

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033037**

(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К  
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении  
**Версия исправления: 1 (W1 B1)  
исправления в описании: стр.7**

(51) Int. Cl. **B03D 1/00** (2006.01)

(48) Дата публикации исправления  
**2020.02.19, Бюллетень №2'2020**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.08.30**

(21) Номер заявки  
**201790564**

(22) Дата подачи заявки  
**2015.09.15**

---

**(54) ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСИЛАТОВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ В  
КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ДЛЯ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ**

---

(31) **14185418.2**

(56) EP-A2-0270933

(32) **2014.09.18**

US-A-4828687

(33) **EP**

US-A-4358368

(43) **2017.07.31**

WO-A2-2005046878

(86) **PCT/EP2015/071003**

(87) **WO 2016/041916 2016.03.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**НОРИОН КЕМИКАЛЗ  
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Смолко-Шварцмайр Наталия,  
Клингберг Андерс, Хенрикссон  
Элизабет, Нордберг Хенрик (SE)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Изобретение предлагает применение соединений на основе разветвленных жирных спиртов, выбранных из группы жирных спиртов, содержащих от 12 до 16 атомов углерода и имеющих степень разветвления от 1 до 3, и соответствующих алкоксилатов, имеющих степень этоксилирования вплоть до 3, в качестве вторичных коллекторов для пенной флотации несulfидных руд, в сочетании с первичным коллектором, выбранным из группы амфотерных и анионных поверхностно-активных соединений.

**B9**

**033037**

**033037**

**B9**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение предлагает применение алкоксилатов разветвленных спиртов в качестве вторичных коллекторов для пенной флотации несulfидных руд, в частности фосфатных руд, в сочетании с первичным коллектором, который представляет собой анионное или амфотерное поверхностно-активное соединение.

### **Уровень техники, к которой относится изобретение**

Фосфатные породы содержат минералы на основе фосфата кальция, главным образом, в форме апатита, вместе с которыми обычно присутствуют другие минералы, например силикатные минералы и карбонатные минералы, такие как кальцит. Апатит представляет собой общее наименование группы, объединяющей минералы на основе фосфата кальция, также содержащие другие элементы или радикалы, такие как фторапатит, хлорапатит, гидроксиапатит, обогащенный карбонатом фторапатит и обогащенный карбонатом гидроксиапатит.

Как хорошо известно, ценные фосфатные минералы отделяются от пустой породы посредством использования процесса пенной флотации, в котором фосфатные минералы обогащаются в состоянии флотации.

Хорошие эксплуатационные характеристики в процессе пенной флотации достигаются посредством сочетания, с одной стороны, хорошего отделения ценных минералов от пустой породы за счет использования селективного коллектора и, с другой стороны, характеристик пены. Характеристики пены включают как высоту, так и устойчивость пены. В процессе флотации важно, чтобы пена разрушалась в минимально возможный срок после остановки введения воздуха, поскольку это непосредственно связано с эксплуатационными характеристиками флотации. Чрезмерно устойчивая пена будет одновременно вызывать проблемы удерживания частиц и перекачивания пенного продукта. В результате удерживания, особенно в большом масштабе, будет снижаться селективность (качество, выход). Проблемы, связанные с перекачиванием пенного продукта, делают технически невозможным процесс флотации.

Эксплуатационные характеристики коллектора могут улучшаться посредством использования сочетаний коллекторов, включающих первичный (основной) коллектор и вторичный (вспомогательный) коллектор. В настоящем документе термин "композиция коллекторов" используется для описания композиций, одновременно содержащих первичный и вторичный коллекторы.

В течение многих десятилетий вторичные коллекторы использовались вместе с первичными ионными коллекторами в процессе флотации минералов солевого типа в целях улучшения эксплуатационных характеристик первичного коллектора.

Нонилфенолэтоксилаты представляют собой преобладающие неионные поверхностно-активные вещества, которые используются в качестве вспомогательного коллектора в сочетании с первичными коллекторами типа саркозина в процессе селективного флотационного отделения апатита от содержащих кальцит руд.

