

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091044** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2020.07.16(51) Int. Cl. *B03D 1/01* (2006.01)
C07C 213/08 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2018.01.16(54) **ЭСТЕРКВАТЫ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ НЕСУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД И СПОСОБ**

(86) PCT/EP2018/050914

(72) Изобретатель:

(87) WO 2019/141343 2019.07.25

Ардт Маттиас, Педайн Клаус-

(71) Заявитель:

Ульрих, Мюллер Пиа, Сольдуга

КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(СН)

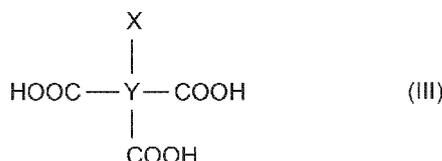
Рамирес Хемма, Шунк Ив, Кохан

Йозеф (DE)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение касается эстеркватов, которые можно получить реакцией ди- или триалканоламинов со смесью жирных кислот и поликарбоновых кислот и кватернизацией полученных таким образом сложных эфиров алкилирующим агентом, где указанные ди- или триалканоламины имеют формулу (I), в которой R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой гидроксилалкильные радикалы, содержащие 1-20 атомов углерода, гидроксилалкенильные радикалы, содержащие 2-20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 1-20 моль этиленоксида с гидроксипропановой группой, и R³ представляет собой атом водорода, алкильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, алкенильную группу, содержащую 2-20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, гидроксилалкильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, гидроксилалкенильную группу, содержащую 2-20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 1-20 моль этиленоксида с гидроксипропановой группой; жирные кислоты имеют формулу (II), в которой R⁴ представляет собой алифатическую, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую 5-29 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи; и поликарбоновые кислоты имеют формулу (III), в которой Y представляет собой атом углерода или насыщенную или ненасыщенную алифатическую углеводородную группу, содержащую 2-5 атомов углерода, которая необязательно содержит одну или больше гидроксильных групп, и X представляет собой атом водорода или гидроксильную или карбоксильную кислотную группу. Настоящее изобретение касается также применения указанных эстеркватов в качестве собирателей при флотации несulfидных минералов.



A1

202091044

202091044

A1

ЭСТЕРКВАТЫ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ НЕСУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД, И СПОСОБ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение касается новых эстеркватов, получаемых реакцией ди- или триалканоламинов с жирными кислотами и поликарбоновыми кислотами и кватернизацией полученных сложных эфиров, необязательно после алкоксилирования. Настоящее изобретение касается также способа пенной флотации несульфидных минералов и руд, и более конкретно – применения эстеркватов в качестве собирателей в способе проведения пенной флотации.

Уровень техники

Флотация представляет собой технологию разделения, широко применяющуюся в переработке минералов. С ее помощью осуществляют разделение сырых руд на ценный материал и пустую породу. Несульфидные материалы и руды в контексте настоящего изобретения включают, например, кальцит, апатит, флюорит, шеелит, барит, оксиды железа и другие оксиды металлов, примерами которых являются оксиды титана и циркония, а также определенные силикаты и алюмосиликаты.

При флотационной переработке, минерал или руду сначала подвергают сухому или, предпочтительно, влажному размалыванию и суспендируют в воде. Затем собиратель, часто вместе с пенообразователями и другими вспомогательными реагентами, такими как антиколлекторы или активаторы, добавляют в смесь руда/вода для отделения ценного материала от пустой породы. По прошествии определенного времени, необходимого реагенту для оказания своего действия (кондиционирование), в суспензию подают воздух и равномерно распределяют его в объеме камеры, генерируя пену на поверхности флотационной камеры.

Собиратель гидрофобизирует поверхность минералов, так чтобы они прикреплялись к поверхности пузырьков воздуха, когда пузырьки встречаются с частицами. Гидрофобизация минералов собирателями является селективной, так чтобы в случае прямой флотации различные ценные минералы всплывали к поверхности, а в случае обратной флотации у поверхности собирались частицы пустой породы. Пену, содержащую твердые частицы, удаляют из камеры. Целью флотации является максимальный выход в отделении пустой породы от ценного материала минералов и руд, при этом желательно также достичь высокого уровня обогащения ценного материала.

В случае флотации несульфидных минералов, как в случае обратной флотации кальцита, например, применяющиеся собиратели включают, в частности, анионные,

Неожиданно было обнаружено, что эстеркваты, полученные путем реакции ди- или триалканоламинов с жирными кислотами и поликарбоновыми кислотами и обычной кватернизацией полученных сложных эфиров – необязательно после алкоксилирования – представляют собой улучшенные собиратели для различных процессов флотации. Особенно в контексте обратной флотации кальцита, новые эстеркваты неожиданно показали даже более высокую эффективность, и кроме того они имеют очень хорошую биоразлагаемость, что особенно важно для производителей кальцита.

Сущность изобретения

Предметом настоящего изобретения, таким образом, являются эстеркваты, получаемые путем реакции ди- или триалканоламинов со смесью жирных кислот и поликарбоновых кислот и последующей кватернизации полученных сложных эфиров алкилирующим агентом, где указанные ди- или триалканоламины имеют формулу (I)



в которой

R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой гидроксиалкильные радикалы, содержащие 1 - 20 атомов углерода, гидроксиалкенильные радикалы, содержащие 2 - 20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 1 - 20, предпочтительно 2 - 5, моль этиленоксида с гидроксиэтильным радикалом, и

R^3 представляет собой атом водорода, алкильный радикал, содержащий 1 - 20 атомов углерода, алкенильный радикал, содержащий 2 - 20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, гидроксиалкильный радикал, содержащий 1 - 20 атомов углерода, радикал, содержащий 2 - 20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 1 - 20, предпочтительно 2 - 5, моль этиленоксида с гидроксиэтильным радикалом, и где

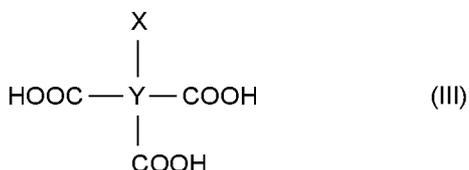
жирные кислоты имеют формулу (II),



в которой

R^4 представляет собой алифатический, линейный или разветвленный углеводородный радикал, содержащий 5 - 29 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи, и где

поликарбоновые кислоты имеют формулу (III)



в которой

Y представляет собой атом углерода или насыщенную или ненасыщенную алифатическую углеводородную группу, содержащую 2 - 5 атомов углерода и необязательно содержащую одну или больше гидроксильных групп, и

X представляет собой атом водорода, гидроксильную или карбоксильную кислотную группу.

Другим предметом настоящего изобретения является применение эстеркватов по настоящему изобретению в качестве собирателей во флотации несulfидных минералов или руд.

Другим предметом настоящего изобретения является способ флотации несulfидных минералов или руд, в котором эстеркват по настоящему изобретению добавляют в качестве собирателя.

