



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 472**

51 Int. Cl.:
B01D 37/02 (2006.01)
C02F 11/00 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00967227 .0**
96 Fecha de presentación : **28.09.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1333905**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2003**

54 Título: **Procedimiento de potenciación de la deshidratación de partículas finas.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.03.2010

73 Titular/es: **Roe-Hoan Yoon**
2909 Wakefield Drive
Blacksburg, Virginia 24060, US

72 Inventor/es: **Yoon, Roe-Hoan**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 335 472 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 de potenciación de la deshidratación de partículas finas.

5 Antecedentes

En la industria minera, las menas en bruto (ROM) se trituran y pulverizan para desprender (o liberar) los componentes valiosos de las rocas de desecho. Aunque el carbón ROM raramente se tritura, una porción significativa está presente como carbón fino. Las menas pulverizadas y el carbón fino se separan entonces usando procedimientos apropiados. Uno de los procedimientos de separación más ampliamente usados es la flotación por espuma. En este procedimiento, se mezcla una mena pulverizada (o carbón fino) con agua formando una suspensión espesa, a la que se añaden tensioactivos conocidos como colectores para volver hidrófobo(s) el(los) constituyente(s) seleccionado(s). Para el caso de procesar carbones de mayor categoría tales como carbones bituminosos y antracíticos, que son naturalmente hidrófobos cuando se extraen de la mina, pueden no ser necesarios colectores. Cuando estos materiales no son suficientemente hidrófobos, se añaden aceites hidrocarbonados para potenciar su hidrofobicidad. Las partículas hidrofobizadas (o naturalmente hidrófobas) se recogen entonces por las burbujas de aire introducidas en el fondo de una celda de flotación. Se cree que la adhesión de burbuja-partícula se activa mediante la atracción hidrófoba. Las burbujas de aire cargadas con partícula hidrófoba suben a la superficie de la pulpa acuosa, mientras que las partículas hidrófilas no recogidas por las burbujas de aire salen de la célula. Por tanto, la flotación produce dos productos, concretamente, flotantes y no flotantes. El más valioso de los dos se designa como concentrado, y aquel sin valor se designa como ganga (o rechazo).

Los concentrados se deshidratan antes de procesarse adicionalmente o enviarse a los consumidores, mientras que la ganga (o rechazo) se desecha con o sin una deshidratación extensa. El procedimiento de deshidratación consiste en varias etapas. En la primera etapa, se espesa una suspensión espesa a 35 a 75% de sólidos en un tanque de sedimentación grande, mientras que se retira el agua libre de la parte superior y se recicla de vuelta a la planta. En la segunda etapa, se somete la pulpa espesada a un procedimiento de deshidratación mecánica, tal como filtración o centrifugación, para retirar adicionalmente el agua. Sin embargo, este procedimiento es ineficaz, particularmente cuando las partículas de mineral (o carbón) son finas. En general, el contenido de humedad del producto deshidratado aumenta al reducirse el tamaño de partícula, lo que indica que la humedad residual es debida mayoritariamente al agua superficial, concretamente, las moléculas de agua que se adhieren fuertemente a la superficie. Para concentrados minerales de sulfuro, los productos filtrados contienen típicamente de 12 a 18% en peso de humedad. Para el carbón, las humedades residuales son mayores (20 a 30% en peso) debido a su baja densidad. Muy a menudo, estos productos tienen que deshidratarse adicionalmente en una tercera y más costosa etapa, concretamente, secado térmico, que puede ser una opción para materiales de alto precio. Sin embargo, no lo es para artículos de bajo precio tales como carbón. Incluso para los materiales de alto precio, la eliminación de la tercera etapa tiene ventajas económicas y medioambientales significativas.

Actualmente, los costes de limpieza y deshidratación del carbón fino (más fino de 0,5 mm) son aproximadamente 3 veces mayores que los de limpiar carbón más grueso. Por esta razón, a menudo es más económico desechar los finos, si el carbón fino constituye sólo una pequeña fracción de la corriente de producto. Este es típicamente el caso con muchos productores de carbón del mundo. Sólo en los EE.UU., se estima que se han desechado aproximadamente 2.000 millones de toneladas de carbón fino en estanques abandonados, mientras que se han desechado aproximadamente 500 a 800 millones de toneladas de carbón fino en estanques activos. Al año, los productores de carbón de EE.UU. desechan aproximadamente 30 a 50 millones de toneladas de carbón fino a los estanques. Esto representa una pérdida de recursos naturales valiosos y causa pérdidas significativas de beneficios a los productores de carbón. Los productores de carbón de EE.UU. son afortunados de que las fracciones finas constituyan sólo de 5 a 20% de sus corrientes de producto. En los países en que los carbones son más friables, las fracciones finas pueden ser del intervalo de 20 a 50%. En este caso, los productores de carbón ya no pueden permitirse desechar los finos. Desgraciadamente, no hay tecnologías disponibles actualmente, distintas del costoso secado térmico, para reducir la humedad de los finos de carbón.

La dificultad de deshidratar materiales particulados finos puede explicarse a partir de principios básicos. Los expertos en la materia consideran que una torta de filtración consiste en una serie de capilares de diferentes radios de los que se retira el agua durante el proceso de filtración a vacío o a presión. El agua puede retirarse sólo cuando la caída de presión aplicada a través de la torta de filtración supera la presión del agua presente dentro de los capilares. La presión, Δp , en el capilar de radio r puede calcularse usando la ecuación de Laplace:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{23} \cos\theta}{r},$$

en la que γ_{23} es la tensión superficial en la interfase de agua 3 y aire 2 y θ es el ángulo de contacto de las paredes internas del capilar en consideración. En la filtración, la pared capilar está compuesta por las superficies de las partículas en la torta, y el radio capilar eficaz se reduce al reducirse el tamaño de partícula. El ángulo de contacto es la medida más ampliamente usada de hidrofobicidad de partícula (propiedad repelente de agua). En el procedimiento de gota sésil, se dispone una gota de agua sobre la superficie de interés y se mide el ángulo a través de la fase acuosa. Por tanto, el término ángulo de contacto usado en la presente invención designa el ángulo de contacto del agua, que aumenta al aumentar la hidrofobicidad superficial. La Ec. [1] sugiere que la presión de capilaridad aumenta al reducirse el radio capilar, lo que explica las dificultades encontradas durante la filtración de partículas finas. Si

una torta de filtración contiene capilares de radios diferentes, sería más difícil retirar el agua de los capilares más finos. A una caída de presión dada aplicada a través de la torta de filtración, puede observarse que el agua atrapada en los capilares que son menores que cierto radio crítico (r_c) no puede retirarse. Por tanto, la humedad de una torta de filtración debe determinarse mediante la cantidad de agua atrapada en los capilares menores que el radio capilar crítico.

La Ec. [1] sugiere tres modos de conseguir bajas humedades de torta durante la filtración. Estos incluyen i) reducción de la tensión superficial, ii) aumento del radio capilar y iii) aumento del ángulo de contacto. Se usan diversos productos químicos (adyuvantes de deshidratación) para controlar estos parámetros. Es un grupo de reactivos los tensioactivos que pueden reducir la tensión superficial. La mayoría de los adyuvantes de deshidratación usados con este fin son tensioactivos iónicos con altos índices de equilibrio hidrófilo-lipófilo (EHL). El laurilsulfato de sodio y el dioctilsulfosuccinato de sodio, cuyos índices de EHL son de 40 y 35,3, respectivamente, son ejemplos típicos. Sing ("Filtration and Separation", marzo de 1977, pág. 159-163) sugirió que el primero es un adyuvante de deshidratación ideal para el carbón porque no se adsorbe sobre la superficie, lo que a su vez permite utilizar completamente los reactivos para reducir la tensión superficial. La patente de EE.UU. n° 5.346.630 enseña un procedimiento de pulverización a presión de una solución de un adyuvante de deshidratación desde una posición en la torta de filtración, formando una zona de filtrado justo antes de la desaparición del agua de procedimiento sobrenadante. Este procedimiento, que se designa como procedimiento de pulverización de tipo torpedo, asegura una distribución homogénea del adyuvante de deshidratación sin diluirse significativamente por el agua de procedimiento sobrenadante.

Debe observarse aquí que los tensioactivos de EHL alto se usan también como agentes humectantes para materiales hidrófobos tales como carbón. Reconociendo que la deshidratación es esencialmente un procedimiento de deshumidificación, resulta difícil ver cómo un tipo de reactivos puede usarse para ambas. Es bien conocido que los tensioactivos de EHL alto se adsorben sobre superficies hidrófobas no humectantes con orientación inversa, concretamente, con las colas hidrocarbonadas en contacto con la superficie y las cabezas polares apuntando hacia la fase acuosa. Por tanto, los tensioactivos de EHL alto pueden reducir la tensión superficial, pero también pueden moderar la hidrofobicidad y reducir el ángulo de contacto. Por esta razón, los tensioactivos de EHL alto usados como adyuvantes de deshidratación pueden causar realmente un aumento del contenido de humedad. Además, los reactivos que permanecen en el filtrado eventualmente vuelven al circuito de flotación y causan efectos adversos.

Se usan diversos floculantes poliméricos como adyuvantes de deshidratación. El papel de estos reactivos es aumentar el tamaño eficaz de las partículas en la torta de filtración, de modo que aumenten los radios de poro. Esto reducirá en gran medida la presión capilar y, por tanto, aumentará la velocidad de filtración. Sin embargo, la mayoría de los floculantes usados como adyuvantes de deshidratación son hidrófilos. Por lo tanto, su adsorción modera la hidrofobicidad del mineral o concentrados de carbón que sean ligeramente hidrófobos en virtud de la adsorción de colector o por su naturaleza. Además, las partículas forman capilares pequeños en cada flóculo creado por floculantes orgánicos. Por lo tanto, el procedimiento de usar floculantes poliméricos para deshidratar tiene limitaciones. Se ha reseñado que los floculantes son capaces de reducir la velocidad de deshidratación, pero no necesariamente la humedad de torta final (Meenan, "Proceedings of the Industrial Practice of Fine Coal Processing", *Society of Mining Engineers*, pág. 223-229, 1988).

Pueden usarse también diversos electrolitos para coagular las partículas a filtrar, y mejorar la deshidratación. Gropo y Parekh (*Coal Preparation*, 1996, vol. 17, pág. 103-116) mostraron que la deshidratación del carbón fino mejora considerablemente en presencia de cationes divalentes y trivalentes. Encontraron que éste era el caso cuando usaban tensioactivos catiónicos, aniónicos y no iónicos.