Шведский патент № SE 409291 описывает способ пенной флотации содержащих фосфат кальция минералов с использованием амфотерного поверхностно-активного соединения в качестве первичного коллектора. Флотационная способность первичного коллектора может дополнительно усиливаться посредством присутствия вторичного коллектора, который описывается как полярное нерастворимое в воде гидрофобное вещество, проявляющее сродство к минеральным частицам, которые покрыты первичным коллектором. Примерные полярные компоненты представляют собой, в том числе, нерастворимые в воде карбоксилаты, такие как карбоксилаты кальция, нерастворимые в воде поверхностно-активные аддукты алкиленоксида, органические фосфатные соединения, такие как трибутилфосфат, и сложные эфиры карбоновых кислот, такие как трибутиловый эфир нитрилтриуксусной кислоты. В рабочих примерах в качестве вторичного коллектора использовался нонилфенол, с которым прореагировали 2 моль этиленоксида.

Вторичный коллектор, описанный в шведском патенте № SE 409291, все же рассматривается как хороший вариант для обработки руд, поскольку он обеспечивает превосходное извлечение минералов при содержании  $P_2O_5$ , составляющем более чем 30%. Однако вследствие проблем окружающей среды, в течение продолжительного времени продолжается интенсивное исследование в целях поиска заместителей для нонилфенолэтоксилатов.

В качестве коллекторов для флотации несulfидных руд европейский патент № EP 0270933 A2 описывает смеси, в которых содержится простой эфир алкил- или алкенилполиэтиленгликоля, на концах цепи которого присутствуют гидрофобные группы, и анионное поверхностно-активное вещество. Согласно вариантам осуществления имеющий концевые группы простой эфир алкил- или алкенилполиэтиленгликоля содержит в качестве основы жирный спирт, предпочтительно жирный  $C_{12}$ - $C_{18}$ -спирт. Кроме того, в сравнительных примерах европейского патента № EP 0270933 не содержащие концевых групп жирные спирты используются вместе с анионными поверхностно-активными веществами. В европейском патенте № EP 0270933 отсутствует описание использования жирных спиртов, имеющих степень разветвления от 1 до 3, и хотя примерные соединения, которые представлены в этом документе, являются более благоприятными для окружающей среды, чем нонилфенолэтоксилаты, они не проявляют такие же хорошие эксплуатационные характеристики, как эти нонилфенолэтоксилаты, в качестве коллекторов

для флотации несulfидных руд в отношении извлечения минеральных веществ, имеющих желательное высокое качество.

Таким образом, по-прежнему требуются вторичные коллекторы, имеющие улучшенные экологические свойства по сравнению с нонилфенолэтоксилатами, имеющими такие же хорошие эксплуатационные характеристики.

### Сущность изобретения

Задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить вторичный коллектор, который хорошо работает в сочетании с первичным коллектором амфотерного или анионного типа, для пенной флотации несulfидных руд в целях извлечения оксидов, карбонатов, фосфатов и других минералов солевого типа, в частности, содержащих минералы на основе фосфата кальция, причем вышеупомянутая смесь коллекторов оказывается весьма эффективной для извлечения апатита в присутствии силикатных и/или карбонатных минералов, и вышеупомянутый вторичный коллектор имеет улучшенные экологические характеристики по сравнению с нонилфенолэтоксилатами.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что применение алкоксилатов разветвленных жирных спиртов, содержащих от 12 до 16, предпочтительно от 12 до 15 атомов углерода и имеющих степень разветвления от 1 до 3 и степень этоксилирования вплоть до 3, предпочтительно вплоть до 2,8, предпочтительнее вплоть до 2,5, еще предпочтительнее вплоть до 2,1 и наиболее предпочтительно вплоть до 2, способствует улучшению эксплуатационных характеристик в процессе пенной флотации несulfидных руд, где амфотерное или анионное поверхностно-активное соединение применяется в качестве первичного коллектора, в частности, для пенной флотации содержащих фосфат кальция минералов.