Другим предметом настоящего изобретения является способ получения эстеркватов, в котором ди- или триалканоламины реагируют со смесью жирных кислот и поликарбоновых кислот, и полученные сложные эфиры необязательно алкоксилируют и затем кватернизируют известным образом.

В указанном способе флотации, руду сначала размалывают и затем смешивают с водой с получением суспензии. Собиратель по настоящему изобретению и, когда это необходимо, дополнительные реагенты добавляют в полученную смесь и продувают через нее воздух, вызывая формирование слоя пены, в которой плавают гидрофобные частицы минерала.

Неожиданно было обнаружено, что новые эстеркваты представляют собой исключительно эффективные собиратели для флотации несulfидных минералов и руд, особенно учитывая присутствие силикатов и/или солей магния в этих минералах или рудах. Собиратели по настоящему изобретению более эффективны по сравнению с обычными эстеркватами с монокарбоновыми и поликарбоновыми кислотами, и при этом имеют очень высокую степень биоразлагаемости. Данные продукты, в частности, показали свою прекрасную пригодность для отделения силикатных минералов от кальцита методом пенной флотации.

Этерификация смесью жирных кислот и поликарбоновых кислот дает новые этеркваты, имеющие формулу (1), которые неожиданно отличаются от продуктов, известных в предшествующем уровне техники, не только более высокой дружелюбностью к окружающей среде, но также и выдающимися высокими выходами флотации.

Радикалы R^1 и R^2 в ди- или триалканоламинах, имеющих формулу (I), независимо

друг от друга предпочтительно представляют собой гидроксиалкильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода, или гидроксиалкенильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 2 - 5 моль этиленоксида с гидроксиэтильным радикалом.

R^3 предпочтительно представляет собой алкильные радикалы, содержащие 1 - 20 атомов углерода, алкенильные радикалы, содержащие 2 - 20 атомов углерода, гидроксиалкильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода, или гидроксиалкенильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи.

Предпочтительными ди- или триалканоламинами, имеющими формулу (I), являются метилдиэтанолламин (МДА), диэтанолламин (ДЭА), диэтоксилированные олеиламины и триэтанолламин (ТЭА).

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяется триэтанолламин.

В жирных кислотах, имеющих формулу (II), R^4 предпочтительно представляет собой алифатический, линейный или разветвленный радикал, содержащий 7 - 21 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи.

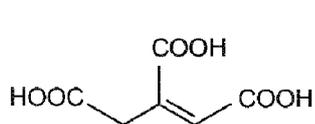
Предпочтительными жирными кислотами являются алифатические карбоновые кислоты, выбранные из группы, состоящей из каприловой кислоты, каприновой кислоты, лауриновой кислоты, ундециленовой кислоты, изотридекановой кислоты, миристиновой кислоты, миристиноолеиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, пальмитиноолеиновой кислоты, стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, олеиновой кислоты, петроселиновой кислоты, элаидиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, элеостеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, бегеновой кислоты, эруковой кислоты и цетолеиновой кислоты, а также их технические смеси. Эти карбоновые кислоты образуются, например, при расщеплении природных жиров и масел под давлением, при восстановлении альдегидов по методу оксосинтеза Ролена или при димеризации ненасыщенных жирных кислот. Перечисленные жирные кислоты, в случае если они ненасыщенные, могут применяться в своей гидрогенизированной или частично гидрогенизированной форме.

Также предпочтительны технические смеси жирных кислот, содержащие жирные кислоты с 12 - 18 атомами углерода, примерами которых являются жирные кислоты кокосового масла, пальмового масла, пальмоядрового масла или таллового жира.

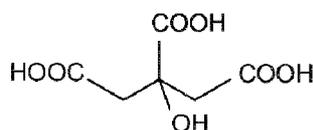
Поликарбоновые кислоты, имеющие формулу (III), содержат в качестве радикала Y насыщенную или ненасыщенную алифатическую углеводородную группу, содержащую 3

или 4 атома углерода, эта группа может также необязательно содержать одну или больше гидроксильных групп.

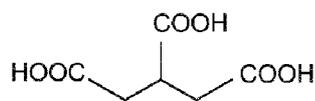
Предпочтительными поликарбоновыми кислотами являются пропан-1,2,3-трикарбоновая кислота, аконитовая кислота, изолимонная кислота и, в особенности, лимонная кислота.



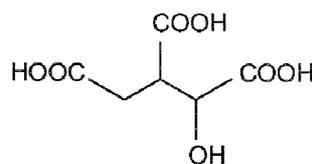
Аконитовая кислота



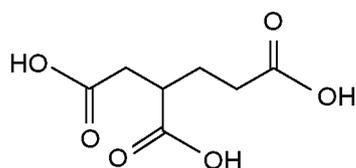
Лимонная кислота



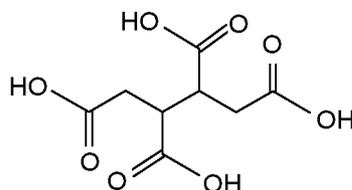
Пропан-1,2,3-трикарбоновая кислота



Изолимонная кислота



1,2,4-бутантрикарбоновая кислота



1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота

Жирные кислоты и поликарбоновые кислоты можно предпочтительно применять в мольном соотношении жирных кислот к поликарбоновым кислотам от 1:10 до 10:1. Было показано, что особенно предпочтительно мольное соотношение в диапазоне 1:1 - 8:1.

Ди- или триалканоламины с одной стороны, и кислоты – то есть, жирные кислоты и поликарбоновые кислоты в сумме – с другой стороны, можно предпочтительно применять в мольном соотношении ди- или триалканоламинов к кислотам от 1:0.25 до 1:3.0, более предпочтительно – в мольном соотношении от 1:0.6 до 1:1.5.

Этерификацию можно проводить обычным образом, как описано, например, в WO 91/01295. В одном предпочтительном варианте осуществления, реакцию проводят при температуре от 120°C до 220°C, и более предпочтительно – от 140°C до 200°C, и при давлении 0.01 – 1 бар. Можно применять катализатор для ускорения реакции этерификации. Подходящими катализаторами являются кислоты, предпочтительно гипофосфорная и фосфорная кислоты, и их соли с щелочными металлами, предпочтительно гипофосфит натрия, которые можно использовать в количествах 0.001 - 0.5 вес.%, и предпочтительно – в количествах от 0.005 до 0.15 вес.%, относительно исходных соединений.

Для этерификации можно использовать смеси жирных кислот и поликарбоновых кислот, или проводить этерификацию с этими двумя компонентами друг за другом.

Чтобы добиться особенно высокого качества цвета и стабильности цвета, было показано преимущество дополнительного применения боргидридов щелочных металлов и/или щелочно-земельных металлов, таких как, например, калий, магний, и в особенности боргидрида натрия. Эти соединения обычно используют в количествах от 50 до 1000 м.д., и в особенности от 100 до 500 м.д. – также относительно исходных соединений – как описано в заявке на патент DE-C1-44 09 322.

