

223370

223370

P.- 13.619.

Nº. 30569
Case C-5131 Neukom



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 20 North Wacker Drive, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE OBTENER PRODUCTOS
DE ALMIDON MODIFICADO "

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para recuperar cloruro potásico de mineral de silvinita y más particularmente a un procedimiento mejorado



para el beneficio del mineral de silvinita por flotación espumosa.

Los procedimientos para la flotación de silvita desde mineral de silvinita comprenden generalmente preparar una solución acuosa saturada con respecto a cloruro potásico y cloruro sódico, cuya solución se denomina comúnmente salmuera, mezcla mineral de silvinita triturado con esta salmuera para formar una pulpa o papilla, tratar la pulpa con un reactivo de flotación amínico, preferiblemente una amina que comprenda un grupo hidrocarburo de cadena recta de por lo menos 7 átomos de carbono y someter luego la pulpa a flotación espumosa de acuerdo con métodos bien establecidos en un aparato de flotación usual. En tales procedimientos, un elemento importante del coste es el precio de los reactivos amínicos de flotación y es deseable emplear procedimientos que requieran una cantidad mínima de tales reactivos.

Los materiales no potásicos relativamente finos presentes en el mineral de silvinita forman fácilmente lodos en mezclas acuosas y se denominan comúnmente lodos o con más exactitud arcillas productoras de lodos. Estas arcillas productoras de lodos, que se creen que son del tipo de la montmorillonita, tienen la característica indeseable de adsorber fácilmente los reactivos de flotación amínicos a costa de las partículas de silvita, aumentando así la cantidad de reactivos requerida para una flotación eficaz de los valores potásicos.



Un objeto de este invento es crear un procedimiento para la flotación espumosa de mineral de silvinita por el cual se evita la adsorción del reactivo de flotación por las impurezas arcillosas.

5 Otro objeto del presente invento es crear un procedimiento para flocular arcillas productoras de lodos presentes en papillas acuosas de mineral de silvinita.

7
10 Otro objeto del presente invento es crear un procedimiento por el cual las arcillas productoras de lodos en mineral de silvinita se hacen inactivas durante la flotación espumosa de dicho mineral.

15 Otro objeto del presente invento es crear un procedimiento para el beneficio del mineral de silvinita en el cual las arcillas productoras de lodos son floculadas e inactivadas con respecto a sus características de adsorción del reactivo de flotación.

20 Otros objetos serán evidentes al comprender mejor el invento según exponemos a continuación con todo detalle.

25 De acuerdo con este invento, una pulpa, que comprende una papilla de mineral de silvinita triturado en una solución acuosa saturada con respecto a dicho mineral, se trata con un nuevo reactivo de floculación de las arcillas productoras de lodos. La pulpa, tratada que contiene el reactivo de floculación, se acondiciona luego con un reactivo usual de flotación y



5 se somete a flotación espumosa de acuerdo con métodos bien conocidos para recuperar desde ella los valores de cloruro potásico. Un método conveniente para llevar a cabo el presente invento es retirar las arcillas productoras de lodos floculadas desde la pulpa de flotación junto con los estériles en una máquina de flotación usual. Los reactivos floculadores de este invento hacen que las arcillas productoras de lodos se floculeen y sean retiradas en los estériles durante el proceso de flotación espumosa. Los estériles contienen en esencia todas las arcillas productoras de lodos que adsorben la amina. Alternativamente, los lodos floculados pueden separarse de la papilla por medios físicos antes de la flotación espumosa de la papilla, por ejemplo, por filtración o hidroclasificación.

10

15

De acuerdo con el presente invento, se muele primero mineral de silvinita a unas 4 y unas + 30 mallas de tamaño y preferiblemente a unas 20 mallas de tamaño (mallas por 2,5 cm.). Puede emplearse si se desea un tamaño de mallas más basto para beneficiar el mineral en mesas o por otros medios de beneficio de mineral relativamente grueso. Se prepara una pulpa mezclando el mineral molido y clasificado con una solución acuosa saturada con respecto a dicho mineral. La densidad de la pulpa puede variar de acuerdo con el tipo de procedimiento empleado. En genral, sin embargo, una pulpa entre aproximadamente 40% y aproximadamente 65%

20

25



de sólidos no disueltos referidos al peso total de la pulpa puede emplearse adecuadamente en el presente procedimiento. La pulpa se trata, con el fin de flocular arcillas productoras de lodos, añadiendo a la pulpa una solución de salmuera acuosa saturada con respecto al mineral de silvinita y que contiene entre aproximadamente 1% y aproximadamente 5% en peso de un compuesto de dialcoholaminoalcoxi-almidón en el cual el grupo alcoxi contiene por lo menos dos átomos de carbono. Se emplea una solución acuosa de almidón suficientemente modificado para dar por lo menos como 0,75 kgrs. de compuesto de dialcoholaminoalcoxi por dos toneladas de mineral de silvinita tratado. Usualmente es suficiente entre aproximadamente 0.75 y aproximadamente 2 kgrs. del compuesto de almidón modificado por dos toneladas de mineral, pero pueden usarse cantidades mayores. Se emplea preferiblemente entre aproximadamente 1 kgrs. y aproximadamente 1,25 kgrs. de compuesto de almidón modificado por tonelada de mineral, y-a que produce las mejores recuperaciones de silvita con el mínimo coste de los reactivos.