La patente de EE.UU. n° 5.670.056 enseña un procedimiento de uso de tensioactivos no iónicos (o neutros) de EHL bajo y polímeros hidrosolubles como agentes hidrofobizantes que pueden aumentar el ángulo de contacto por encima de 65° y, así, facilitar los procedimientos de deshidratación. Se usaron como agentes hidrofobizantes ésteres grasos monoinsaturados, ésteres grasos cuyos índices de EHL son menores de 10 y polimetilhidrosiloxanos hidrosolubles. Se usaron los ésteres grasos con o sin butanol como disolvente portador para los tensioactivos de EHL bajo. Esta divulgación de la invención enumera un grupo de materiales particulados que pueden deshidratarse usando estos reactivos. Estos incluyen carbones, arcillas, minerales de sulfuro, fosfatos, minerales de óxido metálico, minerales industriales y materiales de desecho, la mayoría de los cuales son hidrófilos sin un pretratamiento adecuado. El uso de tensioactivos de EHL bajo dados a conocer en la patente de EE.UU. n° 5.670.056 puede ser capaz de aumentar los ángulos de contacto de los minerales que son ya hidrófobos, pero no de las partículas hidrófilas.

Hay varias otras patentes de EE.UU. que han dado a conocer procedimientos de uso de tensioactivos de EHL bajo como adyuvantes de deshidratación. Las patentes de EE.UU. n° 4.447.344 y 4.410.431 han dado a conocer procedimientos de uso de tensioactivos no iónicos hidrosolubles con sus índices de EHL en el intervalo de 6 a 12. Estos reactivos se usaron junto con reactivos (hidrotropos) que son capaces de mantener los tensioactivos en disolución o en la interfase aire-agua en lugar de en la interfase sólido-líquido, de modo que puedan utilizarse completamente para reducir la tensión superficial. Por tanto, el papel de los tensioactivos de EHL bajo dados a conocer en esta invención es diferente del de los tensioactivos dados a conocer en la patente de EE.UU. n° 5.670.056. No se adsorben sobre la superficie de las partículas y potencian su hidrofobicidad. Los tensioactivos de EHL bajo dados a conocer en las patentes de EE.UU. n° 4.447.344 y 4.410.431, son los productos de reacción de un equivalente molar de un alcohol primario que contiene 6 a 13 carbonos con 2 a 7 equivalentes molares de óxido de etileno.

La patente de EE.UU. n° 2.864.765 enseña un procedimiento de uso de otro tensioactivo no iónico, un polioxi-
 tilenéter de un anhídrido de hexitol de éster de ácido graso de cadena larga parcial, que funciona solo o en solución
 en queroseno. Sin embargo, la divulgación no menciona que el tensioactivo no iónico aumente la hidrofobicidad de
 partículas moderadamente hidrófobas. Además, los compuestos dados a conocer esencialmente no se adsorben sobre
 5 la superficie sólida de las partículas de mena y permanecen en el filtrado, como se observa en la patente de EE.UU. n°
 4.156.649. En esta última patente y también en la patente de EE.UU. n° 4.191.655, se dieron a conocer procedimientos
 de uso de alcoholes etoxilados alquílicos lineales o ramificados como adyuvantes de deshidratación. Se usaron en
 soluciones de disolventes hidrocarbonados pero en presencia de emulsionantes hidrosolubles tales como diocilsulfo-
 succinato de sodio. Como ya se ha discutido, el uso de tensioactivos de EHL alto puede moderar la hidrofobicidad
 10 debido a la orientación inversa y aumentar la presión capilar.

La patente de EE.UU. n° 5.048.199 daba a conocer un procedimiento de uso de una mezcla de un tensioactivo no
 iónico, un sulfosuccinato y un agente antiespumante. La patente de EE.UU. n° 4.039.466 daba a conocer un proce-
 dimiento de uso de una combinación de tensioactivo no iónico que tiene un grupo polioxialquileno y un tensioactivo
 15 aniónico. La patente de EE.UU. n° 5.215.669 enseña un procedimiento de uso de un hidroxiéter mixto hidrosoluble que
 se supone que funciona bien con materiales tanto hidrófobos (carbón) como hidrófilos (fangos de aguas residuales).
 La patente de EE.UU. n° 5.167.831 enseña procedimientos de uso de tensioactivos no iónicos con índices de EHL de
 10 a 14. Este procedimiento es útil para deshidratar alúmina trihidratada del procedimiento Bayer, que es hidrófila.
 La patente de EE.UU. n° 5.011.612 daba a conocer procedimientos de uso de ácidos grasos C₈ a C₂₀, precursores de
 20 ácidos grasos tales como ésteres o amidas o una combinación de ácidos grasos. De nuevo, estos reactivos se diseñan
 para deshidratar alúmina trihidratada hidrófila.

La patente de EE.UU. n° 4.206.063 enseña procedimientos de uso de un éter de polietilenglicol de un glicol lineal
 con su índice de EHL en el intervalo de 10 a 15 y un alcohol primario lineal etoxilado que contiene 12 a 13 átomos
 25 de carbono en el resto alquilo. Se usaron estos reactivos para deshidratar concentrados minerales junto con alcoholes
 hidrófobos que contenían 6 a 24 átomos de carbono. La composición de esta invención se usó preferiblemente junto
 con floculantes poliméricos. De forma similar, la patente de EE.UU. n° 4.207.186 daba a conocer procedimientos de
 uso de un alcohol hidrófobo y un tensioactivo no iónico cuyo índice de EHL está en el intervalo de 10 a 15.

Es bien conocido que los aceites pueden potenciar la hidrofobicidad del carbón, que es la razón por la que se
 usan diversos aceites minerales como colectores para la flotación de carbón. La patente de EE.UU. n° 4.210.531
 enseña un procedimiento de deshidratación de concentrados minerales usando un floculante polimérico, seguido de
 una combinación de un tensioactivo aniónico y un líquido orgánico hidroinsoluble. El uso de floculante y tensioactivos
 30 iónicos puede ser beneficioso en la deshidratación, pero podrían moderar la hidrofobicidad de las partículas, y por
 tanto, afectar adversamente al procedimiento. La patente de EE.UU. n° 5.256.169 enseña un procedimiento para tratar
 una suspensión espesa de carbón fino con un aceite emulsionable en combinación con un polímero elastomérico y
 un tensioactivo aniónico y no iónico, deshidratar la suspensión espesa y secar la torta de filtración, en que el aceite
 reduce la diseminación de los polvos escapados. La patente de EE.UU. n° 5.405.554 enseña un procedimiento de
 deshidratación de fangos municipales, que no son hidrófobos, usando emulsiones de agua en aceite estabilizadas por
 40 polímeros catiónicos. La patente de EE.UU. n° 5.379.902 daba a conocer un procedimiento de uso de aceites pesados
 junto con dos tipos diferentes de tensioactivos, flotación de la mezcla de carbón-emulsión, deshidratación del producto
 de flotación y secado para reconstitución. La patente de EE.UU. n° 4.969.928 enseña también un procedimiento de
 uso de aceites pesados para deshidratación y reconstitución.

La patente de EE.UU. n° 4.770.766 daba a conocer procedimientos de aumento de la hidrofobicidad de carbones
 oxidados y de baja categoría usando aditivos durante la aglomeración de aceite. El objetivo principal de este procedi-
 miento es mejorar la cinética de aglomeración y en última instancia la separación del material mineral hidrófobo del
 carbón. Los aditivos dados a conocer en esta invención incluyen un a variedad de aceites pesados y aceites vegetales,
 45 alcoholes que contienen 6 o más átomos de carbono, ácidos grasos de cadena larga, etc. Cuando se usaban estos aditi-
 vos, la humedad de producto era menor que la que sería el caso de otro modo. Sin embargo, el procedimiento requiere
 hasta 136 kg/t de aditivos y usa de 45 a 55% en volumen de aglomerante, que se selecciona de butano, hexano, pentano
 y heptano.

La patente de EE.UU. n° 5.458.786 daba a conocer un procedimiento de deshidratación de carbón fino mediante
 55 desplazamiento del agua de la superficie con una gran cantidad de butano líquido. El butano gastado se recupera y
 recicla. La patente de EE.UU. n° 5.587.786 enseña procedimientos de uso de butano líquido y otros líquidos hidrófobos
 para deshidratar otras partículas hidrófobas.

60 **Objetivos de la invención**

A partir de lo anterior, debería ser evidente para el lector que es un objetivo obvio de la presente invención la
 provisión de procedimientos novedosos de reducción de la humedad de materiales particulados finos durante procedi-
 mientos mecánicos de procedimientos de deshidratación tales como filtración a vacío y a presión y centrifugación.

65 Es otro objetivo importante de la invención la provisión de mejoras en la velocidad a la que se retira el agua de
 modo que un equipo de deshidratación dado pueda procesar mayores tonelajes de materiales particulados.

ES 2 335 472 T3

Es un objetivo adicional de la presente invención la provisión de procedimientos de deshidratación de partículas finas novedosos que puedan reducir la humedad a un nivel al que no sea necesario un secado térmico.

Es aún otro objetivo de la presente invención la provisión de un procedimiento de deshidratación novedoso que no origine efectos adversos en los procedimientos aguas arriba y abajo cuando se recicla el agua retirada de los procedimientos de deshidratación dados a conocer en la presente invención.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1. En particular, la presente invención da a conocer procedimientos para volver hidrófobos los materiales particulados suspendidos en agua y/o potenciar la hidrofobicidad de los materiales, de modo que se mejore el procedimiento de retirada del agua mediante procedimientos mecánicos tales como filtración y centrifugación. Las mejoras darán como resultado una menor humedad de producto y/o mayor rendimiento. La esencia de la invención es volver razonablemente hidrófobas las partículas en primer lugar mediante medios adecuados, y después, añadir tensioactivos de EHL bajo no iónicos para potenciar significativamente la hidrofobicidad de los materiales particulados, de modo que las presiones necesarias para expulsar la humedad de los capilares menores se reduzcan sustancialmente. Esto aumentará en gran medida la velocidad de deshidratación y reducirá la humedad de torta.

Los reactivos potenciadores de la hidrofobicidad dados a conocer en la presente invención tienen índices de EHL inferiores a 15, y son insolubles en agua. Por lo tanto, pueden usarse disolventes apropiados tales como aceites hidrocarbonados ligeros y alcoholes de cadena corta junto con los tensioactivos de EHL bajo. Los aceites hidrocarbonados ligeros, que deberían considerarse también como tensioactivos de EHL, pueden actuar también como agentes potenciadores de la hidrofobicidad. Además, los empaquetamientos de reactivos usados en la presente invención son capaces de reducir la tensión superficial. También, las partículas coagulan debido a la hidrofobicidad aumentada y, así, aumenta el radio capilar. Por tanto, las composiciones reactivas dadas a conocer en la presente invención son capaces de aumentar el ángulo de contacto, reducir la tensión superficial y aumentar el radio capilar, todo lo cual debería contribuir a reducir la presión capilar y mejorar la deshidratación. La presente invención da a conocer también la dosificación de reactivo mediante adición de cationes y conseguir una reducción sustancial de la humedad pulverizando reactivos en la torta de filtración y aplicando vibración mecánica durante el tiempo del ciclo de secado.