Обработка сложного эфира пероксидными соединениями или смесью пероксидных соединений и боранатов щелочных металлов перед кватернизацией также приводит к высокому качеству цвета и стабильности цвета. Пероксидные соединения включают, помимо перкарбонатов и перкарбонатов, предпочтительно пероксид водорода. Боранаты щелочных металлов включают боранат лития, калия и, предпочтительно, натрия. Предпочтительно, пероксидные соединения и боранаты щелочных металлов применяют в количествах от 0.005 до 0.1%, предпочтительно от 0.03 до 0.06%, относительно веса продуктов этерификации, как описано в DE 43 08 792.

Для получения полиалкилен-оксид-содержащих эстеркватов есть возможные альтернативные методики. Во-первых, можно применять этоксилированные алканамины. Их преимуществом является то, что распределение алкиленоксида в образующемся далее эстерквате относительно ОН-групп амина является примерно равным. Недостатком, однако, является то, что этерификация становится более сложной по стерическим причинам. Предпочтительной методикой поэтому является алкоксилирование сложного эфира перед кватернизацией. Этого можно добиться обычным способом, т.е. в присутствии основных катализаторов и при повышенных температурах. Охватываемые катализаторы включают, например, гидроксиды и алкоксиды щелочных металлов и щелочно-земельных металлов, предпочтительно гидроксид натрия, и более предпочтительно – метоксид натрия. Применяемое количество обычно составляет от 0.5% до 5%, и предпочтительно от 1% до 3% по весу относительно веса исходных соединений. Свободные гидроксильные группы алкилируются главным образом при использовании указанных катализаторов.

Однако в случаях, когда применяющиеся катализаторы представляют собой обожженные гидротальциты или гидротальциты, гидрофобизированные жирной кислотой, происходит также включение алкиленоксидов в сложноэфирные связи. Эта методика является предпочтительной, когда желательно получить распределение алкиленоксида, близкое к распределению, достигаемому при использовании алкоксилированных ди- или триалканаминов. Применяющимися алкиленоксидами могут быть этиленоксид и пропиленоксид, а также их смеси (статистическое или блок-распределение). Реакцию

обычно проводят при температурах в диапазоне от 100 до 180°C. Внедрение в среднем 1-10 моль алкиленоксида на моль сложного эфира повышает гидрофильность эстеркватов, улучшает растворимость и уменьшает реакционную способность в отношении анионных поверхностно-активных соединений.

Кватернизацию сложных эфиров можно проводить обычным способом. Хотя реакцию с алкилирующими агентами можно также проводить в отсутствие растворителей, рекомендуется применять по крайней мере небольшие количества воды или короткоцепочечных спиртов, предпочтительно изопропилового спирта, для получения концентратов, имеющих содержание твердой фракции по меньшей мере 40 вес.%, и предпочтительно – по меньшей мере 60 вес.%. В настоящем изобретении термин «короткоцепочечные спирты» означает длину углеродной цепочки C₁ - C₁₀.

Подходящие алкилирующие агенты включают алкилгалогениды, такие как, например, метилхлорид, диалкилсульфаты, такие как диметилсульфат или диэтилсульфат, или диалкилкарбонаты, такие как диметилкарбонат или диэтилкарбонат. Алкилирование предпочтительно представляет собой метилирование или этилирование, более предпочтительно – метилирование.

Сложные эфиры и алкилирующие агенты обычно применяют в мольных количествах, близких к стехиометрическим – из расчета на содержание азота в сложном эфире – от 1:0.50 до 1:1.05, предпочтительно от 1:0.90 до 1:0.98. Температура реакции обычно составляет от 40 до 110°C, более предпочтительно от 50 до 80°C. После реакции рекомендуется разложить непрореагировавший алкилирующий агент путем добавления, например, аммиака, алканоламина, аминокислоты или олигопептида, как описано, например, в DE-A1 40 26 184.

В некоторых случаях предпочтительной может быть модификация, адаптация или даже усиление свойств эстеркватов путем добавления определенных со-собирателей, таких как, например, катионные или амфотерные поверхностно-активные вещества.

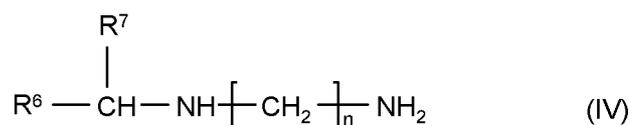
Катионные поверхностно-активные вещества, которые можно применять в качестве со-собирателей, могут быть выбраны, в частности, из следующих:

- первичные алифатические амины,
- алкилендиамины с альфа-разветвленными алкильными радикалами,
- гидроксиалкил-замещенные алкилендиамины,
- водорастворимые кислотнo-аддитивные соли этих аминов,
- четвертичные аммониевые соединения, в особенности
- кватернизованные N,N-диалкиламиноалкиламины.

Подходящие первичные алифатические амины представляют собой, в частности,

C₈-C₂₂ жирные амины, полученные из жирных кислот натуральных жиров и масел. Типичными примерами являются н-октиламин, н-дециламин, н-додециламин, н-тетрадециламин, н-гексадециламин, н-октадециламин, н-эйкозиламин, н-докозиламин, н-гексадецениламины и н-октадецениламин. Указанные амины могут применяться в качестве со-собирателей индивидуально, хотя обычно применяются смеси аминов с алкильными и/или алкенильными радикалами из жирнокислотных компонентов животных или растительных жиров и масел.

Подходящие алкил-замещенные алкилендиамины для применения в качестве со-собирателей имеют формулу (IV)



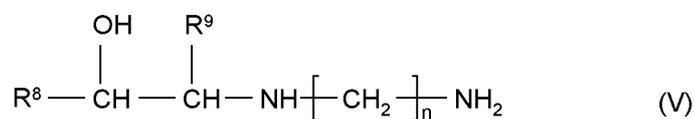
в которой

R⁶ и R⁷ представляют собой линейные или разветвленные алкильные или алкенильные радикалы, и в которой

n равно 2 - 4.

Получение таких соединений и их применение в флотации описано в DD 64275.

Подходящие гидроксиалкил-замещенные алкилендиамины для применения в качестве со-собирателей имеют формулу (V)



в которой

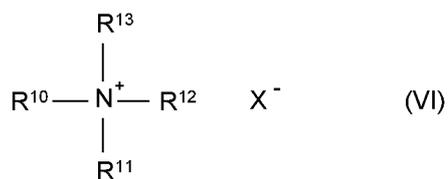
R⁸ и R⁹ представляют собой атом водорода и/или линейные алкильные радикалы, содержащие 1 - 18 атомов углерода, где сумма атомов углерода в R⁸ + R⁹ составляет от 9 до 18, и

n равно 2 - 4.