Более благоприятные для окружающей среды разветвленные жирные соединения согласно настоящему изобретению неожиданно проявляют, по меньшей мере, такие же хорошие эксплуатационные характеристики, как нонилфенолэтоксилаты предшествующего уровня техники, в извлечении минеральных веществ из руд, а также превосходят смеси коллекторов, которые имеют аналогичные экологические характеристики и описаны в документах предшествующего уровня техники.

### Описание чертежей

Фиг. 1 представляет результаты оценки устойчивости пены;

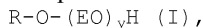
фиг. 2 представляет технологическую схему процесса флотации.

### Подробное описание изобретения

Согласно одному аспекту настоящего изобретения предлагается применение алкоксилатов разветвленных жирных спиртов, содержащих от 12 до 16, предпочтительно от 12 до 15 атомов углерода, имеющих степень разветвления от 1 до 3, имеющих степень этоксилирования вплоть до 3, предпочтительно вплоть до 2,8, предпочтительнее вплоть до 2,5, еще предпочтительнее вплоть до 2,1 и наиболее предпочтительно 2, в качестве вторичных коллекторов для пенной флотации несulfидных руд, в частности, для извлечения содержащих фосфат кальция минералов, таких как апатит, в сочетании с первичным коллектором, который представляет собой амфотерное или анионное поверхностно-активное вещество. Примеры других ценных минералов, которые могут извлекаться посредством использования данного сочетания первичного и вторичного коллектора, включают шеелит, плавиковый шпат, кальцит и доломит.

Термин "степень разветвления" (CP), который используется в настоящем документе, означает полное число метильных групп, которые присутствуют в алкильной или алкенильной цепи спирта или соответствующего алкоксилата, минус один.

Соответственно молекулярная формула вторичных коллекторов представляет собой



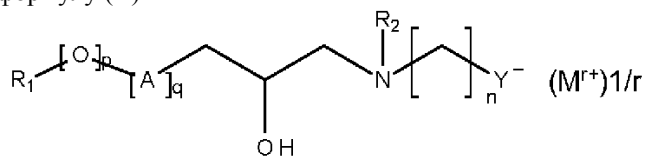
в которой R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 12 до 16, предпочтительно от 12 до 15 атомов углерода, и вышеупомянутая алкильная или алкенильная группа имеет степень разветвления от 1 до 3; EO представляет собой этиленоксидное звено; n представляет собой число до 3, предпочтительно до 2,8, предпочтительнее до 2,5, еще предпочтительнее до 2,1 и наиболее предпочтительно до 2.

Как становится очевидным из формулы (I), алкоксилаты спиртов могут использоваться в качестве вторичных коллекторов. Алкоксилированные продукты, имеющие формулу (I), могут быть получены посредством процедур, хорошо известных в технике, как продукты реакции соответствующего исходного спирта с этиленоксидом или смесью пропиленоксида и этиленоксида в присутствии подходящего катализатора, например традиционного основного катализатора, такого как КОН, или так называемого узкоспецифического катализатора (см., например, книгу "Неионные поверхностно-активные вещества: органическая химия" в научной серии "Поверхностно-активные вещества", 1998 г., т. 72, 1998, с. 1-37 и 87-107, редактор Nico M. van Os; издательство Marcel Dekker, Inc). Если одновременно используются пропиленоксид и этиленоксид, алкоксиды могут вводиться как блоки в любой последовательности, или они могут вводиться статистическим образом. Наиболее предпочтительными являются продукты, получаемые в результате реакции, в которой присутствует только этиленоксид.

Первичные коллекторы, используемые в процессе пенной флотации согласно настоящему изобретению, могут представлять собой амфотерные или анионные поверхностно-активные соединения. Ниже

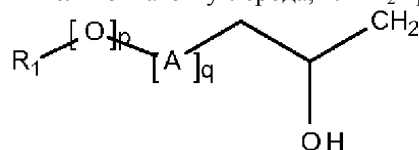
представлены некоторые примерные формулы, которые имеют первичные коллекторы, но они должны рассматриваться исключительно как подходящие для настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничительные.