Los compuestos de dialcoholaminoalcoxi-almidón de este invento son compuestos de almidón modificado soluble en agua que contienen entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente tres grupos dialcoholaminoalcoxi por unidad de glucosa anhidra en la molécula de almidón. El grupo alcoxi debe contener por lo menos



dos átomos de carbono y es con preferencia un grupo alcohilo inferior, es decir, un grupo alcohilo que contiene menos de unos 8 átomos de carbono. Análogamente, los grupos alcohilos restantes son preferiblemente grupos alcohilo inferiores, es decir, grupos alcohilo que contienen menos de unos 8 átomos de carbono. Los compuestos específicos de dialcoholaminoalcoxi-almidón que pueden utilizarse en este invento incluyen dimetilaminoetoxi-, dietilaminoetoxi-, dipropilaminoetoxi-, dibutilaminoetoxi-, diamilaminoetoxi-, dihexilaminoetoxi-, dietilheptilaminoetoxi-, metiltilaminoetoxi-, metilheptilaminoetoxi-almidón y similares. Los derivados adicionales de almidón quenson útiles incluyen dimetilaminopropoxi-, dietilaminopropoxi-, diheptilaminopropoxi-, metiletilaminopropoxi-, metilinobutilaminopropoxi-, metilheptilaminopropoxi-almidón y similares.

Los compuestos de dialcoholaminoalcoxi-almidón de este invento, pueden prepararse haciendo reaccionar un almidón que puede ser almidón de trigo, fécula de maíz, fécula de patata, fécula de tapioca, etc. en una solución alcalina acuosa con el deseado haluro de dialcoholaminoalcohilo, usualmente el cloruro o el bromuro. En lugar de las aminas libres, pueden usarse para la reacción sus sales ácidas de adición que son más estables y más fáciles de manejar. Por ejemplo, en lugar de un haluro de dialcoholaminoalcohilo puede utilizarse el correspondiente hidrocioruro de dialcoholami-



noalcoholhaluro. El haluro de dialcoholaminoalcoholo o su sal utilizados, deben corresponder, por supuesto, al derivado particular de dialcoholaminoalcoxi-almidón que se desee. La reacción se lleva a cabo en forma de papilla, añadiéndose el haluro de dialcoholaminoalcoholo o su sal ácida de adición a una papilla de almidón alcalino. La reacción tiene lugar a temperatura ambiente pero es favorecida por calor. La reacción avanza de modo fácil a temperaturas inferiores a unos 60°C. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene por debajo de la temperatura de gelatinización del almidón y el producto de reacción se recupera por filtración. El producto de reacción da una solución estable y clara en agua y se distingue fácilmente de los almidones no modificados que producen geles en condiciones comparables.

Cuando se deseen productos de mayor grado de modificación, la reacción entre el haluro de dialcoholaminoalcoholo o su sal ácida de adición y el almidón se lleva a cabo preferiblemente en la forma seca rociando el reactivo de haluro de dialcoholaminoalcoholo sobre el almidón seco y calentando la mezcla mientras se la agita. El presente invento da un método conveniente para preparar derivados de almidón catiónicos solubles en agua que son particularmente útiles en la separación de silvita desde minerales de silvinita por flotación espumosa utilizando los bien conocidos reac-

223370

21



tivos amínicos de flotación.

Después de la adición del reactivo flo-
culador de los lodos, la pulpa se acondiciona, es decir,
se agita a gran densidad de sólidos para favorecer el
5 contacto entre el compuesto de almidón modificado y las
arcillas productoras de lodos y luego la pulpa con o sin
la adición de ulteriores cantidades de salmuera se tra-
ta con un reactivo de flotación espumosa, por ejemplo una
amina, tal como octadecilamina, octadecenilamina, o una
10 mezcla de ellas y se somete a procedimientos usuales de
flotación espumosa. Usualmente la pulpa acondicionada
se diluye con salmuera adicional a un contenido de sólidos
no disueltos de 25% aproximadamente antes de la flo-
tación espumosa. En esencia todas las arcillas produc-
15 toras de lodos originalmente presentes en el mineral se
encuentran en los estériles producidos durante el proce-
so.

Los ejemplos siguientes ilustran méto-
dos para preparar los compuestos de dialcoholaminoalcoxi-
20 almidón de este invento y métodos para utilizar estos
compuestos para floccular arcillas productoras de lodos
en un proceso de flotación espumosa para beneficiar mi-
neral de silvinita. Todas las partes y porcentajes son
en peso en menos que se diga otra cosa.