Получение соединений, имеющих формулу (V), и их применение в флотации описано в DE-B 2547987.

Упомянутые выше аминные соединения можно применять как таковые или в форме их водорастворимых солей. Соли в определенных случаях получают путем нейтрализации эквимольным, избыточным или недостаточным количеством кислоты. Подходящими кислотами являются, например, серная кислота, фосфорная кислота, уксусная кислота и муравьиная кислота.

Подходящие четвертичные аммониевые соединения для применения в качестве со-собирателей имеют формулу (VI)



в которой

R^{10} представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий 1 - 18 атомов углерода,

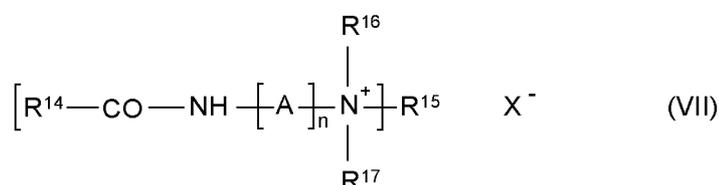
R^{11} представляет собой алкильный радикал, содержащий 1 - 18 атомов углерода, или бензильный радикал, и

R^{12} и R^{13} могут быть одинаковыми или разными, и каждый из них представляет собой алкильный радикал, содержащий 1 - 2 атомов углерода, и

X представляет собой галогенидный анион, предпочтительно хлоридный анион.

Предпочтительными четвертичными аммониевыми соединениями являются такие, в которых R^{10} представляет собой алкильный радикал, содержащий от 8 до 18 атомов углерода, и R^{11} , R^{12} и R^{13} одинаковые и представляют собой метильные или этильные группы, и X представляет собой хлорид-ион.

Особенно предпочтительные катионные со-собиратели представляют собой кватернизованные N,N-диалкиламиноалкиламидамы, предпочтительно имеющие формулу (VII)



в которой

$\text{R}^{14}-\text{CO}$ представляет собой алифатический, линейный или разветвленный ацильный радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода, предпочтительно содержащий 12 - 18 атомов углерода, и содержащий 0, 1, 2 или 3 двойные связи,

[A] представляет собой линейный или разветвленный алкиленовый радикал, содержащий 1 - 4, предпочтительно 2 или 3, атомов углерода,

R^{15} , R^{16} , и R^{17} могут быть одинаковыми или разными и представляют собой метильный или этильный радикал, и

X представляет собой галогенидный или алкилсульфатный, особенно метосульфатный, анион.

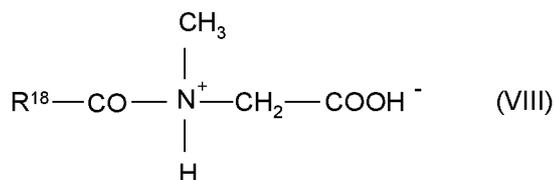
Предпочтительным является N,N-диметиламинопропиламид жирных кислот кокосового масла. Эти продукты можно получить известным образом, например переамидированием N,N-диметиламинопропана гидрированными кокоглицеридами и

последующей кватернизацией диметилсульфатом. Смесь собирателя и со-собирателя предпочтительно получают смешиванием сложных эфиров N,N-диалкилалкиламинов и последующей совместной кватернизацией.

Согласно настоящему изобретению, амфолитные поверхностно-активные вещества, которые можно применять в качестве со-собирателей, содержат по меньшей мере одну анионную и одну катионную группу в молекуле. Предпочтительно, анионными группами являются сульфо-группы или карбоксильные группы, а катионными группами являются аминогруппы, предпочтительно вторичные или третичные аминогруппы. Более конкретно, подходящие амфолитичные поверхностно-активные вещества выбраны из следующих:

- саркозиды,
- тауриды,
- N-замещенные аминопропионовые кислоты, и
- эфиры N-(1,2-дикарбоксиэтил)-N-алкилсульфоянтарной кислоты.

Подходящие саркозиды для применения в качестве со-собирателей имеют формулу (VIII)

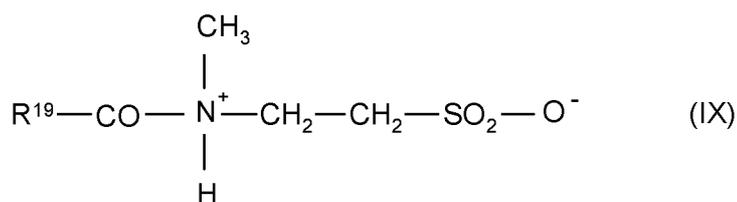


в которой

R^{18} представляет собой алкильный радикал, содержащий 7 - 21 атомов углерода, предпочтительно 11 - 17 атомов углерода.

Такие саркозиды являются известными соединениями, которые можно получить известными методами. Их применение в флотации описано в работе H. Schubert в "Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe (Dressing fester mineralischer Rohstoffe)", 2nd edition, Leipzig 1977, pp. 310-311, и в приведенных там ссылках.

Подходящие тауриды для применения в качестве со-собирателей имеют формулу (IX)



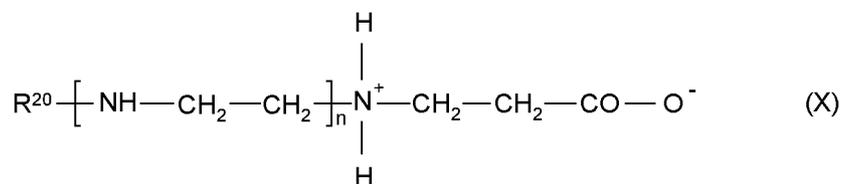
в которой

R^{19} представляет собой алкильный радикал, содержащий 7 - 21 атомов углерода,

предпочтительно 11 - 17 атомов углерода.

Такие тауриды являются известными соединениями, которые можно получить известными методами. Их применение в флотации описано в указанной выше работе Н. Schubert.

Предпочтительные N-замещенные аминопропионовые кислоты для применения в качестве со-собирателей имеют формулу (X)



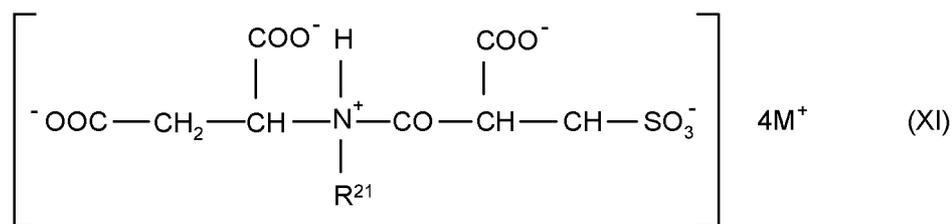
в которой

n равно 0 или числу от 1 до 4, и

R²⁰ представляет собой алкильный или ацильный радикал, содержащий 8 - 22 атомов углерода.