Согласно одному варианту осуществления первичный коллектор для вышеупомянутой процедуры пенной флотации имеет формулу (II)



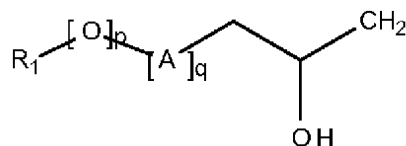
(II)

в которой  $R_1$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18, атомов углерода;  $A$  представляет собой алкиленоксидную группу, содержащую от 2 до 4 атомов углерода, предпочтительно 2 атома углерода;  $p$  представляет собой число 0 или 1;  $q$  представляет собой число от 0 до 5, предпочтительно 0;  $R_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно 1 атом углерода, или  $R_2$  представляет собой группу



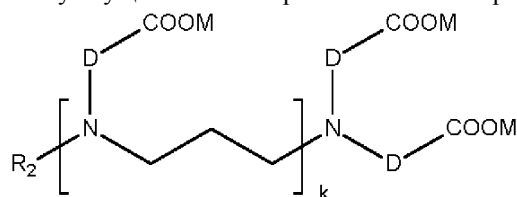
в которой  $R_1$ ,  $A$ ,  $p$  и  $q$  имеют такие же значения, как указано выше;  $Y^-$  выбирается из группы, состоящей из  $COO^-$  и  $SO_3^-$ , предпочтительно  $COO^-$ ;  $n$  представляет собой число 1 или 2, предпочтительно 1;  $M$  представляет собой катион, который может быть однозарядным или двухзарядным и неорганическим или органическим; и  $r$  представляет собой число 1 или 2. Первичный коллектор может также использоваться в своей кислотной форме, в которой атом азота является протонированным, и не требуется никакой внешней катион.

Соединения, имеющие формулу (II), можно легко получать с высоким выходом из имеющихся в продаже исходных материалов, используя известные процедуры. Патент США № US 4358368 описывает некоторые способы получения соединений, в которых  $R_1$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22 атомов углерода (от строки 9 с. 6 до строки 52 с. 7); патент США № US 4828687 (от строки 2 с. 2 до строки 31 с. 2) описывает соединения, в которых  $R_2$  представляет собой группу



и которые присоединяются к соединению формулы (II) через метиленовую группу.

Согласно еще одному варианту осуществления первичный коллектор имеет формулу

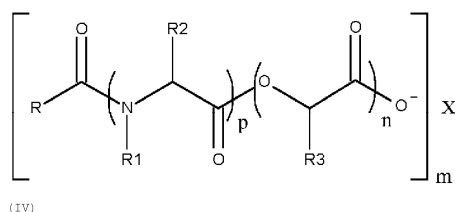


(III)

в которой  $R_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода;  $D$  представляет собой  $-CH_2-$  или  $-CH_2CH_2-$ ;  $k$  составляет от 0 до 4, предпочтительно от 0 до 3 и наиболее предпочтительно от 0 до 2;  $M$  представляет собой водород или катион, такой как натрий или калий.

Эти продукты являются хорошо известными и производятся в промышленном масштабе способами, хорошо известными в технике. Продукты, в которых  $D$  представляет собой  $-CH_2-$ , производятся посредством реакции жирного амина и хлоруксусной кислоты или ее солей, а продукты, в которых  $D$  представляет собой  $-CH_2CH_2-$ , производятся посредством реакции жирного амина и акриловой кислоты или ее сложных эфиров, причем в последнем случае после реакции осуществляется гидролиз.

Согласно следующему варианту осуществления в качестве первичного коллектора выбираются анионные поверхностно-активные соединения, такие как жирные кислоты (содержащие  $C_8$ - $C_{24}$ -ацильную группу), сульфонаты, алкилфосфаты, алкилсульфаты и соединения формулы (IV)



в которой R представляет собой углеводородную группу, содержащую от 7 до 23, предпочтительно от 11 до 21 атомов углерода; R<sub>1</sub> представляет собой H или CH<sub>3</sub>, предпочтительно H; R<sub>2</sub> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильную группу, предпочтительно H; R<sub>3</sub> представляет собой H или CH<sub>3</sub>, предпочтительно CH<sub>3</sub>; n представляет собой число от 1 до 20; p представляет собой число от 1 до 3, предпочтительно 1; X представляет собой H<sup>+</sup> или катион, который является органическим или неорганическим; и m представляет собой заряд катиона и число от 1 до 2, предпочтительно 1. Катион предпочтительно выбирается из группы, которую составляют катионы щелочных металлов, катионы щелочноземельных металлов, а также катионы аммония и замещенного аммония, содержащие одну или несколько C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкильных и/или гидроксиалкильных групп.

