un colector que consiste en un carboxilato de amina o éter amina y/o de un éster fosfórico o una mezcla de ésteres fosfóricos;

45 b) una segunda etapa durante la cual se lleva a cabo la flotación de los silicatos y/o carbonatos, precipitando el fosfato en el concentrado de flotación, y en el caso en que la ganga contiene silicatos y después de la flotación de los carbonatos,

c) una tercera etapa durante la cual se separa el fosfato presente en el concentrado de flotación.

50 Además, Baudet, G. y Save, M, estudiaron en "Phosphoric esters as carbonate collectors in the flotation of sedimentary phosphate ores. Capítulo 14 de Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice (1999), 163-185, publicado por Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (ISBN: 0873351789)" el uso de ésteres fosfóricos etoxilados como colectores de carbonatos en minerales de fosfato utilizando ácido sulfúrico o fluoro silicato sódico como depresores. Según los autores, cuando la cadena de hidrocarburos de los ésteres fosfóricos etoxilados tiene de 12 a 15 átomos de carbono, el máximo poder colector se observa con 9 a 10 unidades de óxido de etileno.

El documento US 4 790 931 A da a conocer flotación de apatita con una mezcla de monoésteres y diésteres fosfóricos derivados de alcohol graso de cadena larga etoxilados.

60 A pesar de lo descrito en el estado de la técnica, puede concluirse que todavía se requieren mejoras en el campo del enriquecimiento de minerales no sulfurados por flotación, en particular, en el procedimiento de flotación de roca fosfórica, en el que se utilicen colectores para la separación por flotación de carbonatos que permitan, por un parte obtener un buen rendimiento y una espuma adecuada pero, por otra parte, permitan que dicha espuma no sea excesiva y que se rompa con facilidad, evitando así el uso de agentes antiespumantes.

65 **Descripción de la invención**

La presente invención ofrece una solución eficiente a las desventajas mencionados del estado de la técnica, proporcionando un colector para la separación por flotación de carbonatos contenidos en minerales no sulfurados, particularmente roca fosfórica, preferiblemente apatita, colector el cual se define en la fórmula (I) de las reivindicaciones.

Dicho colector permite, por una parte, obtener una mejor eficacia y una espuma adecuada, en comparación con los colectores conocidos, pero, por otra parte, permite que dicha espuma no sea excesiva y que se rompa con facilidad, evitando así el uso de agentes antiespumantes.

También forma parte del objeto de la invención el uso de al menos un éster fosfórico de fórmula (I) tal como se define en las reivindicaciones 1 a 11 en la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica.

Forma también parte del objeto de la invención el uso de un colector que comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I) para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica.

También forma parte del objeto de la invención un procedimiento para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica, en el que se usa un colector que comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I).

Descripción detallada de la invención

Los ésteres fosfóricos son productos bien conocidos en la técnica. Se obtienen habitualmente a partir de la reacción de alcoholes con pentóxido de fósforo, y tanto los productos obtenidos como la reacción mencionada son conocidos, siendo posible encontrar información más detallada sobre los mismos en el artículo publicado por O'Lenick *et al.* en Soap Cosmetics and Chemical Specialities, julio de 1986, pág. 26.

Según la invención, se prefiere que R_1 represente H o CH_3 en el éster fosfórico de fórmula general (I). Por lo tanto, si los alcoholes que reaccionan con el pentóxido de fósforo están alcoxilados, dicha alcoxilación se lleva a cabo preferiblemente con óxido de etileno (OE), óxido de propileno (OP) o mezclas de los mismos.

Además, se prefieren ésteres fosfóricos de fórmula general (I), en la que n es un número comprendido entre 0 e inferior a 4, preferiblemente entre 0,5 e inferior a 4, más preferiblemente entre 1 y 3,5, aún más preferiblemente entre 1,5 y 3.

También se prefieren ésteres fosfóricos de fórmula general (I), en la que R_2 representa un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado que contiene entre 4 y 8 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 8 átomos de carbono. Se prefiere especialmente que R_2 se derive de n-hexanol, 2-etilbutanol, 2-metilpentanol, 2-etilhexanol, 2-metilheptanol o mezclas de los mismos, preferiblemente 2-etilbutanol, 2-metilpentanol, 2-etilhexanol, 2-metilheptanol o mezclas de los mismos.