Указанные N-замещенные аминопропионовые кислоты также являются известными соединениями, полученными известными методами. Их применение в качестве собирателей в флотации описано в работе Н. Schubert, и в Int. J. Min. Proc. 9 (1982), страницы 353 - 384.

Эфиры N-(1,2-дикарбоксиэтил)-N-алкилсульфоянтарной кислоты, подходящие для применения согласно настоящему изобретению в качестве со-собирателей, имеют формулу (XI)



в которой

R²¹ представляет собой алкильный радикал, содержащий 8 - 22 атомов углерода, предпочтительно 12 - 18 атомов углерода, и

M представляет собой ион водорода, катион щелочного металла или ион аммония, предпочтительно ион натрия.

Указанные выше N-(1,2-дикарбоксиэтил)-N-алкилсульфоянтарные эфиры являются известными соединениями, которые можно получить известными способами. Также известно применение этих соединений в качестве собирателей при флотации, см. работу Н. Schubert.

Эстеркваты по настоящему изобретению и со-собиратели предпочтительно

используются в весовом соотношении от около 10:90 до около 90:10, предпочтительно от около 25:75 до около 75:25, и наиболее предпочтительно от около 40:60 до около 60:40.

Для получения экономически приемлемых результатов в флотации несulfидных минералов или руд, собиратели или смеси собирателей и со-собирателей необходимо применять в определенном минимальном количестве. Однако существует и максимальное количество собирателя / со-собирателя, которое не следует превышать, поскольку иначе произойдет избыточное образование пены и снизится селективность к ценным минералам.

Количества, в которых собиратели применяются по настоящему изобретению, определяются природой минералов или руд и зависят от изначального содержания ценных минералов. Соответственно, количества в каждом конкретном случае могут варьироваться в широких пределах. В целом, собиратели и смеси собиратель / со-собиратель по настоящему изобретению применяются в количествах от 50 до 2000 грамм на тонну, и предпочтительно в количествах от 100 до 1500 грамм на тонну неочищенной руды.

Типичными стадиями процесса флотации являются предварительное сухое или, предпочтительно, влажное размалывание минералов или руды, суспендирование полученного размолотого минерала или руды в воде в присутствии флотационных реагентов, и, предпочтительно, по прошествии некоторого времени контакта с флотационными реагентами – ввод воздуха в систему. Природа исходных материалов и реагентов для флотации более подробно проиллюстрирована ниже.

Минералы и руды, которые способны подвергаться флотационному обогащению, могут быть разделены на две группы – полярные и неполярные материалы. Поскольку неполярные минералы и руды трудно смочить, эти материалы классифицируют как гидрофобные. Примерами неполярных материалов являются графит, молибденит, алмаз, уголь и тальк, которые способны подвергаться флотационному обогащению в своем природном виде. В отличие от них, полярные минералы и руды имеют сильное ковалентное или ионное связывание на поверхности, которая вследствие быстрой гидратации покрывается многослойным покрытием молекул воды. Такими исходными материалами являются, например, кальцит, малахит, азурит, хризоколла, вульфенит, церуссит, витерит, магнезит, доломит, смитсонит, родохрозит, сидерит, магнетит, моназит, гематит, готит, хромит, пиролюзит, боракс, вольфрамит, колумбит, танталит, рутил, циркон, гемиморфит, берилл, слюда, биотит, кварц, полевой шпат, кианит и гранат. Флотация несulfидных и в то же время полярных минералов и руд представляет собой предпочтительный предмет настоящего изобретения.

Флотационным поведением индивидуальных составляющих минералов можно в определенной степени управлять через распределение размеров частиц в размолотом

материале. И наоборот – размер частиц может также влиять на выбор собирателя или смеси собиратель / со-собиратель. Говоря в целом, можно утверждать, что частицы с увеличенным размером нужно также гидрофобизировать в большей степени перед проведением флотации, и это достигается посредством большей нормы ввода. Общее правило такое, что руду необходимо измельчить до такой степени, чтобы индивидуальные мелкие частички состояли только из одного вида материала, а именно – либо из ценных минералов, либо из примесей. Идеальный размер частицы обычно определяют для каждого конкретного минерала. В рассматриваемом случае подходящим является размер частиц примерно от 5 до 500 мкм, хотя в некоторых случаях может оказаться более практичным выбрать более узкое распределение размеров частиц.

Например, богатые силикатами руды прекрасно подвергаются флотации с применением собирателей для флотации по настоящему изобретению, если менее 40 вес.% (весовых процентов), предпочтительно 30 вес.%, более предпочтительно менее 15 вес.% руды или минерала имеют размер частиц меньше примерно 250 мкм. Чтобы проводить флотацию оптимально, было показано, что фракция больше 125 мкм должна составлять менее 15 вес.%, предпочтительно – менее 10 вес.%, и наиболее предпочтительно – менее 5 вес.% минерала или руды. Нижний предел размера частиц определяется не только возможностями механически уменьшить размер, но также флотационными свойствами компонентов минерала. В целом, доля частиц, имеющих диаметр менее 50 мкм, должна составлять 30 вес.% или даже 40 вес.%. Однако по настоящему изобретению особенно предпочтительно, чтобы более 40 вес.% частиц имели размер менее 45 мкм.

При флотации могут применяться дополнительные реагенты, которые изменяют поверхностное натяжение или химию поверхности минералов или руды. При необходимости, помимо собирателей и со-собирателей, которые уже были обсуждены выше, применяются пенообразователи, регуляторы рН, активаторы и антиколлекторы.

В определенных случаях может быть необходимым, или по меньшей мере предпочтительным, в зависимости от применяемого метода флотации, применение пенообразователя. Добавление пенообразователя нужно, когда вспенивающие свойства собирателей или смесей собиратель/со-собиратель недостаточны для создания достаточно высокого слоя пены, который во время процедуры флотации остается стабильным в достаточной степени, чтобы собирать частицы минерала. Подходящими пенообразователями являются алифатические спирты, природные масла, гликоли и эфиры гликолей.

В определенных случаях может быть необходимым, или по меньшей мере

предпочтительным, в зависимости от применяемого метода флотации, применение антиколлектора. Добавление антиколлектора нужно, когда требуется подавить флотацию определенных минералов для получения хорошего выхода и содержания. Примерами применяющихся антиколлекторов являются природные полисахариды, такие как гуаровая камедь, крахмал и целлюлоза. Можно также применять квебрахо, таннин, декстрин и другие химические производные, в особенности производные крахмала, гуаровой камеди и молекулы целлюлозы, в которых гидроксильные группы могут быть заняты широким рядом анионных, катионных и неионных функциональных групп.