Descripción detallada de la invención

En cualquier procedimiento mecánico de deshidratación, puede retirarse fácilmente el grueso del agua presente en una corriente de alimentación. Es principalmente el agua residual que se adhiere a la superficie de las partículas la que es difícil de retirar. Se da una clara evidencia de esto por el hecho de que las humedades de torta residuales son proporcionales al área superficial de los materiales particulados, que a su vez aumenta al reducirse el tamaño de partícula. Por tanto, la dificultad de retirar el agua superficial puede considerarse que surge del hecho de que las moléculas de agua se mantienen fuertemente en la superficie por enlaces de hidrógeno. Este sería particularmente el caso con partículas hidrófilas, que por definición tienen una afinidad innata por el agua. Puede elegirse romper los enlaces de H sometiendo la suspensión espesa a calor o a un campo de fuerza mecánica muy alta creado mediante centrifugación o presión. Sin embargo, estos procedimientos conllevan altos costes de energía y problemas de mantenimiento. Sería una mejor opción desestabilizar las moléculas de agua sobre la superficie de las partículas de modo que pudieran desprenderse (o liberarse) más fácilmente de la superficie y retirarse posteriormente mediante fuerzas mecánicas más débiles. La presente invención da a conocer procedimientos de desestabilización del agua de superficie volviendo las partículas sustancialmente más hidrófobas que lo necesario habitualmente para la flotación de minerales y carbón usando tensioactivos apropiados y combinaciones de los mismos.

Termodinámicamente, la deshidratación puede representarse como un procedimiento en el que la interfase sólido/líquido, cuya tensión interfacial es γ_{12} , se desplaza por una interfase aire/agua cuya tensión superficial es γ_{13} . La variación de energía libre, ΔG , asociada al procedimiento de deshidratación puede obtenerse usando la siguiente relación:

$$\Delta G = \gamma_{13} - \gamma_{12} \quad [2]$$

Si la ΔG se hace negativa, el procedimiento de deshidratación se hace espontáneo. La condición en la que $\Delta G < 0$ puede encontrarse considerando la siguiente relación, que es conocida como la ecuación de Young:

$$\gamma_{13} - \gamma_{12} = \gamma_{23} \cos \theta \quad [3]$$

en la que γ_{12} y γ_{13} tienen el mismo significado que en la Ec. [2] y γ_{23} representa la tensión interfásica en la interfase aire/agua. Sustituyendo la Ec. [3] en la Ec. [2], se obtiene la siguiente relación:

$$\Delta G = \gamma_{23} \cos \theta \quad [4]$$

ES 2 335 472 T3

La Ec. [4] sugiere que la ΔG se hace negativa, concretamente, el procedimiento de deshidratación se hace espontáneo, cuando θ supera los 90° . Puede extraerse la misma conclusión de la Ec. [1], que sugiere que la presión capilar se vuelve negativa a ángulos de contacto obtusos.

5 El procedimiento de flotación está también basado en hidrofobizar partículas minerales. Se usan colectores apropiados para volver la superficie hidrófoba de modo que las burbujas de aire puedan desplazar el agua que se ha hecho lábil debido a la hidrofobización de la superficie y establecer un contacto trifásico. Para que el procedimiento de adhesión de burbuja-partícula (o formación del contacto trifásico) sea espontáneo, debe mantenerse la siguiente relación:

$$10 \quad \Delta G = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23} < 0 \quad [5]$$

Sustituyendo la Ec. [3] en la Ec. [5], se obtiene la siguiente relación:

$$15 \quad \Delta G = \gamma_{23}(\cos \theta - 1) < 0 \quad [6]$$

que sugiere que la condición para la adhesión de burbuja-partícula (o flotación) es $\theta > 0$. Comparando las Ec. [4] y [6], puede verse claramente que el requisito de hidrofobicidad para la flotación es mucho menor que para la deshidratación. Por esta razón, los que practican la flotación se han contentado con el grado de hidrofobicidad obtenido usando colectores. Prácticamente todos los colectores usados en la industria hoy en día se diseñan para volver los minerales hidrófobos con ángulos de contacto muy por debajo de 90° . Al mismo tiempo, puede verse por qué deshidratar los concentrados minerales ha sido tan difícil. Los productos flotantes simplemente no son suficientemente hidrófobos para una deshidratación eficaz.

25 Si el ángulo de contacto con agua es menor de 90° , el procedimiento ya no es espontáneo. Debe suministrarse energía al sistema para desplazar el agua superficial. La Ec. [4] muestra que el requisito de energía libre se reduce al reducir la tensión superficial y aumentar el ángulo de contacto. De estas dos variables, el control del ángulo de contacto es un medio más potente para reducir la humedad de torta, particularmente si puede aumentarse por encima de 45° . Se considera el caso en que puede aumentarse el ángulo de contacto de 45° a 85° usando medios apropiados. Esto reducirá el requisito de energía 8,1 veces. Igualmente, se reducirá también el radio capilar crítico (r_c) 8,1 veces, según la ecuación de Laplace (Ec. [1]). Se considera ahora el caso en que la tensión superficial se reduce de 72 a 40 mN/m. Esto reducirá el requisito de energía y el r_c sólo 1,8 veces. Obsérvese también que reducir la tensión superficial a 40 mN/m requiere una gran cantidad de tensioactivo, que puede causar efectos dañinos tales como moderación de la hidrofobicidad (debido a la orientación inversa) y problemas de espumación.

En la flotación, se usan diversos colectores para volver hidrófobos los constituyentes minerales seleccionados. Los colectores se adsorben sobre la superficie con un modo de orientación normal, concretamente, con sus cabezas polares en contacto con la superficie y sus colas hidrocarbonadas apuntando hacia la fase acuosa. Por tanto, las moléculas colectoras recubren eficazmente la superficie con colas hidrocarbonadas (o hidrófobas) que son hidrófobas. Sin embargo, las colas hidrocarbonadas no forman habitualmente una monocapa estrechamente empaquetada a las dosificaciones empleadas normalmente en la práctica de la flotación. Incluso a altas dosificaciones, las colas hidrocarbonadas de las moléculas colectoras no forman monocapas estrechamente empaquetadas. La razón es que la interacción entre las cabezas polares y la superficie es específica de sitio y el número de sitios reactivos disponibles en las superficies minerales es menor que los necesarios para formar monocapas estrechamente empaquetadas. Por ejemplo, el número de sitios de carga negativa disponibles en la superficie de mica es aproximadamente la mitad de los necesarios para que los iones de dodecilamonio formen una capa estrechamente empaquetada. Por tanto, las moléculas colectoras forman habitualmente monocapas de colas hidrocarbonadas escasamente pobladas, estando llenados los espacios entre ellas con moléculas de agua. En dichos casos, los ángulos de contacto son habitualmente muy inferiores a 90° . Dicha hidrofobicidad moderada puede ser suficiente para la flotación, pero no para la deshidratación espontánea.

Smith ("Transitions of AIME", vol. 226, pág. 427-433, 1963) mostró que los ángulos de contacto de la sílice estaban en el intervalo de 15° a 30° en soluciones de clorhidrato de dodecilamonio a pH 6. Cuando se añadían cantidades pequeñas de dodecanol, el ángulo de contacto aumentaba a 40° a 70° . Yoon y Ravishankar (*J. Colloid and Interface Science*, vol. 179, pág. 391, 1996) reseñaron resultados similares con mica sumergida en soluciones de clorhidrato de dodecilamonio que contenían pequeñas cantidades de octanol o dodecanol. Estos investigadores mostraron también que las fuerzas hidrófobas aumentaban bruscamente al ángulo de contacto de 90° .

60 En la presente invención, se usan diversos tensioactivos no iónicos para aumentar el ángulo de contacto a cerca o más de 90° , de modo que mejore en gran medida la eficacia de deshidratación de materiales particulados finos. Esto se consigue usando diversos tensioactivos neutros (o no iónicos) de EHL bajo que pueden ser útiles para producir monocapas más completas. Parte de los tensioactivos pueden adsorberse entre las colas hidrocarbonadas escasamente pobladas y aumentar así la densidad de cadena hidrocarbonada en la superficie, lo que conduce a la potenciación de la hidrofobicidad. Algunos de los tensioactivos pueden adsorberse sobre la primera monocapa de hidrófobos, lo que debería aumentar también la hidrofobicidad. Puesto que el resto más hidrófobo de un tensioactivo de EHL bajo es atraído por los hidrófobos en la superficie mediante interacción hidrófoba, puede exponerse a la fase acuosa la parte más polar de la molécula. Sin embargo, dicha orientación no debería moderar significativamente la hidrofobicidad,

porque la polaridad de los grupos de cabeza de los tensioactivos de EHL bajo dados a conocer en la presente invención es mucho menor que la de los tensioactivos de EHL alto.

5 En la parte menos hidrófoba de la superficie, los tensioactivos de EHL bajo dados a conocer en la presente invención pueden adsorberse con sus partes polares en contacto con la superficie, posiblemente mediante interacciones ácido-base. Dicho mecanismo de adsorción tendrá las colas hidrocarbonadas apuntando hacia la fase acuosa, y convertirá así los sitios menos hidrófobos en los más hidrófobos cubriendo los sitios con hidrófobos.

10 Los tensioactivos no iónicos dados a conocer en la presente invención tienen índices de EHL inferiores a 15. Estos incluyen ácidos grasos, ésteres grasos, ésteres fosfato, polímeros hidrófobos, éteres, derivados de glicol, derivados de sarcosina, tensioactivos y polímeros basados en silicio, derivados de sorbitán, ésteres de sacarosa y glucosa y derivados, derivados basados en lanolina, ésteres de glicerol, ésteres grasos etoxilados, aminas y amidas etoxiladas, alcoholes lineales etoxilados, triglicéridos etoxilados, aceites vegetales etoxilados, ácidos grasos etoxilados, etc. La mayoría de estos reactivos son insolubles en agua; por lo tanto, se usan normalmente en disolventes apropiados, que
15 son aceites hidrocarbonados ligeros y alcoholes de cadena corta cuyo número de átomos de carbono es menor de 8. Los aceites hidrocarbonados ligeros incluyen gasoil, queroseno, gasolina, destilado de petróleo, trementina, aceites naftánicos, aceites vegetales, etc.

20 Los aceites hidrocarbonados ligeros pueden actuar también como reactivos potenciadores de la hidrofobicidad. Además, tanto los aceites hidrocarbonados ligeros como los alcoholes de cadena corta pueden actuar como tensioactivos añadidos que pueden reducir la tensión superficial del agua. Esto es posible porque las tensiones superficiales de los disolventes usados en la presente invención están en el intervalo de 20 a 30 mN/m. Por tanto, el uso de un tensioactivo de EHL bajo junto con un disolvente apropiado se dirige a dos de los tres parámetros que son importantes para mejorar la deshidratación, a saber, aumentar el ángulo de contacto y reducir la tensión superficial. Parece que los
25 adyuvantes de deshidratación dados a conocer en la presente invención causan también que las partículas coagulen a causa de la hidrofobicidad aumentada. Este fenómeno, conocido como coagulación hidrófoba, debería aumentar el radio capilar y ayudar a deshidratar. La evidencia de coagulación hidrófoba viene dada por el hecho de que el grosor de torta aumenta aproximadamente un 10% en presencia de los adyuvantes de deshidratación. Por lo tanto, las combinaciones de los reactivos usados en la presente invención son capaces de controlar los tres parámetros sugeridos por la ecuación de Laplace (Ec. [1]), concretamente, ángulo de contacto, tensión superficial y radio capilar, para conseguir una reducción máxima de la humedad. Los tensioactivos de EHL alto y floculantes poliméricos se dirigen
30 habitualmente a uno, y afectan adversamente a los otros, como se ha discutido.