Для получения соединений формулы (IV) см. описание в международной патентной заявке № WO 2015/000931 (ей соответствует заявка № PCT/EP2014/064014).

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предлагается способ пенной флотации несulfидных руд, в частности фосфатных руд, в целях извлечения апатитных минералов, причем в данном способе используется смесь коллекторов, которая описана выше.

Как правило, такой способ пенной флотации фосфатных руд может включать следующие стадии:

а) кондиционирование превращенной в пульпу фосфатсодержащей руды, причем данная руда включает фосфатсодержащие минералы и пустые породы, с эффективным количеством композиции коллекторов, содержащей первичный и вторичный коллектор, описанные в настоящем документе, и необязательно другие флотационные добавки; и

б) осуществление процесса пенной флотации для извлечения одного или нескольких фосфатсодержащих минералов.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предлагается композиция коллекторов, включающая первичный коллектор, который определяется в настоящем документе, и вторичный коллектор, который определяется в настоящем документе.

Массовое соотношение первичного коллектора и вторичного коллектора составляет предпочтительно от 15:85, предпочтительнее от 20:80, наиболее предпочтительно от 25:75 до 99:1, предпочтительно до 98:2, наиболее предпочтительно до 97:3. Все массовые соотношения, приведенные в настоящем документе, означают соотношения активных материалов, если не определяются другие условия.

Количество композиции коллекторов, которая добавляется в руду, как правило, находится в интервале от 10 до 1000 г на 1 т сухой руды, предпочтительно в интервале от 20 до 500 г на 1 т сухой руды, предпочтительнее в интервале от 100 до 400 г на 1 т сухой руды.

Дополнительные флотационные добавки, которые могут присутствовать в процессе флотации, представляют собой антиколлекторы, такие как полисахарид, подщелоченный крахмал или декстрин, масла-наполнители, пенообразователи/регуляторы пены, такие как сосновое масло, МIBC (метилизобутилкарбинол), спирты, такие как гексанол, и этоксилаты/пропоксилаты спиртов, неорганические диспергирующие вещества, такие как силикат натрия (растворимое стекло) и кальцинированная сода, а также регуляторы кислотности.

Значение pH в течение процесса флотации, как правило, находится в интервале от 8 до 11.

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано следующими примерами.

### Примеры

Пример 1. Исследование пены.

Пенная колонка представляет собой систему, содержащую множество градуированных прозрачных цилиндров, имеющих внутренний диаметр 15 см. В колонке содержится вращающееся с переменной скоростью лопастное колесо, установленное на дно колонки таким образом, что пульпа может перемешиваться, как в реальной флотационной ванне. Дозированный поток воздуха поступает в колонку через трубку в середине турбулентной зоны вблизи лопастного колеса. Объем суспензии составляет 1,1 л, а плотность пульпы приближается к значениям, которые используются для обычных флотационных испытаний. Скорость вращения лопастного колеса и скорость воздушного потока остаются постоянными в течение испытаний. В колонке также присутствует линейная шкала для измерения высоты пены. Типичная процедура испытания осуществляется следующим образом: (1) кондиционирование композиции коллекторов и суспензии минералов при pH 11 в течение 5 мин; (2) аэрация при постоянной скорости 3,0 л/мин; (3) пенообразование осуществляется в течение 10 мин или до достижения и стабилизации максимальной высоты пены и (4) пенообразование и разрушение пены сопровождается снятием фотографий через каждые 20 с в течение каждого процесса.

Используемая фосфатная руда содержала 8% апатита, 65% флогопита, 22% карбоната и 5% диабаза.

Руду подвергали дроблению и измельчению до частиц, имеющих желательные для флотации размеры ( $K_{80}=255$  мкм).