Se prefieren especialmente ésteres fosfóricos de fórmula general (I), en la que R_3 representa hidrógeno o un metal alcalino. Se prefieren especialmente los ésteres fosfóricos de fórmula general (I), en la que R_3 representa hidrógeno, sodio o potasio.

Finalmente, se prefieren ésteres fosfóricos de fórmula general (I) formados por una mezcla de monoéster y diéster. Particularmente, los ésteres fosfóricos de fórmula general (I) en los que la proporción en peso entre monoéster y diéster está comprendida entre 90:10 y 50:50, preferiblemente entre 85:15 y 50:50, más preferiblemente entre 80:20 y 50:50, aún más preferiblemente entre 80:20 y 60:40.

Según la invención, se prefiere que el colector según la invención comprenda además al menos un tensioactivo catiónico.

Entre los tensioactivos catiónicos adecuados pueden mencionarse aminas alifáticas primarias opcionalmente alcoxiladas; poliaminas alifáticas lineales o ramificadas opcionalmente alcoxiladas; éter aminas alifáticas opcionalmente alcoxiladas que pueden obtenerse de la reacción de un alcohol opcionalmente alcoxilado y acrilonitrilo y la posterior hidrogenación del éter nitrilo resultante; y las sales de adición de ácidos solubles en agua de estas aminas y/o éter aminas.

Los tensioactivos catiónicos que son especialmente preferidos las aminas alifáticas primarias; alquilendiaminas sustituidas con restos alquilo alfa-ramificados; alquilendiaminas hidroxialquilsustituidas; éter aminas alifáticas y las sales de adición de ácido solubles en agua de estas aminas.

Ácidos preferidos para formar las sales de adición son ácido clorhídrico, fosfórico, nítrico, sulfúrico, acético y fórmico, o mezclas de los mismos. Preferiblemente el ácido clorhídrico, fosfórico y acético, o mezclas de los mismos.

También forma parte del objeto de la invención el uso de al menos un éster fosfórico de fórmula (I) tal como se define en las reivindicaciones 1 a 11 en la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica.

Forma también parte del objeto de la invención el uso de un colector según la invención para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica, preferiblemente apatita.

También forma parte del objeto de la invención un procedimiento para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica, preferiblemente apatita, procedimiento el cual está caracterizado porque se mezcla dicha roca fosfórica molida con agua para formar una suspensión, se introduce aire en la suspensión en presencia de un colector y se separa la espuma formada junto con los carbonatos contenidos en la misma, quedando los fosfatos como concentrado de flotación, caracterizado porque se emplea un colector que comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I) según las reivindicaciones

El contenido de éster fosfórico de fórmula (I) en el colector según la invención está comprendido entre el 5-95% en peso, preferiblemente entre el 20-80% en peso, aún más preferiblemente entre el 35-65% en peso, con respecto al peso total de dicho colector.

Según la invención, se prefiere que el colector según la invención comprenda además al menos un tensioactivo catiónico de los descritos anteriormente. De este modo, se consigue la separación de carbonatos y silicatos contenidos en la roca fosfórica en una sola etapa, quedando como concentrado de flotación los fosfatos.

La proporción en peso entre los ésteres fosfóricos de fórmula (I) y el tensioactivo catiónico dependerá de la composición de la roca fosfórica y, más específicamente, de su contenido en silicatos y carbonatos.

Se prefiere que la proporción en peso entre los ésteres fosfóricos de fórmula (I) y el tensioactivo catiónico esté comprendida entre 1:1 y 8:1, preferiblemente entre 2:1 y 5:1.

Además, el tensioactivo catiónico también puede añadirse por separado al éster fosfórico de fórmula (I), teniendo de este modo dos colectores, un colector que comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I) y el otro colector que comprende al menos un tensioactivo catiónico de los descritos anteriormente. De este modo, también se consigue la separación de carbonatos y silicatos contenidos en la roca fosfórica en una sola etapa, quedando como concentrado de flotación los fosfatos.