35 Aunque la coagulación hidrófoba causa que el radio capilar aumente, lo que es beneficioso para la deshidratación, se da a conocer aún otro procedimiento para conseguir lo mismo. En la presente invención, se añaden iones metálicos para coagular partículas, lo que se ha encontrado que reduce drásticamente la cantidad de tensioactivos necesaria para conseguir la reducción de humedad deseada. Pueden usarse diversos iones metálicos con este fin. En general, cuanto mayor es la valencia de los cationes, menor es la cantidad de reactivos necesaria para obtener efectos beneficiosos. Los reactivos pueden añadirse antes, durante o después de la adición de los adyuvantes de deshidratación dados a conocer
40 en la presente invención.

De los tres parámetros que afectan a la deshidratación, el ángulo de contacto es probablemente el más importante. En la presente invención, el ángulo de contacto aumenta usando tensioactivos de EHL bajo junto con aceites hidrocarbonados ligeros y alcoholes de cadena corta. La fuerza impulsora del mecanismo de adsorción es la atracción
45 hidrófoba. Puesto que existe atracción hidrófoba sólo entre dos entidades hidrófobas, es necesario que las partículas a deshidratar se vuelvan hidrófobas antes de o durante la adición de los tensioactivos de EHL bajo. Para partículas hidrófilas tales como sílice no tratada y arcilla, se hidrofobizan adsorbiendo tensioactivos apropiados sobre la superficie. Después de la etapa de hidrofobización inicial, puede añadirse un tensioactivo de EHL bajo para potenciar adicionalmente la hidrofobicidad para una deshidratación mejorada. Los tensioactivos que pueden usarse entonces para la
50 etapa de hidrofobización inicial son habitualmente tensioactivos de EHL alto cuyos grupos de cabeza polares pueden interaccionar con la superficie mediante atracción coulombica, enlace químico, transferencia electrónica o interacciones ácido-base, mientras que sus colas no polares están dirigidas hacia la fase acuosa. Si un concentrado mineral de procedimientos de flotación envejece o se oxida durante el almacenamiento y transporte, es necesario rehidrofobizar la superficie usando cantidades apropiadas de colectores (u otros tensioactivos de EHL alto) antes de añadir los
55 tensioactivos de EHL bajo.

La presente invención da a conocer también un procedimiento para reducir la humedad de torta final aplicando una vibración apropiada a la torta de filtración. Es posible que la vibración mejore el transporte del agua que se ha hecho
60 lábil aumentando la hidrofobicidad de los materiales particulados a deshidratar. Esta técnica es particularmente útil para reducir la humedad de las tortas más gruesas.

La presente invención da a conocer aún otro procedimiento para reducir la humedad de torta. Esta técnica implica pulverizar aceites hidrocarbonados ligeros y alcoholes de cadena corta sobre una torta de filtración, lo que es particularmente útil para alcanzar una baja humedad de torta con tortas gruesas. Se cree que estos reactivos reducen la
65 tensión superficial del agua residual que queda en la torta de filtración. Esta técnica es eficaz para reducir la tensión superficial del agua que es más difícil de retirar. Pulverizar tensioactivo de EHL bajo sobre una torta de filtración es también eficaz para conseguir bajas humedades de torta usando un consumo de reactivo muy poco aumentado.

ES 2 335 472 T3

Es un beneficio añadido de usar los adyuvantes de deshidratación dados a conocer en la presente invención que la cinética de la deshidratación mecánica mejora sustancialmente, lo que aumenta en gran medida el rendimiento de los dispositivos de deshidratación. Además, los adyuvantes de deshidratación de la presente invención tienen las características de agentes antiespumantes, lo que es muy importante para procesar los materiales particulados producidos por procedimientos de flotación. También, la mayoría de los reactivos añadidos como adyuvantes de deshidratación y combinaciones de los mismos se adsorben sobre la superficie de los materiales particulados, de modo que el agua retirada del procedimiento de deshidratación puede reciclarse sin crear problemas en los procedimientos aguas arriba.

10 Procedimiento de ensayo

Se usaron muchas muestras diferentes para los ensayos de deshidratación. Estas incluyen flor de sílice (<0,037 mm de malla), una arcilla de caolín brasileña (al 90% más fina de 2 μ m), diversas muestras de carbón de diferentes fuentes y concentrados minerales de sulfuro. Las dos primeras eran hidrófilas. Por lo tanto, se trataron con un tensioactivo catiónico para volver moderadamente hidrófoba la superficie. Se potenció adicionalmente la hidrofobicidad usando un tensioactivo de EHL bajo disuelto en un aceite hidrocarbonado ligero adecuado antes de someter la muestra a un ensayo de deshidratación. Cuando se recibieron los concentrados minerales de sulfuro de Europa, estaban superficialmente oxidados y se hicieron hidrófilos. Como medio para regenerar una superficie hidrófoba reciente, se sometieron a reflotación usando un colector de tiol y metilisobutilcarbinol (MIBC) como espumante. Los resultados obtenidos sin la etapa de reflotación fueron relativamente malos, indicando que los tensioactivos de EHL bajo no se adsorben sobre muestras que se han hecho hidrófilas debido a la oxidación durante el transporte.

Algunas de las muestras de carbón se usaron como se recibieron. Sin embargo, la mayoría de los ensayos se realizaron después de reflotación usando reactivos de flotación estándar tales como queroseno y MIBC. Cuando una muestra se hizo hidrófila debido al envejecimiento y oxidación superficial durante el transporte, se molió en húmedo en un molino de bolas durante un corto periodo de tiempo para retirar los productos de oxidación y regenerar la superficie reciente moderadamente hidrófoba. Este procedimiento ayudó a los tensioactivos de EHL bajo a funcionar mejor, indicando que no se adsorben sobre superficies hidrófilas. Para eliminar los problemas referentes a la oxidación, se realizaron muchos ensayos usando productos de carbono gruesos del circuito de densidad media. Estas muestras se trituraron, se pulverizaron, se molieron en húmedo en un molino de bolas y se sometieron a flotación usando queroseno y MIBC. Se dispuso el producto de flotación en un recipiente y se agitó continuamente. Se transfirió un volumen conocido de la suspensión espesa a un matraz Erlenmeyer. Se añadió una cantidad conocida de adyuvante de deshidratación al matraz antes de agitar durante 2 minutos. La suspensión espesa acondicionada se vertió entonces en un filtro para iniciar un ensayo de filtración. Después de un tiempo de ciclo de secado prefijado, se retiró el producto del filtro, se secó en una estufa durante una noche y se pesó entonces para determinar la humedad de torta. Durante cada ensayo, se registró el tiempo de formación de torta, que es el tiempo que lleva drenar el grueso del agua, junto con el grosor de torta. Para filtración a vacío, se usó un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro con una frita de vidrio de porosidad media. Para realizar ensayos a grosores de torta altos, se elevó la altura del filtro Buchner. Para filtración a presión, se usó un filtro a presión de aire de 6,35 cm de diámetro con medio de tejido de tela para realizar ensayos a diferentes presiones. Estaba hecho de plexiglás, de modo que pudieran observarse los eventos que tienen lugar durante la filtración.

45 Ejemplos

Ejemplo 1

En este ejemplo, se usó monooleato de sorbitán (Span 80), cuyo índice de EHL es 4,3, como adyuvante de deshidratación. Puesto que el tensioactivo es insoluble en agua, se disolvió en un disolvente adecuado antes del uso. En este ejemplo, se realizaron los ensayos de deshidratación con el tensioactivo disuelto en cinco disolventes diferentes, que incluían gasoil, queroseno, fueloil, gasolina y butanol. Se realizó cada ensayo usando una parte en volumen del ingrediente activo disuelta en dos partes de disolvente.

Se usó un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro con frita de vidrio de porosidad media a una presión de vacío de 84,7 kPa con un tiempo de ciclo de secado de 2 minutos y un grosor de torta de 1,143 cm. Se realizaron los ensayos en una muestra de carbón de Pittsburg. Era un producto de carbón limpio de densidad media que se trituró, molió y tamizó para obtener una fracción de 0,5 mm x 0. Se sometió a flotación la muestra de carbón fino como tal usando una máquina de flotación de laboratorio usando 0,5 kg/t de queroseno como colector y 82,7 g/t de MIBC como espumante. Se usó el producto de flotación como alimentación de ensayos de filtración. Se prepararon las alimentaciones a los experimentos de filtración cada día para asegurar que la superficie del carbón estuviera reciente y fuera moderadamente hidrófoba. El monooleato de sorbitán y otros tensioactivos de EHL bajo dados a conocer en la presente memoria no funcionan bien cuando las muestras son hidrófilas. También, su actuación se deteriora significativamente cuando las muestras se oxidan haciéndose parcialmente hidrófilas.

La Tabla 1 muestra los resultados de los experimentos de filtración. El gasoil y queroseno dieron los mejores resultados. En general, los aceites minerales daban considerablemente mejores resultados que el butanol, que se usó como disolvente para ésteres grasos monoinsaturados cuyos índices de EHL eran menores de 10 en la patentes de EE.UU. n° 5.670.056. A 1,5 a 2,5 kg/t de monooleato de sorbitán, las reducciones de humedad fueron de casi un

ES 2 335 472 T3

50%. Dichos resultados son bastantes superiores a los que pueden conseguirse usando adyuvantes de deshidratación convencionales que se diseñan para controlar la tensión superficial.

TABLA 1

Efectos de usar monooleato de sorbitán con diversos disolventes para la filtración a vacío de una muestra de carbón de Pittsburgh (0,5 mm x 0)

Dosificación de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)				
	Gasoil	Queroseno	Fueloil	Gasolina	Butanol
0	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7
0,5	15,1	15,0	16,6	16,3	17,2
1,5	13,8	13,7	14,8	14,5	15,8
2,5	12,5	13,4	14,2	14,2	15,3

Ejemplo 2

Se usó monooleato de sorbitán como adyuvante de deshidratación en la filtración de muestras de carbón usando gasoil como disolvente. Se disolvió una parte de tensioactivo en volumen en dos partes de disolvente antes del uso. La muestra de carbón usada en este ejemplo era un producto de flotación de 0,6 mm x 0 de la planta de preparación de carbón Blackwater, Australia, que se recibió en forma de suspensión espesa. Sin embargo, se encontró que la muestra se había oxidado considerablemente durante el transporte. Como medio de regenerar una superficie reciente, se molió en húmedo la muestra de carbón en un molino de bolas durante 1,5 minutos, y se sometió a refluotación usando 0,5 kg/t de queroseno y 8,27 g/t de MIBC. El procedimiento de regeneración de la superficie reciente y refluotación del carbón pulverizado volvía la superficie del carbón moderadamente hidrófoba, lo que parecía ser un prerrequisito para que los adyuvantes de deshidratación dados a conocer en la presente invención funcionaran más eficazmente.