Для регулировки реологического поведения собирателей, при флотации по настоящему изобретению полезно добавлять растворитель в количестве от 5 вес.% до 50 вес.%, предпочтительно в количестве от 5 вес.% до 40 вес.%, и наиболее предпочтительно – в количестве от 5 вес.% до 30 вес.%. Подходящими растворителями являются, например, алифатические спирты с короткой цепочкой. Поэтому вспомогательные вещества для флотации по настоящему изобретению могут представлять собой небольшие количества гликолей, примерами которых служат этиленгликоль, пропиленгликоль или бутиленгликоль, а также одноатомные линейные или разветвленные спирты, примерами которых служат этанол, н-пропанол или изопропанол.

Другим предметом настоящего изобретения является применение эстеркватов в качестве собирателей для пенной флотации несulfидных минералов или руд. По настоящему изобретению, собиратели применяются в флотации несulfидных минералов или руд, которые включают, среди прочих, кварц, каолин, слюду, флогопит, полевой шпат, силикаты и оксиды железа.

Осуществление изобретения

Примеры

Пример 1

528 г (1.9 моль) жирной кислоты частично гидрированного пальмового масла, 212 г (1.1 моль) лимонной кислоты и 0.3 г гипофосфорной кислоты помещали в реактор при перемешивании и нагревали до 120°C при пониженном давлении 20 мбар. Затем порциями добавляли 447 г (3 моль) триэтианоламина при повышении температуры до 130°C. По окончании добавления смесь нагревали до 160°C, давление понижали до 3 мбар и перемешивали полученную смесь при этих условиях в течение по меньшей мере 10 часов, до тех пока кислотное число не упало до значения ниже 5 мг КОН/г и не была достигнута типичная консистенция. Затем смесь охлаждали до 60°C, стравливали вакуум посредством добавления азота и добавляли 0.6 г пероксида водорода в форме 30 вес.% раствора в воде. Для кватернизации полученный сложный эфир растворяли в 376 г

изопропилового спирта и смешивали в течение 1 часа с 357 г (2.83 моль) диметилсульфата (ДМС) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 65°C. После добавления смесь оставляли перемешиваться еще на 2.5 часа, регулярно отбирая образцы для проверки остаточного содержания ДМС и общего содержания азота. Реакцию заканчивали, когда достигался постоянный общий уровень азота и не обнаруживалось остаточного ДМС. Получали продукт, имеющий содержание твердого остатка 80 вес.%.

Пример 2

902 г (3.2 моль) олеиновой кислоты, 113 г (0.65 моль) аконитовой кислоты и 0.9 г гипофосфористой кислоты помещали в реактор и нагревали до 100°C при пониженном давлении 20 мбар. Затем порциями добавляли 447 г (3 моль) триэтианоламина при повышении температуры до 120°C. По окончании добавления смесь нагревали до 200°C, давление понижали до 3 мбар и перемешивали полученную смесь при этих условиях в течение по меньшей мере 6 часов, до тех пока кислотное число не упало до значения ниже 5 мг КОН/г и не была достигнута типичная консистенция. Затем смесь охлаждали до 60°C, стравливали вакуум посредством добавления азота и добавляли 0.6 г пероксида водорода в форме 30 вес.% раствора в воде. Для кватернизации полученный сложный эфир растворяли в 736 г изопропилового спирта и смешивали в течение 1 часа 357 г (2.83 моль) диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура не превышала 65°C. После добавления смесь оставляли перемешиваться еще на 2.5 часа, регулярно отбирая образцы для проверки остаточного содержания ДМС и общего содержания азота. Реакцию заканчивали, когда достигался постоянный общий уровень азота и не обнаруживалось остаточного ДМС. Получали продукт, имеющий содержание твердого остатка 70 вес.%.

Пример 3

590 г (2.1 моль) перегнанной смеси жирных кислот (главным образом C₁₆-C₂₀) и 230 г (1.2 моль) лимонной кислоты помещали в реактор и нагревали максимум до 120°C. Затем добавляли порциями 447 г (3 моль) триэтианоламина, при повышении температуры максимум до 130°C. По окончании добавления смесь нагревали до 180°C и перемешивали полученную смесь при этих условиях в течение по меньшей мере 10 часов, до тех пока кислотное число не упало до значения ниже 5 мг КОН/г и не была достигнута типичная консистенция. Для кватернизации полученный сложный эфир растворяли в 610 г изопропилового спирта и смешивали в течение 1 часа с 357 г (2.83 моль) диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура не превышала 65°C. После добавления смесь оставляли перемешиваться еще на 2.5 часа, регулярно отбирая образцы для проверки остаточного содержания ДМС и общего содержания азота. Реакцию заканчивали, когда достигался постоянный общий уровень азота и не обнаруживалось остаточного ДМС.

Получали продукт, имеющий содержание твердого остатка 70 вес.%.

Пример 4

28 г (0.2 моль) каприловой кислоты и 23 г (0.12 моль) лимонной кислоты помещали в реактор и нагревали максимум до 120°C. Затем порциями добавляли 192 г (0.45 моль) Genamin C050 (C₁₂/C₁₄ амин с 5 молями этиленоксида) при повышении температуры максимум до 130°C. По окончании добавления смесь нагревали до 180°C и перемешивали полученную смесь при этих условиях в течение по меньшей мере 10 часов, до тех пока кислотное число не упало до значения ниже 5 мг КОН/г и не была достигнута типичная консистенция. Для кватернизации полученный сложный эфир растворяли в 286 г изопропилового спирта и смешивали в течение 1 часа с 53.7 г (0.43 моль) диметилсульфата (ДМС) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 65°C. После добавления смесь оставляли перемешиваться еще на 2.5 часа, регулярно отбирая образцы для проверки остаточного содержания ДМС и общего содержания азота. Реакцию заканчивали, когда достигался постоянный общий уровень азота и не обнаруживалось остаточного ДМС. Получали продукт, имеющий содержание твердого остатка 50 вес.%.

Сравнительный пример [WO2008089906]

При перемешивании помещали в реактор 567 г (2.1 моль) жирной кислоты частично гидрированного пальмового масла, 219 г (1.5 моль) адипиновой кислоты и 0.3 г гипофосфорной кислоты, и нагревали до 70°C при пониженном давлении 20 мбар. Затем порциями добавляли 447 г (3 моль) триэтаноламина, при повышении температуры максимум до 120°C. По окончании добавления смесь нагревали до 160°C, давление понижали до 3 мбар и перемешивали полученную смесь при этих условиях в течение 2.5 часов, до тех пока кислотное число не упало до значения ниже 5 мг КОН/г и не была достигнута типичная консистенция. Затем смесь охлаждали до 60°C, стравливали вакуум посредством добавления азота и добавляли 0.6 г пероксида водорода в форме 30 вес.% раствора в воде. Для кватернизации полученный сложный эфир растворяли в 376 г изопропилового спирта и смешивали в течение 1 часа с 357 г (2.83 моль) диметилсульфата (ДМС) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 65°C. После добавления смесь оставляли перемешиваться еще на 2.5 часа, регулярно отбирая образцы для проверки остаточного содержания ДМС и общего содержания азота. Реакцию заканчивали, когда достигался постоянный общий уровень азота и не обнаруживалось остаточного ДМС. Получали продукт, имеющий содержание твердого остатка 80 вес.%.

