



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 302 453**

② Número de solicitud: 200603059

⑤ Int. Cl.:
B03D 1/014 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **29.11.2006**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2008**

Fecha de la concesión: **10.02.2009**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2009**

⑥ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

⑦ Titular/es: **KAO CORPORATION, S.A.**
Puig dels Tudons, 10
08210 Barberà del Vallès, Barcelona, ES

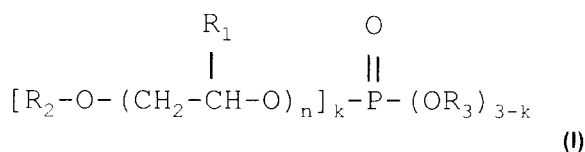
⑧ Inventor/es: **Rocafull Fajardo, Marc;**
Riaza Martínez, Joan Antoni y
Mundo Blanc, Miquel

⑨ Agente: **Arias Sanz, Juan**

⑩ Título: **Colector para la flotación de carbonatos.**

⑪ Resumen:

Colector para la flotación de carbonatos.
Colector para la separación por flotación de carbonatos
contenidos en minerales no sulfurosos, particularmente
roca fosfórica, que comprende al menos un éster fosfórico
de fórmula (I)



en la que,

- R₁ representa H, CH₃ o C₂H₅,
- R₂ representa un grupo alquilo o alqueno contenido entre 4 y 10 átomos de carbono, lineal o ramificado,
- R₃ representa H o un catión apropiado, seleccionado entre un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio,
- k representa un número comprendido entre 1 y 2, y
- n representa un número comprendido entre 0 y 4.

ES 2 302 453 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Colector 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 unos ésteres fosfóricos particulares. Dicho colector resulta especialmente adecuado para el proceso de flotación de roca fosfórica.

10 **Estado de la técnica anterior**

15 Los fertilizantes son productos químicos naturales o industrializados que se administran a las plantas con la intención de optimizar su crecimiento y desarrollo de su perfil ó potencial genético; se aplican generalmente al suelo para que se diluyan en la solución y puedan ser incorporados al sistema vegetal vía raíces; pero también pueden aplicarse de forma líquida vía foliar para ser absorbidos a través de los estomas.

20 Aportan los tres principales nutrientes necesarios para el desarrollo de las plantas en diversas proporciones (nitrógeno, fósforo y potasio), nutrientes secundarios (calcio, azufre y magnesio) y, a veces micronutrientes, de importancia también para la alimentación de la planta (boro, manganeso, hierro, cinc, cobre y molibdeno).

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

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

35 Los fosfatos más comunes son los de calcio del grupo de la apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$). Otros fosfatos incluyen los minerales del grupo de la crandalita, así como 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:

40 < 1% MgO

> 30% P_2O_5

< 4% SiO_2

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

45 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.

50 Para la flotación se desmenuza previamente el mineral que se puede moler en seco, pero preferentemente en húmedo, y se suspende en agua. Al mineral se agregan normalmente colectores, frecuentemente en combinación con espumantes y, en caso dado, otros reactivos auxiliares tales como reguladores, depresores (desactivadores) y/o avivadores (activadores), para favorecer la separación de los minerales valiosos de los componentes de la ganga indeseables del mineral en la flotación subsiguiente. Usualmente se dejan actuar estos reactivos un cierto 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 un hidrofobizado de la superficie de los minerales de manera que se provoque una adherencia de estos minerales sobre las burbujas de gas formadas durante el insuflado de aire. El hidrofobizado de los componentes del mineral se lleva a cabo selectivamente de tal manera que los componentes del mineral que no se quieren flotar no se adhieran sobre las burbujas de gas. La espuma que contiene el mineral se separa y se elabora ulteriormente. El objeto de la flotación es el de obtener el mineral valioso de los minerales con un rendimiento tan elevado como sea posible, y obtener en este caso, simultáneamente, un enriquecimiento tan bueno como sea posible.

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

ES 2 302 453 B1

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

5 En los procedimientos conocidos para la flotación de apatita se emplean, 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 Los colectores aniónicos conocidos son, por ejemplo, ácidos grasos saturados e insaturados, especialmente ácidos grasos del tall oil y ácido oleico, ésteres fosfóricos, especialmente ésteres fosfóricos derivados de alcoholes grasos ó de mezclas de alcoholes grasos, opcionalmente alcoxilados, alquilsulfatos, especialmente alquilsulfatos derivados de alcoholes grasos ó de mezclas de alcoholes grasos, alquilarilsulfonatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos y acillactilatos.