Se realizaron los ensayos de filtración a presión a diferentes adiciones de reactivo, grosor de torta y presiones de aire. En cada ensayo, se emplearon 2 minutos de tiempo de acondicionamiento y 2 minutos de tiempo de ciclo de secado. Se dan los resultados en la Tabla 2. Las dosificaciones de reactivo dadas en esta tabla designan sólo el ingrediente activo. En general, la reducción de la humedad mejora al aumentar la dosificación de reactivo, reducir el grosor de torta y aumentar la presión de aire. A 200 kPa de presión de aire, se redujo la humedad de torta en casi un 50% a 2,16 cm de grosor de torta y 2,5 kg/t de monooleato de sorbitán.

TABLA 2

Efectos de usar monooleato de sorbitán para la filtración de una muestra de carbón de Blackwater (0,6 mm x 0) a diferentes presiones de aire

Presión aplicada (kPa)	Adición de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)		
		Grosor de torta (cm)		
		0,635	1,27	2,16
100	0	27,5	29,5	30,1
	0,5	17,3	21,6	22,5
	1,5	12,8	15,8	18,4
	2,5	9,4	14,6	16,7
200	0	24,5	26,2	27,8
	0,5	13,2	14,6	19,4
	1,5	8,4	11,9	16,4
	2,5	7,9	10,5	14,2

ES 2 335 472 T3

Ejemplo 3

Se ensayó también monooleato de sorbitán como adyuvante de deshidratación para concentrado de cinc (esfalerita). La muestra era un producto de flotación (0,105 mm x 0) que, sin embargo, se oxidó durante el transporte. Como medio de regenerar una superficie hidrófoba reciente, se molió en húmedo la muestra en un molino de bolas durante 1,5 minutos y se sometió a reflotación usando 55,1 g/t de isopropilxantato de sodio (NaIPX) y 55,1 g/t de MIBC. Se sometió el producto de flotación a ensayos de filtración usando un filtro de 6,35 cm de diámetro de 100 kPa de presión de aire y 2 minutos de tiempo de ciclo de secado. Se varió el grosor de torta cambiando el volumen de suspensión espesa usado en los ensayos de filtración. Se dan los resultados en la Tabla 3. Las reducciones de humedad porcentuales fueron de 64,1, 54,8 y 52,8% a 0,508, 0,762 y 1,524 cm de grosores de capa, respectivamente, a 1,5 kg/t de monooleato de sorbitán. La reducción de humedad no aumentó además significativamente a 2,5 kg/t.

TABLA 3

Efectos de usar monooleato de sorbitán para la filtración de un concentrado de cinc (0,105 mm x 0) a 100 kPa de presión de aire

Dosificación de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)		
	Grosor de torta (cm)		
	0,508	0,762	1,524
0	14,2	15,5	18,0
0,5	6,5	8,4	9,1
1,5	5,1	7,0	8,5
2,5	4,7	6,6	8,1

Ejemplo 4

El oleato de etilo es otro tensioactivo de bajo índice de EHL que se ensayó como adyuvante de deshidratación en la presente invención. Este reactivo se usó también como adyuvante de deshidratación en la patente de EE.UU. n° 5.670.056, en la que se usó butanol como disolvente portador. En el presente ejemplo, se ensayó oleato de etilo para filtración a vacío de un carbón de Pittsburgh de 0,5 mm x 0 usando aceites minerales como disolventes. El procedimiento de preparación de la muestra de carbón y los procedimientos empleados para los experimentos de filtración fueron los mismos que se describen en el ejemplo 1. Se dan en la Tabla 4 los resultados obtenidos con cuatro aceites minerales diferentes y se comparan con los obtenidos usando butanol como disolvente. Como se muestra, los aceites minerales produjeron resultados considerablemente mejores que el butanol.

TABLA 4

Efectos de usar oleato de etilo mezclado con diferentes disolventes sobre la filtración a vacío de un carbón de Pittsburgh (0,5 mm x 0)

Dosificación de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)				
	Gasoil	Queroseno	Fueloil n° 4	Gasolina	Butanol
0	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4
0,5	16,6	16,6	17,2	17,0	18,7
1,5	14,2	14,5	15,4	14,7	16,5
2,5	13,3	13,4	14,1	13,8	15,7

ES 2 335 472 T3

Ejemplo 5

Se usó oleato de etilo como adyuvante de deshidratación para la filtración a vacío de una muestra de carbón bituminoso de Elkview Mine, Columbia Británica, Canadá. La muestra era un producto de flotación de 0,21 mm x 0 que se recibió en forma de una suspensión espesa. Se oxidó durante el transporte; por lo tanto, se molió en húmedo la muestra en un molino de bolas y se sometió a refluotación usando 0,5 kg/t de queroseno y 82,7 g/t de MIBC antes de la filtración. Se usó un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro a presión a vacío de 84,7 kPa y 2 min de tiempo de ciclo de secado. Se realizaron los ensayos usando diferentes cantidades de oleato de etilo disuelto en soluciones al 33,3% en gasoil a grosores de torta de 0,635 cm y 1,27 cm. A 2,5 kg/t de oleato de etilo, las reducciones de humedad fueron de 71,3 y 57,4% a 0,635 cm y 1,27 cm de grosores de torta, respectivamente.

TABLA 5

Efectos de usar oleato de etilo para la filtración de una muestra de carbón de Elview de 0,21 mm x 0 a 200 kPa de presión de aire

Dosificación de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)	
	Grosor de capa (cm)	
	0,635	1,27
0	24,0	26,3
0,5	10,3	15,2
1,5	7,8	12,6
2,5	6,9	11,2

Ejemplo 6

Se ensayó oleato de etilo como adyuvante de deshidratación para un concentrado de plomo (0,074 mm x 0) recibido de una planta de flotación en Europa. Se disolvió una parte en volumen de tensioactivo en 2 partes de gasoil antes del uso. La muestra, que se recibió en forma de una suspensión espesa espesada, se oxidó durante el transporte. Para generar una superficie hidrófoba reciente, se molió en húmedo la muestra durante 1,5 minutos y se sometió a refluotación usando 55,1 g/t de NaIPX y 55,1 g/t de MIBC antes de la filtración. Se usó un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro para la filtración a una presión de vacío de 84,7 kPa y en un tiempo de ciclo de secado de 2 minutos. Se realizaron los ensayos a diversas adiciones de reactivo y grosores de torta. A 1,5 kg/t de oleato de etilo, se redujo la humedad de torta a un 6% a 1,524 cm de grosor de torta. A dicho bajo nivel de humedad, no sería necesario secar el concentrado adicionalmente usando un secador térmico.

TABLA 6

Efectos de usar oleato de etilo para la filtración de una muestra de concentrado de plomo (0,074 mm x 0) a dosificación de reactivo y grosor de torta variables

Dosificación de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)		
	Grosor de capa (cm)		
	0,508	0,762	1,524
0	9,9	11,5	13,1
0,5	5,3	5,5	7,8
1,5	4,3	5,2	6,0
2,5	4,0	5,1	5,8

ES 2 335 472 T3

Ejemplo 7

Se han descrito polimetilhidrosiloxanos (PMHS) como adyuvantes de deshidratación en la patente de EE.UU. n° 5.670.056. Sin embargo, esta divulgación no enseña que pueden obtenerse mejores resultados cuando los reactivos se usan después de disolverlos en disolventes apropiados. La Tabla 7 muestra los resultados de los ensayos de filtración a vacío realizados usando un PMHS cuyo peso molecular es de 2.900 con y sin diversos disolventes. Se realizaron los ensayos de filtración en un carbón de Pittsburg de la misma manera que se describe en el ejemplo 1. Los resultados muestran que el uso de disolventes adecuados reducía significativamente la humedad de torta. Esto sería particularmente importante cuando se usen polímeros hidrófobos de altos pesos moleculares.

TABLA 7

Efectos de usar un PMHO de peso molecular 2.900 disuelto en diferentes disolventes para la filtración a vacío de un carbón de Pittsburgh (0,5 mm x 0)

Dosificación de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)					
	Gasoil	Queroseno	Fueloil	Gasolina	Butanol	Nada
0	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1
0,5	16,8	17,3	17,6	17,8	18,3	20,4
1,5	15,0	15,2	15,4	15,6	17,0	19,0
2,5	14,8	14,7	15,2	15,2	16,4	18,3

Ejemplo 8

El monooleato de sorbitán con 20 grupos polioxietileno (POE) (Tween 80) es un tensioactivo no iónico con su índice de EHL en 15, que es mayor que los de otros tensioactivos no iónicos dados a conocer en la presente invención. No obstante, el reactivo no era completamente soluble en gasoil. Por lo tanto, se mezcló una parte en volumen de tensioactivo con dos partes de gasoil y una parte de butanol antes del uso. Se usó el tensioactivo no iónico disuelto en el disolvente mixto como adyuvante de deshidratación para un carbón bituminoso (0,84 mm x 0) de Massey Coal Company, Virginia Occidental, usando un filtro de presión de 6,35 cm de diámetro. La muestra de carbón era un producto en espiral que se molió en húmedo en un molino de bolas y se sometió a flotación usando 0,5 kg/t de queroseno y 110,2 g/t de MIBC. Se realizaron los experimentos de filtración a 200 kPa de presión de aire variando la adición de reactivo y el grosor de torta a 2 min de tiempo de ciclo de secado. Se obtuvieron los mejores resultados a 0,5 y 1 kg/t. A 1 kg/t de Tween 80 y 2,032 cm de grosor de torta, la reducción de humedad fue de un 54,9%. A menores grosores de torta, se consiguieron mayores niveles de reducción de humedad. De forma interesante, la reducción de humedad descende a dosificaciones de reactivo mayores, lo que puede ser debido a la orientación inversa de las moléculas tensioactivas con sus cabezas polares (grupos OE) apuntando hacia la fase acuosa. Dicha orientación debería hacer menos hidrófoba la superficie, lo que se perjudicial para la deshidratación. La orientación inversa es posible con un tensioactivo no aniónico con un índice de EHL relativamente alto, particularmente con grupos OE.

Se realizaron también los ensayos de filtración a vacío usando Tween 80 disuelto en gasoil solo y en butanol solo. Los resultados no fueron tan buenos como los obtenidos usando los disolventes mixtos como se muestra en la Tabla 8.

TABLA 8

Efectos de usar monooleato de sorbitán con 20 grupos OE disuelto en un disolvente mixto para la filtración de una muestra de carbón Massey (0,85 mm x 0) a 200 kPa de presión de aire

Adición de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)		
	Grosor de torta (cm)		
	0,508	1,016	2,032
0	22,2	23,5	25,3
0,25	10,3	12,2	13,8
0,5	8,2	9,7	11,6
1,0	7,8	9,6	11,4
1,5	9,8	10,5	13,7

Ejemplo 9

Los ésteres fosfato constituyen un grupo importante de tensioactivos de EHL bajo. Pueden usarse también como adyuvantes de deshidratación para carbón y otros concentrados minerales que son moderadamente hidrófobos. La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos usando dihidrogenofosfato de tridecilo (TDDP) (un éster monotridecílico del ácido fosfórico) como adyuvante de deshidratación en la filtración a vacío de una muestra de carbón de Pittsburgh (0,5 mm x 0). Se usaron diversos aceites minerales y butanol como disolventes para el tensioactivo de EHL bajo. Los aceites minerales, particularmente gasoil y queroseno, dieron mejores resultados que el butanol. Con gasoil, la reducción de humedad fue de un 50%. La preparación de muestra y los procedimientos experimentales empleados fueron los mismos que se describen en el ejemplo 1. Todos los ensayos de filtración se realizaron a un grosor de torta de 1,143 cm.