25 Ejemplo I.

Almidón de trigo en una cantidad de unas
180 partes se llevó a la forma de papilla en unas 500



partes de agua y a la papilla de almidón, con agitación, se añadieron unas 20 partes de solución acuosa 5N de hidróxido potásico. A la papilla de almidón alcalina se le añadieron unas 14,3 partes del hidrocloreto de cloruro de dimetilaminoetilo disueltas en unas 50 partes de agua. Aproximadamente 30 partes de solución acuosa 5N de hidróxido potásico se añadieron luego a gotas a la mezcla y se continuó la agitación durante una hora aproximadamente. Durante este periodo la temperatura subió a unos 50 a 60°C. El derivado de almidón se separó luego de la mezcla de reacción, por filtración, se lavó con 3 porciones de 75 partes de agua, y se secó a unos 50°C. El producto que era dimetilaminoetoxi-almidón, tenía un contenido de nitrógeno de aproximadamente 0,32% y contenía aproximadamente 0,03 grupos de dimetilaminoetoxi por unidad de glucosa anhidra del almidón. Una pasta que comprendía como 5% de este almidón modificado y como 95% de agua dió una solución clara y estable en comparación con un almidón no modificado que dió un gel en las mismas condiciones.

Ejemplo II.

Almidón de trigo en una cantidad de unas 180 partes se puso en suspensión en unas 50 partes de alcohol isopropílico y se añadieron unas 44 partes de solución 5N de hidróxido potásico. A la mezcla alcalina, lentamente y con agitación, se añadieron unas 44



partes de solución 5N de hidróxido pótásico. A la mezcla alcalina, lentamente y con agitación, se añadieron unas 44 partes de hidrocianuro de cloruro de dietilaminoetilo disueltas en unas 100 partes de solución acuosa al 50% de alcohol isopropílico. La mezcla de reacción se calentó en un baño maría durante dos horas a unos 50°C y luego se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado (36%). La mezcla de reacción se filtró y la torta de filtro se volvió a suspender en unas 200 partes de una solución acuosa al 50% de isopropanol, se volvió a filtrar y la torta de filtro se secó a unos 50°C. El producto que era, dietilaminoetoxi-almidón, contenía 0,57% de nitrógeno y aproximadamente 0,06 grupos dietilaminoetoxi por unidad de glucosa anhidra de almidón. Una pasta acuosa al 5% del producto era estable y no hubo formación de gel.

Ejemplo III.

Se separó un material de alimentación triturado mineral de silvinita según se recibió de la mina a un tamaño de unas menos 20 mallas. Se preparó una pulpa mezclando unas 700 partes del mineral triturado que contenía como 15% de K_2O como 1% de arcillas productoras de lodos, siendo el resto $NaCl$, con unas 400 partes de una salmuera, es decir, una solución acuosa saturada con respecto a dicho mineral. Se hizo una papilla con el mineral en la salmuera durante unos 2 minutos con agitación y se añadieron unos 15 c.c. de una

223370



5 solución al 2% de dimetilaminoetoxi-almidón. La papilla se agitó durante otros dos minutos y luego se añadió también el reactivo amínico de flotación espumosa como 1,7 c.c. de una solución acuosa al 5% de una mezcla al 50/50 de octadecilamina y octadecenilamina en forma de sus acetatos. Se continuó la agitación durante otros dos minutos después de lo cual la papilla se diluyó con más solución de salmuera hasta contenía un contenido de sólidos no disueltos de aproximadamente 10 25% y se cargó en una celda de flotación. El proceso de flotación se condujo en la forma usual. La temperatura de la pulpa durante la operación fué de unos 18°C. El concentrado obtenido resultó contener aproximadamente 15 58,3% de K_2O y los estériles aproximadamente 0,6% de K_2O con una recuperación de K_2O de aproximadamente 98,2%.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 12 de Agosto de 1954, bajo el número 449.509, se acoge a los beneficios por el artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -



Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención, en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- El procedimiento de preparar un dialcohilaminoalcoxi-almidón, que comprende hacer reaccionar almidón con un haluro de dialcohilaminoalcoholo en un medio acuoso.

10 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual el haluro de dialcohilaminoalcoholo es un haluro de dialcohilaminoetoxi.

15 3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 y 2, en el cual el haluro de dialcohilaminoetoxi es cloruro de dimetilaminoetoxi o el haluro de dialcohilaminoalcoholo es cloruro de dietilaminoetoxi.

20 4º.- Un procedimiento de separar silvita a partir de mineral de silvinita que contiene arcillas productoras de lodos, que comprende prepara una papilla que contiene mineral de silvinita triturado y una solución acuosa saturada con respecto a dicho mineral, tratar dicha papilla con un compuesto de dialcohilaminoalcoxi-almidón en el cual el grupo alcoxi contiene por lo menos dos átomos de carbono, flocular dichas arcillas
25 que producen lodos, y someter la papilla tratada a flo-



tación espumosa.

5 5^a.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 4, en el cual el compuesto de dialcohilaminoalcoxi-almidón se utiliza en una cantidad entre aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,57 Kgl. por tonelada de mineral tratado.

10 6^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 4 ó 5, en el cual el compuesto de almidón es dimetilaminoetoxi-almidón ó dietilaminoetoxi-almidón.

7^a.- Un procedimiento de obtener productos de almidón modificado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y, para los fines que se han especificado.

15 La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 21 DIC 1955.

P. A.
Alfonso de Elizaburu
Por Poder