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

20 Muchos colectores desarrollan una espuma propia, adecuada para la flotación, debido a su carácter tensioactivo. No obstante puede ser necesario también desarrollar la espuma por medio de espumantes especiales ó modificarla de manera adecuada. Espumantes conocidos para la flotación son alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono, polipropilenglicoles, polietilenglicol- ó polipropilenglicol éteres, alcoholes terpénicos (Pine Oils) y ácidos teresílicos. Por otro lado, en ocasiones la espuma formada es excesiva y demasiado estable, lo que dificulta el proceso de flotación en las cubas de flotación, debiéndose de adicionar antiespumantes, ya que un exceso de espuma puede resultar 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 antiespumante puede acumularse afectando al proceso de flotación.

30 En tanto en cuanto sea necesario, se agregaran a las suspensiones a flotar reactivos modificadores, por ejemplo reguladores del pH, activadores para el mineral a obtener en la espuma ó desactivadores para los minerales indeseables en la espuma, y en caso dado también dispersantes.

35 Por otro lado, 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 materia. Así, DE-A-1175623 describe un procedimiento para la flotación de minerales no sulfurados preferiblemente fosforita, apatita y/o óxidos de hierro en el que se utilizan las sales de ésteres fosfóricos de alcoholes grasos como colectores aniónicos. Sin embargo, debido a que la espuma que generan dichos ésteres fosfóricos no es satisfactoria, se precisan agentes espumantes (Flotanol F, polipropilenglicol alquil éter) para una flotación óptima. DE-A-1175623 no describe más específicamente el tipo de cadena carbonada de dichos ésteres fosfóricos.

40 US-A-4324653 describe un procedimiento para el tratamiento mediante flotación directa de minerales de fosfato que contengan silicato-carbonatos como impurezas que comprende las etapas de

45 a) flotación general del mineral utilizando un colector que esencialmente comprende un éster fosfórico en una cantidad y en unas 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 flotado que contiene el fosfato y el carbonato,

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

55 En el procedimiento descrito en US-A-4324653, se mencionan a los ésteres fosfóricos del tipo alquil C₈-C₂₀ fosfatos como colectores adecuados, siendo preferibles los ésteres fosfóricos derivados de alcoholes etoxilados que incluyen de 4 a 12 moles de óxido de etileno.

US-A-4425229 describe un procedimiento para el tratamiento mediante flotación inversa de minerales de fosfato que contengan carbonatos o silicato-carbonatos como impurezas, dicho procedimiento comprende las etapas de

60 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,

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

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

ES 2 302 453 B1

En el procedimiento descrito en US-A-4425229, se mencionan a los ésteres fosfóricos del tipo alquil C₈-C₂₀ fosfatos como colectores adecuados, siendo preferibles los ésteres fosfóricos derivados de alcoholes C₁₀-C₁₅ etoxilados que incluyen de 4 a 12 moles de óxido de etileno.

5 US-A-4514290 describe un procedimiento para el tratamiento mediante flotación de apatita, scheelita, magnesita, barita, calcita o fluorita (fluospar) que contengan calcio, bario o magnesio de sílica, silicatos o impurezas de mineral de hierro, dicho procedimiento comprende las etapas de

- 1) formar una pulpa del mineral
- 10 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,
 - 15 b) 10-75% en peso de una ácido amidocarboxílico o un ácido amidosulfónico o una sal de los mismos, y
 - c) 3-40% de un éster parcial de un ácido fosfórico y como mínimo un alcohol alcoxilado,
- 20 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.

En los ejemplos de US-A-4514290 se describen

- 25 a) una mezcla de mono y di-éster del ácido fosfórico y el alcohol esteárico que contiene 4 moles de óxido de etileno por mol de alcohol
- b) una mezcla de 45% de mono y 55% di-éster del ácido fosfórico y el alcohol oleico que contiene 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

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

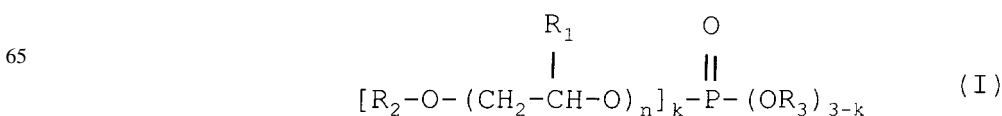
- 35 a) una primera etapa durante la cual se condiciona el mineral en forma de pulpa concentrada o diluida a pH alcalino durante 15 segundos a 3 minutos con la ayuda de un colector que consiste en un carboxilato de amina o éteramina y/o de un éster fosfórico o de una mezcla de ésteres fosfóricos;
- 40 b) una segunda etapa durante la cual se lleva a cabo la flotación de los silicatos y/o de los carbonatos, precipitando el fosfato en el concentrado de flotación, y en el caso en que la ganga contenga silicatos y después de la flotación de los carbonatos,
- c) una tercera etapa durante la cual se lleva a cabo la separación del fosfato presente en el concentrado de flotación.