Примеры применения

Описанные ниже примеры показали более высокую активность новых эстеркватов по настоящему изобретению по сравнению с компонентами-собираемыми из

предшествующего уровня техники из WO-2008/089906, особенно в сравнении с общепринятыми полимерными эстеркватами, синтезированными из одноосновных и двухосновных кислот. Тесты проводили в лабораторных условиях и, соответственно, выбранные параметры могут отличаться от используемых на практике. Приведенные количества реагентов относятся к активному веществу.

Флотацию в лабораторных условиях проводили согласно известным в предшествующем уровне техники методам. Нерастворимые в кислоте минералы, представляющие собой силикаты, отделяли от кальцита методом обратной флотации, подавая измельченный исходный материал в флотационную камеру. В флотационной камере исходный материал суспендировали в воде. После добавления силикатного собирателя и прохождения времени кондиционирования, начинали флотацию. Силикаты собирали в пенной фазе; кальцит оставался в флотационной камере.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют активность собирателей по настоящему изобретению в сравнении с общепринятыми полимерными эстеркватами, синтезированными с одноосновными и двухосновными кислотами, в флотации силикат-содержащих кальцитных минералов. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Распределение размеров частиц: 60 вес.% всех частиц > 45 мкм

Нерастворимые в кислоте от 2.8 вес.% до 3.5 вес.%

Кальцит: около 96.5 – 97.2 вес.%

Таблица 1. Результаты тестирования в флотации кальцита

Результаты	Ввод, грамм на тонну (по активу)	Масса хвостов [г]	Масса концентрата [г]	Нерастворимые в HCl, содержание в концентрате, [%]	Потеря кальцита [%]
Сравнительный пример	510	268.8	1447.2	0.01	13.9
	425	204.3	1511.7	0.03	10.1
	310	128.7	1587.3	0.07	5.6
Пример 1	510	106.1	1609.9	0.01	8.7
	425	73.2	1642.8	0.05	2.4
	310	58.8	1657.3	0.13	1.6
Пример 2	425	178.5	1537.5	0.01	8.6
	320	110.9	1605.1	0.04	4.6
Пример 3	370	189.0	1527.0	0.01	9.2
	280	133.9	1582.1	0.01	5.9
	210	68.5	1647.6	0.05	2.5
Пример 4	645	136.3	1579.7	0.02	6.1
	510	106.1	1609.9	0.02	4.3
	325	65.4	1650.6	0.09	1.9

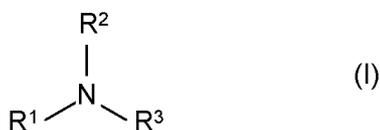
Потеря кальцита представляет собой количество кальцита, удаляемое при обратной флотации вместе с силикатами, оксидами железа и другими примесями. Содержание в концентрате нерастворимых в HCl веществ – это остаточное количество всё ещё присутствующих в очищенном кальците примесей, представляющих собой силикаты,

оксиды железа и т.д. Целью является уменьшить потерю кальцита и снизить содержание в концентрате нерастворимых в HCl веществ.

Продукты из Примеров 1 - 4 позволяют провести улучшенную флотационную очистку кальцита по сравнению со сравнительным примером. Это отражено также в графической форме на фиг. 1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Эстеркваты, получаемые путем реакции ди- или триалканоламинов со смесью жирных кислот и поликарбоновых кислот и последующей кватернизации полученных сложных эфиров алкилирующим агентом, где указанные ди- или триалканоламины имеют формулу (I)



в которой

R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой гидроксиалкильные радикалы, содержащие 1 - 20 атомов углерода, гидроксиалкенильные радикалы, содержащие 2 - 20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 1 - 20 моль этиленоксида с гидроксиэтильным радикалом, и

R^3 представляет собой атом водорода, алкильный радикал, содержащий 1 - 20 атомов углерода, алкенильный радикал, содержащий 2 - 20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, гидроксиалкильный радикал, содержащий 1 - 20 атомов углерода, гидроксиалкенильный радикал, содержащий 2 - 20 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 1 - 20 моль этиленоксида с гидроксиэтильным радикалом, и где

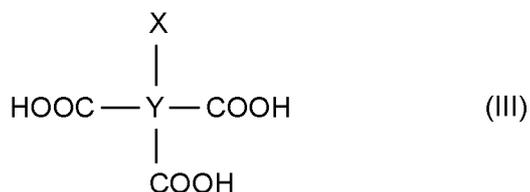
жирные кислоты имеют формулу (II),



в которой

R^4 представляет собой алифатический, линейный или разветвленный углеводородный радикал, содержащий 5 - 29 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи, и где

поликарбоновые кислоты имеют формулу (III)



в которой

Y представляет собой атом углерода или насыщенную или ненасыщенную алифатическую углеводородную группу, содержащую 2 - 5 атомов углерода и необязательно содержащую одну или больше гидроксильных групп, и

X представляет собой атом водорода, гидроксильную или карбоксильную кислотную группу.

2. Эстеркваты по п. 1, характеризующиеся тем, что ди- или триалканоламины, имеющие формулу (I), содержат в качестве радикалов R^1 и R^2 , независимо друг от друга, гидроксильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода, или гидроксильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи, или аддукты 2 - 5 моль этиленоксида с гидроксильным радикалом.

3. Эстеркваты по п. 1 и/или 2, характеризующиеся тем, что R^3 представляет собой алкильные радикалы, содержащие 1 - 20 атомов углерода, алкенильные радикалы, содержащие 2 - 20 атомов углерода, гидроксильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода, или гидроксильные радикалы, содержащие 2 - 5 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи.

4. Эстеркваты по п. 1, характеризующиеся тем, что ди- или триалканоламины, имеющие формулу (I), выбраны из группы, состоящей из метилдиэтанолamina (МДА), диэтанолamina (ДЭА), диэтоксильрованных олеиламинов и триэтанолamina (ТЭА).

5. Эстеркваты по любому из пп. 1 - 4, характеризующиеся тем, что в жирных кислотах, имеющих формулу (II), R^4 представляет собой алифатический, линейный или разветвленный радикал, содержащий от 7 до 21 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи.

6. Эстеркваты по любому из пп. 1 - 4, характеризующиеся тем, что жирные кислоты имеющие формулу (II), выбраны из группы, состоящей из каприловой кислоты, каприновой кислоты, лауриновой кислоты, ундециленовой кислоты, изотридекановой кислоты, миристиновой кислоты, миристиноолеиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, пальмитиноолеиновой кислоты, стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, олеиновой кислоты, петроселиновой кислоты, элаидиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, элеостеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, бегеновой кислоты, эруковой кислоты и цетолеиновой кислоты, а также их технических смесей.