TABLA 9

Efectos de usar dihidrogenofosfato de tridecilo (TDDP) para la filtración a vacío de una muestra de carbón de Pittsburgh (0,5 mm x 0) usando diversos disolventes

Dosificación de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)				
	Gasoil	Queroseno	Fueloil nº 4	Gasolina	Butanol
0	26,2	26,2	26,2	26,2	26,2
0,5	17,4	16,8	17,8	18,0	19,5
1,5	13,9	14,2	14,8	15,4	17,5
2,5	13,1	13,4	13,9	14,3	17,0

Ejemplo 10

La eficacia del TDDP puede atribuirse a la probabilidad de que potencie la hidrofobicidad del carbón. Para confirmar esta posibilidad, se realizaron medidas de ángulos de contacto en una muestra de carbono de Pittsburgh pulido, y los resultados se dan en la Tabla 10. Se muestran también para comparación los resultados de los ensayos de filtración a vacío realizados en la muestra de carbón de Pittsburgh y las tensiones superficiales del filtrado. Se realizaron los ensayos de filtración usando un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro a 84,7 kPa de presión a vacío, 2 minutos de tiempo de ciclo de secado y grosor de torta de 1,143 cm. La muestra era un producto de densidad media, que se trituró y molió para obtener una fracción de 0,5 mm x 0. Se sometió a flotación la muestra de carbón fina usando 0,5 kg/t de queroseno y 110,2 g/t de MIBC.

Como se muestra, la adición de reactivo causó un aumento del ángulo de contacto y una reducción de la tensión superficial, conduciendo ambos a una deshidratación mejorada. Es interesante que el ángulo de contacto aumentara de 12° a 90° a 1,5 kg/t. Termodinámicamente, el agua debería alejarse espontáneamente de una superficie sólida cuando su ángulo de contacto supere los 90°. El hecho de que todavía quede agua en la torta a dicho alto ángulo de contacto puede ser un reflejo de la lenta cinética de transporte del agua "liberada" desde la superficie a través de la torta. El papel primario de los tensioactivos de EHL bajo es ayudar a liberar las moléculas de agua adheridas sobre la superficie del carbón aumentando adicionalmente su hidrofobicidad. Tanto el tensioactivo no iónico como el disolvente pueden haber contribuido a reducir la tensión superficial.

Puede ser digno de mención que a 0,5 kg/t de queroseno, la humedad se reducía de 28,4 a 25,3%, que es bastante menos que en los casos de uso de mezclas de TDDP y gasoil. Incluso cuando aumentaba la dosificación de queroseno (o cualquier otro aceite mineral o vegetal), la reducción de humedad no superaba más de un 5%. Cuando se aumentó la dosificación de queroseno a cantidades muy grandes, el contenido de humedad aumentó en realidad. Esto puede atribuirse a la probabilidad de que el agua se atrape en los flóculos de carbón creados en presencia de grandes cantidades de aceite. Sólo cuando se usan cantidades razonables de tensioactivos de EHL bajo, tales como TDDP y otros dados a conocer en la presente invención, junto con disolventes apropiados, pueden conseguirse reducciones significativas de humedad.

ES 2 335 472 T3

TABLA 10

Efectos de TDDP sobre los parámetros de la química de superficie para la filtración de una muestra de carbón de Pittsburgh

Tipo de reactivo	Dosificaciones de reactivo (kg/t)	Ángulo de contacto (°)	Tensión superficial del filtrado (mN/m)	Contenido de humedad (% en peso)
Ninguno	0	12	71	28,4
Queroseno	0,5	40	70	25,3
TDDP	0,5	74	67	16,2
	1,0	84	65	14,0
	1,5	90	61	12,8
	2,5	92	57	11,9

Ejemplo 11

Se usó un carbón bituminoso de Elkview Mine, Columbia Británica, Canadá, para una serie de ensayos de filtración a presión usando TDDP como adyuvante de deshidratación. Se disolvió una parte en volumen de reactivo en dos partes de gasoil antes del uso. Se realizaron los ensayos usando un filtro de presión de 6,35 cm de diámetro a 200 kPa de presión de aire y 2 min de tiempo de ciclo de secado. La muestra de carbón era un producto de flotación (0,21 mm x 0) recibido en forma de una suspensión espesa. Se sometió a reflotación la muestra usando 0,5 kg/t de queroseno y 82,7 g/t de MIBC como medio de regenerar superficies hidrófobas recientes. Se realizaron los ensayos de filtración a diferentes grosores de torta usando diferentes cantidades de reactivos. A 2,5 kg/t de TDDP y grosores de torta de 0,635 cm, se redujo la humedad de 25,8 a 5,8%, lo que representa un 77,5% de reducción. La humedad se redujo a menos de un 10% incluso a un grosor de torta de 1,27 cm.

TABLA 11

Efectos de usar TDDP sobre la filtración de un carbón de Elkview a 200 kPa de presión de aire

Presión aplicada (kPa)	Dosificación de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)	Grosor de torta (cm)
		0,635	1,27
200	0	25,8	27,1
	0,5	9,3	12,0
	1,5	7,4	10,4
	2,5	5,8	9,8

Ejemplo 12

Se usan diversos tensioactivos iónicos como adyuvantes de deshidratación para deshidratar carbón fino. Brooks y Bethel (1984) usaron tensioactivos catiónicos (aminas) para obtener mejoras significativas en la deshidratación de carbón fino. Por lo tanto, sería de interés comparar la actuación de los tensioactivos de EHL bajo usados en la presente invención con las obtenidas usando aminas. La Tabla 12 compara los resultados de ensayos de filtración a vacío realizados en un carbón bituminoso de la planta de preparación de carbón Middle Fork, Virginia, usando dos tensioactivos catiónicos diferentes (diaminociclohexano y cloruro de dodecilamonio) de altos índices de EHL y dos tensioactivos no iónicos de EHL bajo diferentes (monooleato de sorbitán y TDDP). La muestra de carbón era un producto de densidad media que se trituro y molió para obtener una fracción de 0,6 mm x 0. Todos los ensayos se realizaron usando un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro a 84,7 kPa de presión de vacío, 2 min de tiempo de secado y grosor de torta de 1,143 cm. Los resultados dados en la Tabla 12 muestran que los tensioactivos de EHL bajo usados de la manera dada a conocer en la presente invención son sustancialmente más eficaces que los tensioactivos de EHL alto.

ES 2 335 472 T3

TABLA 12

Resultados de los ensayos de filtración a vacío realizado en una muestra de carbón Middle Fork usando tensioactivos de EHL alto y bajo

5

	Dosificación de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)			
		Diamina	Dodecilamina	Span 80	TDDP
	0	22,6	22,6	22,6	22,6
	0,25	20,6	19,1	16,5	16,9
15	0,5	20,5	18,6	15,0	15,3
	1,0	19,7	17,9	12,6	12,2
	1,5	19,8	17,4	11,4	11,1
20	2,5	20,9	17,1	10,9	10,2

Ejemplo 13

25

Como se discute en el ejemplo 10, una cosa es liberar las moléculas de agua de la superficie de las partículas a deshidratar usando tensioactivos de EHL bajo, pero otra cosa es transportar las gotitas de agua liberada a través de una torta de filtración. El último problema se hace más serio con las tortas más gruesas. Un modo de minimizar el segundo problema es aplicar vibración durante la filtración. Por lo tanto, se sometió un carbón bituminoso (0,6 mm x 0) de Massey Coal Company a una serie de experimentos de filtración a vacío, en los que se hizo vibrar un embudo Buchner de 6,35 cm durante los 5 min de tiempo de ciclo de secado. Se preparó la alimentación a los ensayos de filtración de la misma manera que se describe en el ejemplo 8. Se creó la vibración disponiendo una sonda ultrasónica en la parte del fondo del embudo. Se usaron cantidades variables de monooleato de sorbitán como adyuvante de deshidratación a 0,635 cm y 1,27 cm de grosores de torta. Se disolvió una parte en volumen de tensioactivo en dos partes de gasoil antes del uso. Los resultados, dados en la Tabla 13, muestran que pueden conseguirse niveles muy bajos de humedad de torta combinando los procedimientos de uso de tensioactivos de EHL bajo y vibración mecánica.

30

35

TABLA 13

40

Efectos de la vibración ultrasónica sobre la filtración a vacío de un carbón bituminoso (0,6 mm x 0) usando el reactivo monooleato de sorbitán

45

50

55

Adición de reactivo (kg/t)	Humedad de torta (% en peso)			
	Torta de 0,635 cm		Torta de 1,27 cm	
	Sin vibración	Con vibración	Sin vibración	Con vibración
0	25,5	19,2	26,4	21,7
0,5	15,2	10,3	17,7	12,1
1,0	12,3	8,5	16,5	10,3
1,5	12,2	6,4	15,6	9,2
2,5	11,5	5,5	15,2	8,5

60 Ejemplo 14

Como sugiere la ecuación de Laplace, reducir la tensión superficial es útil para reducir la presión capilar y, por tanto, mejorar la cinética de deshidratación. Por lo tanto, el saber convencional es añadir tensioactivos a una suspensión espesa de alimentación antes de entrar a un filtro. Sin embargo, el grueso del agua presente en la corriente de alimentación se retira fácilmente al inicio de un proceso de filtración. Por lo tanto, puede afirmarse que muchos de los tensioactivos añadidos a la corriente de alimentación se desperdician y no contribuyen a reducir la humedad de torta final. Puede ser un procedimiento más eficaz de uso de un tensioactivo añadirlo cuando más se necesita, concretamen-

65

ES 2 335 472 T3

te, durante el tiempo de ciclo de secado. Parte del agua atrapada en los capilares más finos se retira durante el tiempo de ciclo de secado. Por lo tanto, se realizaron una serie de experimentos en los que se pulverizaron diferentes reactivos reductores de la tensión superficial sobre torta de filtración durante el tiempo de ciclo de secado.

5 La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos pulverizando aproximadamente 1 kg/t de butanol, etanol y gasoil al inicio de 2 min de tiempo de ciclo de secado. Las tensiones superficiales del n-butanol son de 20,6 y 22,77 mN/m, respectivamente, a 20°C. La tensión superficial del gasoil debería ser también baja, como la de la mayoría de los otros líquidos hidrocarbonados. Por lo tanto, pulverizar estos reactivos debería reducir la tensión superficial del agua que queda en la torta de filtración y ayudar a reducir la humedad. Se realizaron los experimentos de filtración en una muestra de carbón de 0,6 mm x 0 de Middle Fork, Va., a 1,143 cm de grosor de torta. Se realizaron dos conjuntos de ensayos usando monooleato de sorbitán y TDDP como adyuvantes de deshidratación. Cuando se usó el primero, se pulverizó butanol sobre la torta, mientras que se pulverizaron etanol y gasoil cuando se usó el último. Como se muestra, la técnica de pulverización redujo además sustancialmente la humedad de torta.