45 Por otro lado, 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 fluorosilicato sódico como depresores. Según los autores, cuando la cadena hidrocarbonada de los ésteres fosfóricos etoxilados presenta de 12 a 15 átomos de carbono el máximo poder colector se observa con 9 a 10 unidades de óxido de etileno.

50 A pesar de lo descrito en el estado de la técnica, se puede concluir que todavía se requieren mejoras en el campo del enriquecimiento de minerales no sulfurosos por flotación, en particular en el proceso 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, que dicha espuma no sea excesiva y que se rompa con facilidad, evitando así el uso de antiespumantes.

Descripción de la invención

60 La presente invención ofrece una solución eficiente a los problemas mencionados del estado de la técnica, proporcionando un colector para la separación por flotación de carbonatos contenidos en minerales no sulfurosos, particularmente roca fosfórica, preferiblemente apatita, que comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I)



en la que,

- R₁ representa H, CH₃ o C₂H₅,
- 5 - R₂ representa un grupo alquilo o alqueniilo conteniendo entre 4 y 10 átomos de carbono, linear o ramificado,
- R₃ representa H o un catión apropiado, seleccionado entre un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio,
- 10 - k representa un número comprendido entre 1 y 2, y
- n representa un número comprendido entre 0 y 4

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

20 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 8 en la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica.

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

25 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 emplea un colector que comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I).

Descripción detallada de la invención

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

35 De acuerdo con la invención, resulta preferido que en el éster fosfórico de fórmula general (I) R₁ represente H o CH₃. Por lo tanto, si los alcoholes que reaccionan con el pentóxido de fósforo están alcoxilados, dicha alcoxilación se lleve a cabo preferiblemente con óxido de etileno (OE), óxido de propileno (OP), o con mezclas de los mismos.

40 Por otro lado, se prefieren los ésteres fosfóricos de fórmula general (I) en los 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.

45 También se prefieren los ésteres fosfóricos de fórmula general (I) en los que R₂ representa un grupo alquilo o alqueniilo conteniendo entre 4 y 8 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 8 átomos de carbono, linear o ramificado. Resulta especialmente preferido que R₂ derive de n-hexanol, n-octanol, 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.

50 De igual modo se prefieren los ésteres fosfóricos de fórmula general (I) en los que R₃ representa hidrógeno o un metal alcalino. Resultan especialmente preferidos los ésteres fosfóricos de fórmula general (I) en los que R₃ representa hidrógeno, sodio o potasio.

55 Finalmente, se prefieren los ésteres fosfóricos de fórmula general (I) constituidos por una mezcla de mono-éster y di-éster. Particularmente aquellos ésteres fosfóricos de fórmula general (I) en los que la proporción en peso entre mono-éster y di-éster 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.

60 De acuerdo con la invención, resulta preferido que el colector de acuerdo con la invención comprenda además al menos un tensioactivo catiónico.

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

Siendo los tensioactivos catiónicos que resultan especialmente preferidos las aminas alifáticas primarias; alquilen-diaminas substituidas con restos alquilo alfa-ramicados; alquilendiaminas hidroxialquilsustituidas; éteraminas alifáticas y las sales de adición de ácido solubles en agua de estas aminas.

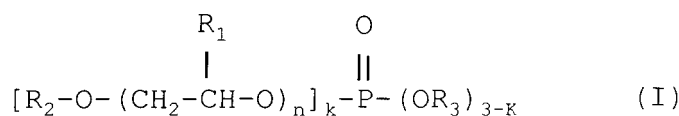
ES 2 302 453 B1

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 8 en la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica.