7. Эстеркваты по любому из пп. 1 - 6, характеризующиеся тем, что поликарбоновая кислота, имеющая формулу (III), содержит в качестве радикала Y насыщенную или ненасыщенную алифатическую углеводородную группу, содержащую 3 или 4 атома углерода и необязательно содержащую одну или больше гидроксильных групп.

8. Эстеркваты по любому из пп. 1 - 6, характеризующиеся тем, что поликарбоновая кислота выбрана из группы, состоящей из пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, аконитовой кислоты, изолимонной кислоты и, в особенности, лимонной кислоты.

9. Эстеркваты по любому из пп. 1 - 8, характеризующиеся тем, что жирные кислоты и поликарбоновые кислоты применяются в мольном соотношении от 1:10 до 10:1.

10. Эстеркваты по любому из пп. 1 - 9, характеризующиеся тем, что ди- или триалканоламины с одной стороны, и общее количество жирных кислот и поликарбоновых кислот с другой стороны применяются в мольном соотношении от 1:0.25 до 1:3.0.

11. Эстеркваты по любому из пп. 1 - 9, характеризующиеся тем, что применяется алкилирующий агент, выбранный из группы, состоящей из алкилгалогенидов, диалкилсульфатов и диалкилкарбонатов.

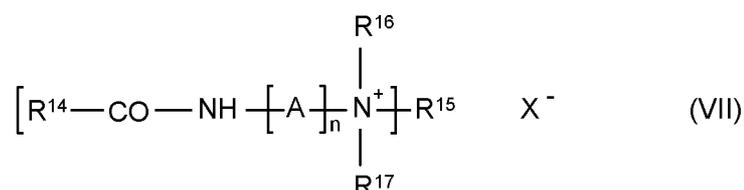
12. Эстеркваты по п. 11, характеризующиеся тем, что алкил представляет собой метил или этил.

13. Применение эстеркватов по любому из пп. 1 - 12 в качестве собирателей для пенной флотации несulfидных минералов и руд.

14. Применение по п. 13, отличающиеся тем, что руда представляет собой кальцит.

15. Способ флотации несulfидных минералов или руд, в котором минералы или руды смешивают с водой и эстеркватом по любому из пп. 1 - 12 с образованием суспензии, вводят в суспензию воздух и отделяют всплывающую пену.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что кватернизованные N,N-диалкиламиноалкиламиды, имеющие формулу (VII)



в которой

$R^{14}-CO$ представляет собой алифатический, линейный или разветвленный ацильный радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи,

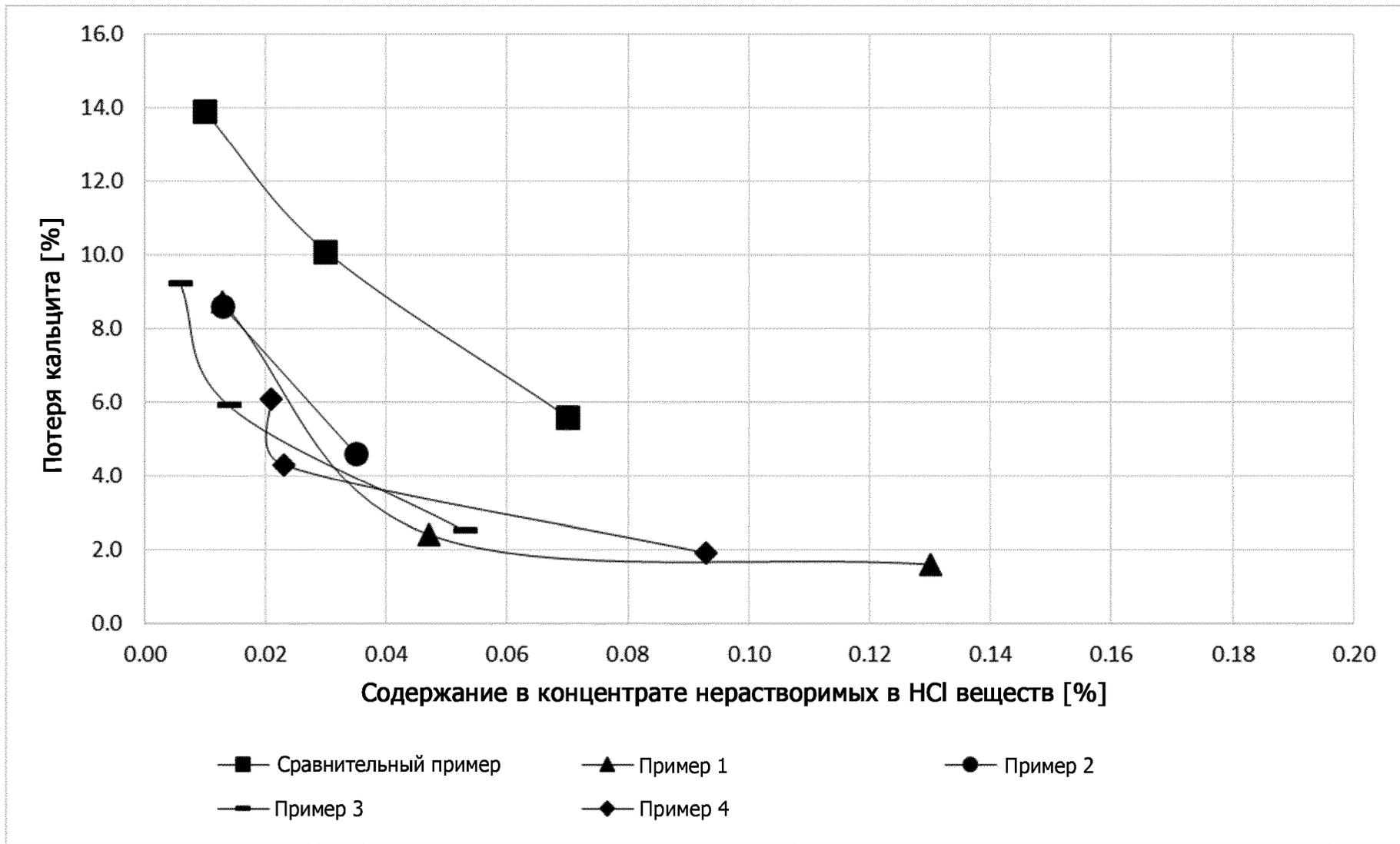
[A] представляет собой линейный или разветвленный алкиленовый радикал, содержащий 1 - 4 атомов углерода,

R^{15} , R^{16} и R^{17} могут быть одинаковыми или разными и каждый представляет собой метильный или этильный радикал, и

X представляет собой галогенидный или алкилсульфатный анион,

применяются в качестве со-собирателей.

17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что эстеркват по любому из пп. 1 - 12 и со-собиратель, имеющий формулу (VII), применяются в весовом соотношении от 10:90 до 90:10.



ФИГ. 1