Для всех экспериментов используемый первичный коллектор представлял собой Атрас 444 (производитель Akzo Nobel), который составляют в смеси коллектор N-[2-гидрокси-3-(С<sub>12-16</sub>-алкокси)пропил]-N-метилглицинат (С<sub>14</sub>-С<sub>15</sub>-саркозинат) натрия и уксусная кислота, а соответствующие вторичные коллекторы представлены ниже в табл. 1. В каждом эксперименте использовали по 500 г руды и 0,15 г смеси коллекторов, в этой смеси коллекторов массовое соотношение первичного и вторичного коллекторов составляло 65:35.

Результаты.

Высота пены.

Таблица 1

Высота пены, образующейся в течение испытания вспенивания с применением различных этоксилатов спиртов

	СР	Вторичный коллектор	Тип спирта	Высота пены при рН 11 с минералами и пенообразователем (гексанол), мм
А	3	Еххал 13+1,5 ЕО	Разветвленный	320
В	2,2	Marlipal O+1,5 ЕО	Разветвленный	340
С	Не применяется	Berol 259 <sup>1</sup>	Разветвленный/ароматический	350
Д	0,6	Safol 23+1,5 ЕО	Смесь (неразветвленный/разветвленный)	240
Е	0	Alfol 12/14S+1,5 ЕО	Неразветвленный	170

<sup>1</sup> Berol 259 (производитель AkzoNobel) представляет собой нонилфенолэтоксилат, содержащий приблизительно 2 моль ЕО.

Все этоксилированные спирты в приведенной выше таблице имеют одинаковую степень этоксилирования (СЭ), которая определяется в настоящем документе как количество молей этиленоксида, добавляемого в расчете на 1 моль спирта в реакции этоксилирования. Все этоксилированные спирты, включая Еххал 13 (производитель Еххон), Marlipal O (производитель Sasol), Safol 23 (производитель Sasol) и Alfol 12/14S (производитель Sasol), содержат по 1,5 моль ЕО на 1 моль спирта.

Когда результаты лабораторных испытаний флотации переводятся в результаты крупномасштабной флотации, имеют значение несколько параметров. Они представляют собой тип, высоту и устойчивость пены.

Тип и высота пены: чрезмерно тонкий пенный слой обычно представляет собой чрезмерно компактную пену, состоящую из очень мелких пузырьков, в результате которых обычно происходит захват; таким образом, оказывается предпочтительным наличие более объемной пены.

Результаты в приведенной выше табл. 1 показывают, что применение этоксилатов разветвленных спиртов в качестве вторичного коллектора обеспечивает более объемную пену (табл. 1; А и В), в то время как применение этоксилатов неразветвленных спиртов создает более компактную пену (табл. 1; Д и Е).

Устойчивость пены.

Хорошо известно, что в процессе крупномасштабной флотации пена должна разрушаться в минимально возможные сроки после того, как останавливается подача воздуха. Этот фактор является решающим в процессе крупномасштабной флотации. Как можно видеть из результатов на фиг. 1, уменьшение пены посредством применения этоксилатов разветвленных спиртов (фиг. 1; А и В) осуществляется значительно быстрее, чем в том случае, когда используются этоксилаты неразветвленных спиртов (фиг. 1; Д и Е). Это означает, что в результате применения этоксилатов неразветвленных спиртов образуется более устойчивая пена, что представляет собой недостаток в процессе флотации.

Пример 2. Общая процедура флотации.

Фосфатную руду, содержащую 8% апатита, 65% флогопита, 22% карбоната и 5% диабаза, подвергали дроблению и измельчению до частиц, имеющих желательные для флотации размеры ( $K_{80}=255$  мкм).