Forma también parte del objeto de la invención el uso de un colector de acuerdo con 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, 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)



en la que,

- R₁ representa H, CH₃ o C₂H₅, preferiblemente H o CH₃,
- R₂ representa un grupo alquilo o alqueniilo conteniendo entre 4 y 10 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 8 átomos de carbono, linear o ramificado,
- R₃ representa H o un catión apropiado, seleccionado entre un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio, preferiblemente H o un metal alcalino, aún más preferiblemente H, sodio o potasio.
- k representa un número comprendido entre 1 y 2, y
- n representa un número comprendido entre 0 y 4, preferiblemente entre 0 e inferior a 4, más preferiblemente entre 0,5 e inferior a 4, aún más preferiblemente entre 1 y 3,5, aún más preferiblemente entre 1,5 y 3.

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

De acuerdo con la invención, resulta preferido que el colector de acuerdo con 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 concretamente, de su contenido en silicatos y carbonatos.

Resulta preferido 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.

Por otro lado, el tensioactivo catiónico también puede adicionarse por separado al éster fosfórico de fórmula (I), teniendo de este modo dos colectores, uno que comprende al menos un éster fosfórico de fórmula (I) y el otro 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 se puede adicionar también en una etapa independiente a la separación de los carbonatos, necesitándose de este modo dos etapas, una para la separación de carbonatos y la otra para la separación de los silicatos contenidos en la roca fosfórica, quedando como concentrado de flotación los fosfatos.

En general se empleará el colector de acuerdo con 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 de acuerdo con 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

ES 2 302 453 B1

espumantes, reguladores del pH, activadores para el mineral a obtener en la espuma ó desactivadores para los minerales indeseables en la espuma, dispersantes, etc.

5 Los ejemplos que siguen a continuación se exponen a efectos de proporcionar al experto en la materia 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 los apartados anteriores de esta descripción.

Ejemplo 1

10

Ensayos de flotación

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

15

20

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:

25

30

35

40

45

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

50

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

55

El acondicionamiento del mineral fue de 2 minutos al 25% de sólidos y la flotación también se realizó a la concentración en sólidos del 25%. La dosis de colector fue de 500 g/tonelada de roca fosfórica añadido tal cual.

60

Los resultados de la flotación se muestran en la Tabla 1. Los análisis del % de P₂O₅ fueron obtenidos mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Los ejemplos 1-4 son ejemplos de acuerdo con la invención, mientras que los ejemplos C1-C4 son ejemplos comparativos.

Ejemplo 2

65

Ensayos de evaluación de espuma

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

ES 2 302 453 B1

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. A los 10 minutos el producto llega a un volumen de saturación que es el poder espumante máximo. A los 10 minutos se para la agitación y se registra 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 a ensayar a una concentración de 120 ppm (producto activo), a una dureza del agua de 20°HF (grados franceses), y a la temperatura de 20°C. El flujo de circulación fue de 250 L/h. El volumen máximo del tubo de ensayo de evaluación de la espuma fue de 1500 mL.

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

TABLA 1

Evaluación de los colectores

Colector	Éster fosfórico ³			Flotación		Espuma	
	Cadena (R ₂)	Moles OE ¹ (n)	Mono:Di ²	Recuperación (%) Flotado (se rechaza)	Contenido de P ₂ O ₅ (%) en el concentrado de flotación	Vol. Max. (mL)	Vol. Max./2 (s)
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 mono-éster (k=2) y di-éster (k=1)

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

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

⁵ R₂ 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 de acuerdo con la presente invención presentan un buen rendimiento en los ensayos de flotación (contenido de P₂O₅ en el concentrado de flotación superior a 30%) así como un nivel de espuma (Vol. Max) y una estabilidad de espuma (Vol. Max./2; tiempo necesario en reducir el nivel de espuma a la mitad) inferiores a los colec-

ES 2 302 453 B1

tores conocidos. Resultan más adecuados los colectores de acuerdo con la presente invención que están alcoxilados por motivos de incorporación en agua.

5 En particular, el nivel de espuma y la estabilidad de dicha espuma obtenida con los colectores más idóneos conocidos (ejemplos comparativos C2 y C4) resultan inadecuados para una flotación óptima en una planta de flotación en la que haya recirculación de agua.

Ejemplo 3

10

Ensayos de flotación a diferentes dosis de colector

15 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se realizaron diversos ensayos de flotación a una dosis de colector de 340 g/tonelada de roca fosfórica añadido tal cual. Así mismo, los ensayos de evaluación de espuma se realizaron de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados de la evaluación se presentan en la Tabla 2. Los ejemplos 3 y 5 son ejemplos de acuerdo con la invención, mientras que el ejemplo C4 es un ejemplo comparativo.