15 TABLA 14

Efectos de pulverizar diferentes reactivos sobre torta de filtración cuando se usa monooleato de sorbitán y TDDP como adyuvantes de deshidratación

20 Dosificación de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)					
	Monooleato de sorbitán		Dihidrogenofosfato de tridecilo (TDDP)			
	Sin pulv.	Pulv. butanol	Sin pulv.	Pulv. gasoil	Pulv. etanol	Pulv. butanol
25 0	23,1	18,1	22,3	20,7	20,1	17,4
0,5	13,8	8,3	12,4	11,9	11,4	7,3
30 1,0	12,2	7,1	11,8	10,0	9,5	6,2
1,5	10,1	6,1	10,3	8,5	8,1	5,2
2,5	9,7	5,6	10,0	7,7	6,9	4,8

35 Ejemplo 15

En este ejemplo, se combinaron los procedimientos de aplicación de vibración y pulverización de reactivos reductores de la tensión superficial, como se dan a conocer en los ejemplos 13 y 14, respectivamente, para poder obtener humedades de torta bajas a grandes grosores de torta. Se realizaron los ensayos usando un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro con su altura elevada a 15,24 cm de modo que pudieran filtrarse 300 ml de suspensión espesa de carbón a 18% de sólidos en cada ensayo. Esto permitió aumentar el grosor de torta a 3,048 cm. Las muestras de carbón usadas en estos experimentos eran un producto de densidad media de Massey Coal Company, que se trituraron y molieron en húmedo en un molino de bolas para obtener una fracción de 0,6 mm x 0. Se sometió a flotación el carbón fino usando 0,5 kg/t de queroseno y 110,2 g/t de MIBC para obtener una alimentación a los experimentos de filtración. Se realizaron los ensayos a cantidades variables de TDDP y con 5 minutos de tiempo de ciclo de secado. Puede observarse que el uso combinado de i) tensioactivo de EHL bajo en gasoil, ii) pulverización con butanol y iii) vibración mecánica, conseguía muy bajas humedades en una torta industrial de 3,048 cm de grosor.

50 TABLA 15

Efectos de usar pulverización de reactivo, vibración y una combinación de los mismos a un grosor de torta de 3,048 cm usando TDDP

55 Dosificación de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)			
	Nada	Pulverización	Vibración	Pulverización y vibración
60 0	25,6	22,4	22,2	20,0
0,5	18,2	14,3	14,5	12,3
1,0	15,8	12,0	12,7	10,1
65 1,5	14,9	11,0	10,8	8,8
2,5	14,7	10,8	10,6	8,1

ES 2 335 472 T3

Ejemplo 16

Se obtuvieron resultados sorprendentes cuando se usaron los tensioactivos de EHL bajo dados a conocer en la presente invención junto con electrolitos. Parece que el uso de electrolitos puede reducir sustancialmente la cantidad de tensioactivo necesario para conseguir un nivel dado de reducción de humedad. La Tabla 16 muestra los resultados de una serie de ensayos de filtración a vacío realizados usando TDDP en presencia de cloruro de aluminio, cloruro de cromo y nitrato de cobre. Antes de la filtración, se acondicionó cada muestra de carbón (producto de flotación de 0,2 mm x 0) con una cantidad conocida de electrolito durante 5 minutos. Se añadió entonces una cantidad conocida de TDDP disuelto en gasoil (en relación en volumen 1:2) y se acondicionó durante otros 2 minutos. Se vertió la suspensión espesa de carbón acondicionada en un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro para experimentos de filtración a 84,7 kPa de presión a vacío, 2 min de tiempo de ciclo de secado y grosor de torta de 1,016 cm. Se recibió la muestra de carbón de Massey Coal Company, Virginia Occidental.

Los resultados muestran que, en presencia de los electrolitos, la cantidad de TDDP necesaria se reducía sustancialmente. Por ejemplo, se requerían 1,5 kg/t de reactivo para conseguir un 16,0% de humedad de torta. En presencia de 11,02 g/t de cloruro de aluminio y cloruro de cromo, sin embargo, sólo se requerían 0,25 kg/t de TDDP para obtener humedades de torta similares (16,3 y 16,0%). En presencia de 55,1 g/t de nitrato de cobre, se obtuvo una humedad de torta de un 16,2% a 0,5 kg/t de TDDP. Por tanto, los electrolitos de cationes trivalentes parecen ser más eficaces que los de cationes divalentes. Es posible que los cationes introducidos con el electrolito coagulen las partículas de carbón, lo que a su vez da como resultado una reducción de la población de microporos en la torta de filtración.

TABLA 16

Efectos de usar electrolitos para la filtración de un carbón bituminoso (0,2 mm x 0)

Dosificación de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)			
	Nada	Al ³⁺ 11,0 g/t	Cr ³⁺ 11,0 g/t	Cu ²⁺ 55,1 g/t
0	28,1	23,2	23,0	23,4
0,125	22,5	18,2	17,6	18,4
0,25	20,6	16,3	16,0	17,2
0,5	19,3	15,4	15,2	16,2
1,0	17,2	14,2	14,7	15,4
1,5	16,0	13,6	14,2	15,3
2,5	14,6	13,5	13,8	14,8
pH	7,5	5,5-7,5	5,5-7,5	4,5-6,5

Ejemplo 17

El objetivo de este ejemplo es demostrar que la combinación de varios procedimientos diferentes dados a conocer en esta invención puede usarse para conseguir altos niveles de reducción de humedad a un grosor de torta de aproximadamente 2,54 cm. Se realizaron una serie de experimentos de filtración a vacío usando diferentes combinaciones de i) un tensioactivo de EHL bajo (monooleato de sorbitán) mezclado con un disolvente portador apropiado, ii) un electrolito (11,02 g/t de cloruro de aluminio), iii) pulverización de un reactivo reductor de la tensión superficial (1,0-1,5, kg/t de butanol) y/o iv) vibración mecánica. Se realizaron los ensayos en un producto de flotación (0,6 mm x 0) usando un embudo Buchner especialmente diseñado que puede manejar grandes volúmenes de suspensión espesa de carbón, como se describe en el ejemplo 15. La muestra de carbón era un producto de densidad media de la planta de preparación de carbón Middle Fork. Se trituró, molió y sometió a flotación usando 0,5 kg/t de queroseno y 110,2 g/t de MIBC. Los resultados, dados en la Tabla 17, muestran que puede conseguirse casi cualquier nivel de humedad de torta a un grosor de torta industrial combinando los diversos procedimientos dados a conocer en la presente invención. Por ejemplo, puede conseguirse un 14,2% de humedad de torta usando sólo 0,125 kg/t de monooleato de sorbitán, 11,02 g/t de cloruro de aluminio, 1,0 a 1,5 kg/t de butanol y vibración mecánica.

ES 2 335 472 T3

TABLA 17

Efectos de usar electrolito, pulverización de reactivo y vibración sobre la filtración de un carbón de Middle Fork (0,6 mm x 0) a un grosor de torta de 2,54 cm usando monooleato de sorbitán como adyuvante de deshidratación

Adición de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)			
	Nada ¹	² Al ³⁺	² Al ³⁺ y pulverización ³	² Al ³⁺ , pulverización ³ y vibración ⁴
0	25,2	22,8	21,0	18,7
0,125	20,1	18,0	16,7	14,2
0,25	18,7	15,2	13,6	11,7
0,5	16,2	14,3	12,5	10,2
1,0	15,3	13,6	11,7	9,5
1,5	14,7	13,2	10,6	8,2
2,5	13,8	13,0	10,3	7,4

¹ monooleato de sorbitán en gasoil (1:2); ² cloruro de aluminio (11,0 g/t); ³ butanol (1,0-1,5 g/t);
⁴ vibración mecánica.

Ejemplo 18

Se ha mostrado en el Ejemplo 7 que el uso de PMCH disuelto en un disolvente adecuado tal como gasoil da resultados superiores en comparación con el caso de usarlo directamente. Se mostrará que el uso de PMCH en aceites vegetales mejora adicionalmente su actuación. Para demostrar esto, se realizaron una serie de ensayos de filtración en un carbón bituminoso de Massey Coal Company, Virginia Occidental, usando un filtro de presión de 6,35 cm a 100 kPa de presión de aire. La muestra de carbón era un producto de flotación (5 mm x 0) obtenido directamente a partir de una planta operativa. Contení una considerable cantidad de arcilla y otros minerales formadores de ceniza que no se han retirado completamente. También, la muestra estaba oxidada en cierta medida. Se realizaron los ensayos a un grosor de torta de 1,27 cm y 2 min de tiempo de ciclo de secado usando: i) aceite de soja disuelto en gasoil a una relación en volumen 1:2, ii) PMCH disuelto en gasoil de la misma manera, y iii) PMCH disuelto en aceite de soja y gasoil. El peso molecular del PMCH usado en este ejemplo era de 2.900. Los resultados dados en la Tabla 18 muestran que el uso combinado (caso iii) exhibía un efecto sinérgico, porque los resultados son superiores a los del caso i o ii.

Como ya se ha discutido en la presente invención, el papel del PMCH es como agente hidrofobizante que puede reducir la presión capilar y facilitar el procedimiento de deshidratación. Es posible que los triacilglicerolos presentes en el aceite vegetal puedan actuar como agentes hidrofobizantes adicionales.

TABLA 18

Efectos de usar PMCH en un disolvente mixto de gasoil-aceite de soja para la filtración de un carbón bituminoso (0,5 mm x 0) a un grosor de torta de 1,27 cm

Adición de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)		
	Tipo de reactivo		
	Aceite de soja	Polimetilhidrosiloxano	Combinación
0	27,5	27,5	27,5
0,5	22,6	21,5	20,8
1,0	21,0	20,4	18,5
1,5	20,3	19,6	16,7
2,5	20,7	19,8	14,2

ES 2 335 472 T3

Ejemplo 19

Muchos de los ejemplos dados hasta ahora proporcionan evidencias de que los tensioactivos de EHL bajo funcionan bien sólo cuando las partículas a deshidratar son razonablemente hidrófobas. El uso de los tensioactivos de la manera descrita en la presente invención potencia adicionalmente la retirada espontánea del agua superficial. La hidrofobicidad de las partículas producidas por la flotación habitualmente no es suficientemente alta para la retirada espontánea del agua. Para demostrar claramente estos puntos, se realizaron una serie de ensayos de deshidratación con una muestra de sílice de 0,038 mm x 0. Se usó un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro para dos conjuntos de ensayos de filtración a vacío a 84,7 kPa y 2 min de tiempo de ciclo de secado y un grosor de torta de 1,143 cm. Los resultados se dan en la Tabla 19.