Sin embargo, dicho tensioactivo catiónico puede añadirse también en una etapa que es independiente con respecto a la separación de los carbonatos, necesitándose de este modo dos etapas, una etapa para la separación de carbonatos y la otra etapa para la separación de los silicatos contenidos en la roca fosfórica, quedando como concentrado de flotación los fosfatos.

En general, se usará el colector según la presente invención en cantidades de 20 a 2000 g por tonelada de roca fosfórica en bruto, preferiblemente de 50 a 1500 g por tonelada de roca fosfórica en bruto.

El colector según la invención puede, adicionalmente, contener uno o más de los siguientes aditivos, no siendo ésta una lista limitada: tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos y tensioactivos catiónicos, agentes espumantes, reguladores del pH, activadores para el mineral que va a obtenerse en la espuma o desactivadores para los minerales no deseados en la espuma, dispersantes, etc.

Los ejemplos siguientes se exponen a efectos de proporcionar al experto en la técnica una explicación suficientemente clara y completa de la presente invención, pero no deben ser considerados como limitaciones a los aspectos esenciales del objeto de la misma, tal como han sido expuestos en las secciones anteriores de esta descripción.

Ejemplos

Ejemplo 1. Ensayos de flotación

Como material que va a hacerse flotar se usó roca fosfórica (apatita) procedente de Marruecos con la composición química siguiente, referida a los componentes principales según fluorescencia de rayos X (FRX):

P ₂ O ₅	28,20%
CaO	48,89%
SiO ₂	4,68%
MgO	0,39%

Dicho material se trituró, obteniéndose la distribución granulométrica siguiente:

Tamaño (μm)	Peso (g)	%
600	0,23	0,05
425	0,32	0,06
300	0,81	0,16
250	1,90	0,38
180	138,37	27,67
125	237,73	47,55
90	76,06	15,21
60	18,89	3,78
0	5,51	1,10

Se llevó a cabo la flotación de los carbonatos contenidos en la roca fosfórica (flotación inversa) para enriquecer la apatita, recuperándose los fosfatos en el concentrado de flotación.

Se utilizó un equipo de flotación de laboratorio Denver modelo D-10. Los ensayos se llevaron a cabo en celdas de flotación de 1,5 l a 1000 rpm. y a temperatura ambiente.

El mineral se acondicionó durante 2 minutos al 25% de sólidos y la flotación también se llevó a cabo a la concentración en sólidos del 25%. La dosis de colector fue de 500 g/tonelada de roca fosfórica añadida tal cual.

Los resultados de la flotación se muestran en la Tabla 1. Los análisis del % de P_2O_5 se obtuvieron mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Los ejemplos 1-4 son ejemplos según la invención, mientras que los ejemplos C1-C4 son ejemplos comparativos.

Ejemplo 2. Ensayos de evaluación de espuma

Para evaluar la formación de espuma se utilizó el método EN 14371 "Agentes tensioactivos. Determinación de la espumabilidad y grado de espumabilidad. Método de ensayo de circulación".

El método consiste en hacer circular una disolución del colector en agua de una dureza determinada durante 10 minutos a una velocidad de circulación definida. Durante esta circulación se genera un volumen de espuma definido característico del colector a una determinada concentración y temperatura. Después de 10 minutos, el producto alcanza un volumen de saturación que es el poder espumante máximo. Después de 10 minutos, se para la agitación y se registran la desestabilización de la espuma y el tiempo en el cual colapsa la mitad de la espuma, lo que indica la estabilidad de la espuma formada por el colector.

Se determinó el volumen de espuma de una solución acuosa del colector que va a ensayarse a una concentración de 120 ppm (producto activo), a una dureza del agua de 20°HF (grados franceses), y a una temperatura de 20°C. El flujo de circulación fue de 250 l/h. El volumen máximo del tubo de ensayo de evaluación de espuma fue de 1500 ml.

Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1. Los ejemplos 1-4 son ejemplos según la invención, mientras que los ejemplos C1-C4 son ejemplos comparativos.