TABLA 2

20

Evaluación de los colectores

Colector	Éster fosfórico ³			Flotación		Espuma	
	Cadena (R ₂)	Moles OE ¹ (n)	Mono:Di ²	Recuperación (%) Flotado (se rechaza)	Contenido de P ₂ O ₅ (%) en el concentrado de flotación	Vol. Max. (mL)	Vol. Max./2 (s)
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

40

¹ Moles de óxido de etileno (R₁=H)

³ Proporción en peso de mono-éster (k=2) y di-éster (k=1)

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

45

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

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

55

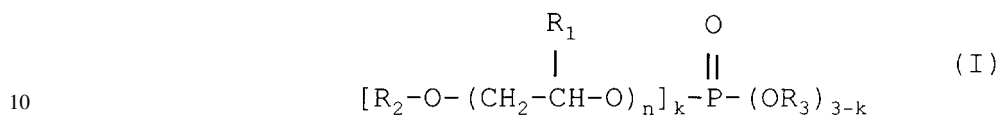
60

65

ES 2 302 453 B1

REIVINDICACIONES

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



en la que,

- 15 - R₁ representa H, CH₃ o C₂H₅,
- R₂ representa un grupo alquilo o alquenoilo conteniendo entre 4 y 10 átomos de carbono, lineal o ramificado,
- R₃ representa H o un catión apropiado, seleccionado entre un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio,
- 20 - k representa un número comprendido entre 1 y 2, y
- n representa un número comprendido entre 0 y 4.

25 2. Colector de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el éster fosfórico de fórmula (I) R₂ representa un grupo alquilo o alquenoilo de 4 a 8 átomos de carbono, lineal o ramificado.

30 3. Colector de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque en el éster fosfórico de fórmula (I) n representa un número comprendido entre 0 e inferior a 4.

4. Colector de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque en el éster fosfórico de fórmula (I) n representa un número comprendido entre 0,5 e inferior a 4.

35 5. Colector de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque en el éster fosfórico de fórmula (I) n representa un número comprendido entre 1 y 3, 5.

40 6. Colector de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en el éster fosfórico de fórmula (I) R₃ representa H o un metal alcalino.

7. Colector de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el éster fosfórico de fórmula (I) está constituido por una mezcla de mono-éster y di-éster.

45 8. Colector de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque la proporción en peso entre mono-éster y di-éster está comprendida entre 90:10 y 50:50.

9. Colector de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende además al menos un tensioactivo catiónico.

50 10. Colector de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque el tensioactivo catiónico se selecciona entre aminas alifáticas primarias, opcionalmente alcoxiladas; poliaminas alifáticas lineales o ramificadas, opcionalmente alcoxiladas; éteraminas alifáticas obtenibles por la reacción de un alcohol, opcionalmente alcoxilado, y acrilonitrilo y posterior hidrogenación del éter nitrilo resultante, opcionalmente alcoxiladas; y las sales de adición de ácidos solubles en agua de estas aminas y/o éteraminas.

55 11. Colector de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque el tensioactivo catiónico se selecciona entre aminas alifáticas primarias; alquilendiaminas substituidas con restos alquilo alfa-ramificados; alquilendiaminas hidroxialquilsubstituídas; éteraminas alifáticas y las sales de adición de ácido solubles en agua de estas aminas.

60 12. Colector de acuerdo con las reivindicaciones 10 a 11, **caracterizado** porque en las sales de adición de ácido solubles en agua el ácido se selecciona entre ácido clorhídrico, fosfórico, nítrico, sulfúrico, acético y fórmico, o mezclas de los mismos.

65 13. Uso de al menos un éster fosfórico de fórmula (I) tal como se define en las reivindicaciones 1 a 8 en la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica.

14. Uso de un colector según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica.

ES 2 302 453 B1

15. Procedimiento para la separación por flotación de carbonatos contenidos en roca fosfórica, **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 residuo de flotación, **caracterizado** porque se emplea un colector según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado** porque se emplean de 20 a 2000 g de un colector según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 por tonelada de roca fosfórica en bruto.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 302 453

② Nº de solicitud: 200603059

③ Fecha de presentación de la solicitud: 29.11.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B03D 1/014** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4324653 A (HENCHIRI) 13.04.1982, columna 4, líneas 20-40.	1,2
X	US 4425229 A (BARON) 10.06.1984, columnas 3,4.	1
X	FR 2529475 A (COMPAGNIE DES PHOSPHATES DE GAFSA) 06.01.1982, descripción.	1
A	US 4514290 A (SWIATKOWSKI) 30.04.1985	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

30.05.2006

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1