La primera serie de ensayos se realizó usando diversas cantidades de monooleato de sorbitán (Span 80) disuelto en gasoil. Se usaron estos reactivos en forma de una mezcla 1:2 en volumen. En ausencia de adyuvante de deshidratación, la humedad de la torta era de un 26,1% y el tiempo de formación de torta era de 158 s. A 1 kg/t de Span 80, se redujo la humedad a un 20,9% y se aumentó el tiempo de formación de torta a 179 s. La reducción de humedad no es tan buena como la obtenida en otros ejemplos con partículas hidrófobas. Probablemente, la relativamente pequeña reducción de humedad es debida a la reducción de la tensión superficial. La siguiente serie de ensayos se realizó en la muestra de sílice sometida a flotación usando 220,5 g/t de clorhidrato de dodecilamonio como colector a pH 9,5. La hidrofobización por el recubrimiento de colector redujo la humedad de torta de 26,1 a 18,9% y el tiempo de formación de torta de 158 s a 27 s. Cuando se añadió el tensioactivo de EHL bajo al producto de flotación, se redujo adicionalmente la humedad. A 1 kg/t de Span 80, se redujo la humedad de torta a un 8,4% y el tiempo de formación de torta a 18 s. La deshidratación mejorada causada por los tensioactivos de EHL bajo es debida lo más probablemente a la potenciación de la hidrofobicidad.

TABLA 19

Efectos de hidrofobizar una muestra de sílice (0,038 mm x 0) antes de usar monooleato de sorbitán como adyuvante de deshidratación

Dosificación de reactivo (kg/t)	Sin flotación			Con flotación		
	Contenido de humedad (%) en peso)	de	Tiempo de formación de torta (s)	Contenido de humedad (%) en peso)	de	Tiempo de formación de torta (s)
0	26,1		158	18,9		27
0,25	22,6		152	11,2		21
0,5	20,9		167	9,4		20
1,0	20,7		175	8,4		18
1,5	20,9		179	8,6		18

50 Ejemplo 20

En la industria de la arcilla de caolín, se deshidrata la arcilla fina usando filtros de tambor a vacío. Las humedades de torta están en el intervalo de 55 a 60%. Típicamente, parte de la torta de filtración se seca por pulverización con una llama de gas natural, de modo que pueda añadirse a la torta húmeda para obtener una suspensión espesa de 70 a 75% de sólidos. El secado por pulverización es costoso, pero es el único modo de producir suspensiones espesas de alta carga para envíos. En este ejemplo, se realizaron una serie de ensayos de filtración en una arcilla brasileña (al 80% más fina de 2 µm), usando el procedimiento dado a conocer en el ejemplo 19. Se sometió a flotación la muestra usando 771,6 g/t de clorhidrato de dodecilamonio y 132,3 g/t de MIBC. Se ajustó el pH a 9,3 usando cal. Se sometió el producto de flotación a ensayos de filtración a vacío usando un embudo Buchner de 6,35 cm de diámetro a 84,7 kPa, un grosor de torta de 0,914 cm y 3 min de tiempo de ciclo de secado. Como se muestra en la Tabla 20, la humedad de torta era de un 50,4% y el tiempo de formación de torta era de 39,4 min cuando no se usaba adyuvante de deshidratación. A 3,5 kg/t de monooleato de sorbitán (Span 80), se redujo el contenido de humedad a un 28,6% y se redujo el tiempo de formación de torta a 18,4 minutos. Estos resultados sugieren que los procedimientos de deshidratación dados a conocer en la presente invención pueden poder eliminar el uso de secadores por pulverización en la industria de la arcilla. Con una optimización adicional del procedimiento, puede reducirse el consumo de reactivo a significativamente menos que el usado en el presente ejemplo.

ES 2 335 472 T3

TABLA 20

Efecto de hidrofobizar una muestra de arcilla de caolín brasileña antes de usar monooleato de sorbitán como adyuvante de deshidratación

5

10

15

20

Dosificación de reactivo (kg/t)	Contenido de humedad (% en peso)	Tiempo de formación de torta (min)
0	50,4	39,5
0,5	46,2	34,2
1,0	39,1	26,3
1,5	33,9	20,2
2,5	30,2	19,2
3,5	28,6	18,4

Referencias citadas

25

Documentos de patente de EE.UU.

30

35

40

45

50

55

60

65

5.346.630 9/1994 Kenney

4.447.344 5/1984 Roe

4.410.431 10/1983 Roe

4.447.344 8/1984 Roe

4.410.431 10/1983 Roe

5.256.169 10/1993 Roe

2.864.765 12/1958 Stoneman *et al.*

4.156.649 5/1979 Quinn *et al.*

4.191.655 3/1980 Quinn *et al.*

5.048.199 9/1991 Cole

4.039.466 8/1977 Matsuda *et al.*

5.125.669 6/1993 Koester *et al.*

5.167.831 12/1992 Dianas

5.011.612 4/1991 Keeney

4.206.063 6/1980 Wang *et al.*

4.207.186 6/1980 Wang *et al.*

4.210.531 7/1980 Wang *et al.*

5.405.554 4/1995 Neff *et al.*

5.379.902 1/1995 Wen *et al.*

4.969.928 11/1990 Wen *et al.*

ES 2 335 472 T3

4.770.766 9/1998 Keller Jr. *et al.*

5.458.786 10/1995 Yoon *et al.*

5 5.587.786 10/1995 Yoon *et al.*

5.670.056 9/1997 Yoon *et al.*

10 Otras publicaciones

Brooks y Bethel, "Zeta Potential, Contact Angle and the Use of Amines in the Chemical Dewatering of Fine-Floated Coal", *Powder Technology*, vol. 40, pág. 207-214, 1984.

15 **Groppo, J.G. y Parekh, B.K.**, "Surface Chemical Control of Ultra-Fine Coal to Improve Dewatering", *Coal Preparation*, vol. 17, pág. 103-116, 1996.

Meenan, G.F., "Fine Coal Dewatering Equipment", *Proceedings of the Industrial Practice of Fine Coal Processing*, R.R. Klimpel y P.T. Luckie, eds., Society of Mining Engineers, Inc., pág. 223-229, 1988.

20 **Singh, B.P.**, "The Influence of Surface Phenomena on the Dewatering of Fine Clean Coal", *Filtration and Separation*, pág. 159-163, marzo de 1977.

25 **Smith, R.W.**, "Coadsorption of Dodecylamine Ion and Molecule on Quartz", *Transactions of American Institute of Mining Engineers*, vol. 266, pág. 427-433, 1963.

Yoon y Ravishankar, "Long-Range Hydrophobic Forces between Mica Surfaces in Dodecylammonium Chloride Solutions in the Presence of Dodecanol", *J. Colloid and Interface Science*, vol. 179, pág. 391-402, 1996.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para deshidratar una suspensión espesa de material particulado fino que es menor de 2 mm de diámetro, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- 10 i) volver moderadamente hidrófobo el material particulado fino de modo que su ángulo de contacto con agua aumente a un valor considerablemente menor de 90° usando tensioactivos y colectores apropiados en una etapa de hidrofobización inicial,
- 15 ii) añadir un tensioactivo no iónico de índice de equilibrio hidrófilo-lipófilo (EHL) menor de 15 y disuelto en un disolvente o mezcla de disolventes apropiados,
- 20 iii) agitar la suspensión espesa para permitir que las moléculas tensioactivas se adsorban sobre la superficie del material moderadamente hidrófobo de modo que se potencie su hidrofobicidad y aumente el ángulo de contacto a cerca de o más de 90°, y entonces
- 25 iv) someter la suspensión acondicionada que contiene el material particulado, cuyo ángulo de contacto con agua se ha aumentado, a un procedimiento mecánico de deshidratación.
- 30 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material particulado fino a deshidratar es un material cuya superficie se ha hecho menos hidrófoba debido al envejecimiento o la oxidación superficial.
- 35 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material particulado fino incluye minerales, carbón, plástico, metales, polvos metálicos, cenizas volantes y materiales biológicos.
- 40 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho procedimiento mecánico de deshidratación adecuado incluye filtración a vacío, filtración a presión, filtración por centrifugación y centrifugación.
- 45 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tensioactivo no iónico se selecciona de ácidos grasos, ésteres grasos, ésteres fosfato, polímeros hidrófobos, éteres, derivados de glicol, derivados de sarcosina, tensioactivos y polímeros basados en silicio, derivados de sorbitán, ésteres y derivados de sacarosa y glucosa, derivados basados en lanolina, ésteres de glicerol, ésteres grasos etoxilados, aminas y amidas etoxiladas, alcoholes lineales etoxilados, triglicéridos etoxilados, aceites vegetales etoxilados y ácidos grasos etoxilados.
- 50 6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el tensioactivo no iónico se combina con un aceite vegetal, de pescado o animal que contiene triacilgliceroles para obtener una mejora sinérgica de la deshidratación del material particulado fino.
- 55 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichos disolventes apropiados incluyen aceites hidrocarbonados ligeros y alcoholes de cadena corta.
- 60 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichos tensioactivos apropiados son tensioactivos de EHL alto cuyas cabezas polares pueden interactuar con la superficie de los materiales particulados.
- 65 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichos colectores son tioles para minerales de sulfuro y metales.
- 70 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichos colectores son aceites hidrocarbonados y el material particulado es carbón u otra sustancia naturalmente hidrófoba.
- 75 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade un electrolito o mezcla de electrolitos seleccionados de sales de cationes y aniones monovalentes, divalentes y trivalentes después de la etapa de hidrofobización inicial (i) y antes de la etapa (ii).
- 80 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dichos electrolitos son las sales de iones de aluminio.
- 85 13. El procedimiento de la reivindicación 11 ó 12, en el que los reactivos usados en la etapa (i) y la etapa (ii) y dicho electrolito o mezcla de electrolitos pueden añadirse en una sola etapa.
- 90 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el procedimiento mecánico de deshidratación adecuado es un proceso de filtración en el que la torta de filtración se somete a un medio vibrador apropiado, de modo que se consigue un grado mayor de reducción de humedad a un grosor de torta dado.
- 95 15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el medio vibrador adecuado incluye medios ultrasónicos, mecánicos y acústicos.

ES 2 335 472 T3

16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el procedimiento mecánico de deshidratación adecuado es un proceso de filtración en el que se añade un reactivo reductor de la tensión superficial adecuado a la torta de filtración en forma de una niebla fina o pulverización, de modo que se consigue un alto grado de reducción de humedad a un grosor de torta dado.

5

17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el agente reductor de la tensión superficial adecuado se selecciona de alcoholes de cadena corta, aceites hidrocarbonados ligeros y tensioactivos.

18. Un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el procedimiento mecánico de deshidratación adecuado es un proceso de filtración en el que se añade un agente reductor de la tensión superficial adecuado a la torta de filtración en forma de una niebla fina o pulverización, y al mismo tiempo, se somete la torta de filtración a un medio vibrador apropiado, de modo que se consigue una reducción sustancial de humedad a altos grosores de torta usando cantidades mínimas de reactivos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65