Tabla 1.- Evaluación de los colectores

Colector				Flotación		Espuma	
	Éster fosfórico ³			Recuperación	Contenido de P_2O_5 (%) en el concentrado de flotación	Vol. Máx. (ml)	Vol. Máx./2 (s)
	Cadena (R ₂)	Moles OE ¹ (n)	Mono:Di ²	(%) Flotado (se rechaza)			
1	C ₆	---	50:50	30,1	32,00	100	<30
2	C ₆	---	75:25	20,2	31,50	100	<30
3	C _{8-iso}	2,5	75:25	25,0	31,75	240	<30
4	C ₁₀	3	75:25	16,8	31,07	440	210
C1	C ₁₂ -C ₁₄ ⁴	4	75:25	10,0	29,80	>1500	>600
C2	C ₁₂ -C ₁₄ ⁴	9	75:25	23,9	31,60	>1500	>600
C3	C ₁₆ -C ₁₈ ⁵	4	75:25	2,2	---	>1500	>600
C4	C _{13-iso}	6,5	75:25	27,8	32,50	>1500	>600

¹ Moles de óxido de etileno (R₁=H)

³ Proporción en peso de monoéster (k=2) y diéster (k=1)

³En los ésteres fosfóricos de los ejemplos 1-4 y C1-C4, R₃ es hidrógeno.

⁴R₂ proviene de alcoholes grasos obtenidos a partir de aceite de coco.

⁵R₂ proviene de alcoholes grasos obtenidos a partir de sebo hidrogenado

Debido a su deficiente incorporación en agua, no se midió el contenido de P₂O₅ para el ejemplo comparativo C3.

Los colectores según la presente invención presentan un buen rendimiento en los ensayos de flotación (contenido de P₂O₅ en el concentrado de flotación superior al 30%) así como un nivel de espuma (Vol. Máx.) y una estabilidad de espuma (Vol. Máx./2; tiempo necesario para reducir el nivel de espuma a la mitad) que son inferiores a los de los colectores conocidos. Son más adecuados los colectores según la presente invención que están alcoxilados por motivos de incorporación en agua.

El nivel de espuma y la estabilidad de dicha espuma obtenida con los colectores más adecuados conocidos (ejemplos comparativos C2 y C4) son particularmente inadecuados para una flotación óptima en una planta de flotación en la que se hace recircular agua.

Ejemplo 3. Ensayos de flotación a diferentes dosis de colector

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se llevaron a cabo diversos ensayos de flotación a una dosis de colector de 340 g/tonelada de roca fosfórica añadida tal cual. Los ensayos de evaluación de espuma se realizaron del mismo modo según el ejemplo 2. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2. Los ejemplos 3 y 5 son ejemplos según la invención, mientras que el ejemplo C4 es un ejemplo comparativo.

Tabla 2.- Evaluación de los colectores

Colector				Flotación		Espuma	
	Éster fosfórico ³			Recuperación (%)	Contenido de P ₂ O ₅ (%) en el concentrado de flotación	Vol. Máx. (ml)	Vol. Máx./2 (s)
	Cadena (R ₂)	Moles OE ¹ (n)	Mono:Di ²				
3	C _{8-iso}	2,5	75:25	20,3	30,90	140	<30
5	C _{8-iso}	2,5	60:40	15,7	30,20	180	<30
C1	C _{12-C14} ⁴	4	75:25	3,2	28,60	>1500	>600

¹ Moles de óxido de etileno (R₁=H)

³ Proporción en peso de monoéster (k=2) y diéster (k=1)

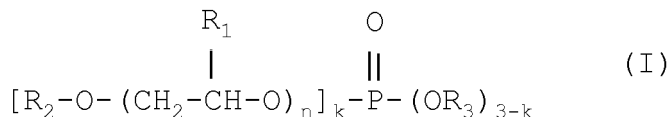
³En los ésteres fosfóricos de los ejemplos 3, 5 y C1, R₃ es hidrógeno.

⁴R₂ proviene de alcoholes grasos obtenidos a partir de aceite de coco.