Во флотационную ванну Denver объемом 1,4 л помещали 500 г руды. Водопроводную воду (муниципальная вода шведского города Стенунгсунд, имеющая жесткость 4° по немецкой шкале) добавляли в ванну до отмеченного уровня (1,4 л) и начинали перемешивание. Значение рН флотационной смеси устанавливали на уровне 11, используя водный раствор 5% NaOH, и во флотационную ванну добавляли 300 г/т смесь первичных и вторичных коллекторов в форме 1% водного раствора. Кондиционирование осуществляли при 1100 об/мин и комнатной температуре в течение 5 мин. После стадии кондиционирования добавляли пенообразователь и начинали флотацию (900 об/мин, 3 л/мин). Эксперимент осуществляли

при комнатной температуре ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Осуществляли предварительную флотацию, а затем две стадии перечистой флотации. Все фракции (хвосты, промежуточные продукты и концентрат) собирали и анализировали. Фиг. 2 представляет схему, иллюстрирующую осуществляемые стадии флотации и различные собранные фракции.

В описанной выше процедуре флотации использовали вторичные коллекторы, представленные в табл. 1, и результаты флотации с использованием этих коллекторов представлены в табл. 2. Используемый первичный коллектор представлял собой Atrac 444 (производитель Akzo Nobel), который составляют в смеси коллектор N-[2-гидрокси-3-(С<sub>12-16</sub>-алкокси)пропил]-N-метилглицинат и уксусная кислота. Массовое соотношение первичного и вторичного коллекторов составляло 65:35.

Таблица 2  
Результаты флотации, представленные как степень извлечения и чистота P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Код	СЭ <sup>2</sup>	Вторичный коллектор	Предварительный концентрат		Второй чистый концентрат	
			Степень извлечения, %	Чистота, %	Степень извлечения, %	Чистота, %
A	3	Еххal 13+1,5ЕО	96,5	15	81	33,5
B	2,2	Marlipal O+1,5ЕО	96,5	15,5	82	30,5
C	НП <sup>3</sup>	Berol 259	97,6	17,1	81,8	33,0
D	0,6	Safol23+1,5ЕО	95	17	45	32,5
E	0	Alfol 12/14+1,5ЕО	92	21	4	31,5

<sup>2</sup> СР означает степень разветвления.

<sup>3</sup> Не применяется; Berol 259 представляет собой нонилфенолэтоксилат, содержащий приблизительно 2 моль ЕО.

Как можно видеть из приведенной выше табл. 2, результаты флотации находятся в хорошем соответствии с данными, полученными в результате измерений пены в примере 1. Более устойчивая пена приводит к увеличению потерь апатита а течение стадий очистки. Результаты четко показывают, что разветвление играет решающую роль в процессе флотации. Этокселированный Safol 23 (который представляет собой смесь моноразветвленных и неразветвленных спиртов) с первичным коллектором уже обеспечивает некоторое повышение степени извлечения по сравнению с сочетанием этокселированного полностью неразветвленного спирта с первичным коллектором. Наилучшие эксплуатационные характеристики в качестве вторичного коллектора обеспечивают этокселированные разветвленные спирты, имеющие СР от 1 до 3, а также менее предпочтительный для окружающей среды продукт на основе нонилфенолэтоксилата предшествующего уровня техники.

Пример 3. Общая процедура флотации.

Фосфатную руду, содержащую от 20 до 25% апатита, от 30 до 40% силикатов и приблизительно 20% оксидов железа, подвергали дроблению и измельчению до частиц, имеющих желательные для флотации размеры (K80=110 мкм).

Во флотационную ванну Denver объемом 1,4 л помещали 500 г руды, добавляли 500 мл водопроводной воды (муниципальная вода шведского города Стенунгсунд, имеющая жесткость 4° по немецкой шкале) и начинали перемешивание. Затем осуществляли кондиционирование в течение 5 мин, используя 1000 г/т водного раствора 1 мас.% крахмала; во флотационную ванну добавляли 500 г/т коллектора (или смеси первичных и вторичных коллекторов) в форме водного раствора 1 мас.%, и кондиционирование продолжали в течение 2,5 мин. После стадий кондиционирования добавляли водопроводную воду таким образом, что полученный суммарный объем составлял 1,4 л, значение pH флотационной смеси устанавливали на уровне 9,5, используя водный раствор 10% NaOH, и начинали флотацию. Эксперимент осуществляли при комнатной температуре ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Осуществляли предварительную флотацию, а затем три стадии перечистой флотации. Все фракции (хвосты, промежуточные продукты и концентрат) собирали и анализировали.