Los resultados experimentales permiten concluir que los colectores según la invención son más eficientes que los colectores conocidos, ya que permiten obtener una mayor recuperación a menor dosis de colector.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un colector para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica, en el que el colector comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I)



en la que,

- R₁ representa H, CH₃ o C₂H₅,

- R₂ representa un grupo seleccionado de n-hexilo, 2-etilbutilo, 2-metilpentilo, 2-etilhexilo, 2-metilheptilo o mezclas de los mismos,

- R₃ representa H o un catión adecuado, seleccionado de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, alquil amonio, alcanol amonio o glucamonio,

- k representa un número comprendido entre 1 y 2, y

- n representa un número comprendido entre 0 y 4;

en el que el éster fosfórico de fórmula (I) se forma mediante una mezcla de monoéster y diéster, y caracterizado porque la proporción en peso entre monoéster y diéster está comprendida entre 90:10 y 50:50.

2. Uso del colector según la reivindicación 1, en el que R₂ representa un grupo seleccionado de 2-etilbutilo, 2-metilpentilo, 2-etilhexilo, 2-metilheptilo o mezclas de los mismos.

3. Uso del colector según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en el éster fosfórico de fórmula (I) n representa un número comprendido entre 0 e inferior a 4.

4. Uso del colector según la reivindicación 3, caracterizado porque en el éster fosfórico de fórmula (I) n representa un número comprendido entre 0,5 e inferior a 4.

5. Uso del colector según la reivindicación 4, caracterizado porque en el éster fosfórico de fórmula (I) n representa un número comprendido entre 1 y 3,5.

6. Uso del colector según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el éster fosfórico de fórmula (I) R₃ representa H o un metal alcalino.

7. Uso del colector según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además al menos un tensioactivo catiónico.

8. Uso del colector según la reivindicación 7, caracterizado porque el tensioactivo catiónico se selecciona de aminas alifáticas primarias opcionalmente alcoxiladas; poliaminas alifáticas lineales o ramificadas opcionalmente alcoxiladas; éter aminas alifáticas opcionalmente alcoxiladas; y las sales de adición de ácidos solubles en agua de estas aminas y/o éter aminas.

9. Uso del colector según la reivindicación 8, en el que las éter aminas alifáticas opcionalmente alcoxiladas se obtienen de la reacción de un alcohol opcionalmente alcoxilado y acrilonitrilo y la posterior hidrogenación del éter nitrilo resultante.

10. Uso del colector según la reivindicación 8, caracterizado porque el tensioactivo catiónico se selecciona de aminas alifáticas primarias; alquilendiaminas sustituidas con restos alquilo alfa-ramificados; alquilendiaminas hidroxialquilsustituidas; éter aminas alifáticas y las sales de adición de ácido solubles en agua de estas aminas.

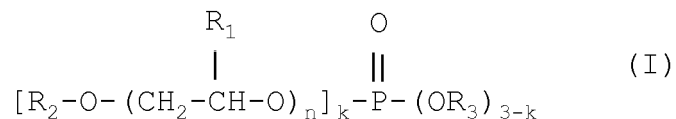
11. Uso del colector según las reivindicaciones 8 o 10, caracterizado porque en las sales de adición de ácido solubles en agua el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, fosfórico, nítrico, sulfúrico, acético y fórmico, o mezclas de los mismos.

12. Procedimiento para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica, caracterizado porque dicha roca fosfórica molida se mezcla con agua para formar una suspensión, se introduce aire en la suspensión en presencia de un colector y se separa la espuma formada junto con los carbonatos contenidos

en la misma, quedando los fosfatos como residuo de flotación, caracterizado porque se utiliza un colector tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se usan de 20 a 2000 g de un colector según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 por tonelada de roca fosfórica en bruto.

14. Colector para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica, en el que el colector comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I)



en la que,

- R₁ representa H, CH₃ o C₂H₅,

- R₂ representa un grupo seleccionado de 2-etilbutilo, 2-metilpentilo, 2-etilhexilo, 2-metilheptilo o mezclas de los mismos,

- R₃ representa H o un catión adecuado, seleccionado de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, alquil amonio, alcohol amonio o glucamonio,

- k representa un número comprendido entre 1 y 2, y

- n representa un número comprendido entre 0 y 4;

en el que el éster fosfórico de fórmula (I) se forma mediante una mezcla de monoéster y diéster, y caracterizado porque la proporción en peso entre monoéster y diéster está comprendida entre 80:20 y 60:40.