Таблица 3  
Результаты флотации, представленные как степень извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при чистоте 34%

	Количество, г/т		Степень извлечения при чистоте 34% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %
	Сложный эфир молочной кислоты и N-ацилглицина <sup>4</sup>	Еххal 13+1,5ЕО	
Сравнение	300	-	62,5
Изобретение	225	75	70

<sup>4</sup> Источником ацильной группы является жирная кислота таллового масла; см. подробное описание данного продукта в примере 1 международной патентной заявки № WO 2015/000931 (PCT/EP2014/064014).

Как можно видеть из приведенной выше таблицы, присутствие вторичного коллектора в соответствии с настоящим изобретением способствует повышению степени извлечения апатита на 7,5%. Это показывает, что вторичный коллектор данного типа в сочетании с широким разнообразием анионных или амфотерных первичных коллекторов может использоваться в процессе флотации несulfидных минералов.

Пример 4. Общая процедура флотации.

В качестве исходного материала для предварительной флотации использовали образец фосфатной руды, содержащей 11% апатита, 69% кальцита, 18% доломита, 1% силикатов и 1% оксидов железа. Гранулометрический размер K80 составлял 350 мкм.

Во флотационную ванну Denver объемом 2,8 л помещали 400 г руды, добавляли 800 мл водопроводной воды (муниципальная вода шведского города Стенунгсунд, имеющая жесткость 4° по немецкой шкале) и начинали перемешивание. Значение pH пульпы устанавливали на уровне 10,6, используя водный раствор 10% NaOH. Затем после кондиционирования в течение 5 мин с использованием 150 г/т подщелоченного водного раствора 1 мас.% крахмала во флотационную ванну добавляли 72 г/т коллектора (смесь первичных и вторичных коллекторов) в форме водного раствора 1 мас.% и кондиционирование продолжали в течение 2 мин. После стадий кондиционирования добавляли водопроводную воду таким образом, что полученный суммарный объем составлял 2,8 л, и начинали флотацию. Эксперимент осуществляли при комнатной температуре (21±1°C). Предварительную флотацию, а затем две стадии перешлистой флотации осуществляли в ванне Denver объемом 1,4 л. Все фракции (хвосты, промежуточные продукты и концентрат) собирали, высушивали и анализировали.

Таблица 4

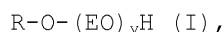
Результаты флотации, представленные как степень извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при чистоте 36%

	Количество, г/т			Степень извлечения при чистоте 36% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %
	Первичный коллектор как в примере 2	Lial 111 (производитель Sasol)	Ехха1 13 (производитель Еххон)	
Сравнение	47	25	-	70
Изобретение	47	-	25	88

Как можно видеть из приведенной выше табл. 4, спирт Ехха1 13 в качестве вторичного коллектора превосходит спирт Lial 111. Последний содержит, главным образом, ундециловый спирт, является неразветвленным на 50% и имеет СР < 1. Ехха1 13 представляет собой, главным образом, тридециловый/додециловый спирт, является разветвленным на 100% и имеет СР=3.

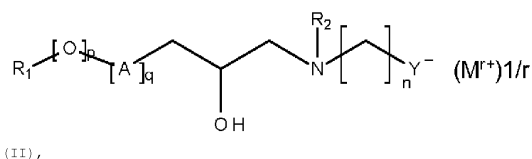
#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение алкоксилатов разветвленных жирных спиртов, содержащих от 12 до 16 атомов углерода и имеющих степень разветвления от 1 до 3 и степень этоксилирования вплоть до 3, молекулярная формула которых представляет собой



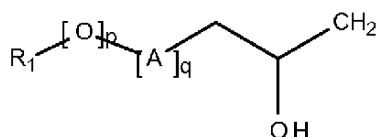
в которой R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 12 до 16 атомов углерода, и вышеупомянутая алкильная или алкенильная группа имеет степень разветвления от 1 до 3; EO представляет собой этиленоксидное звено; y представляет собой число до 3, в качестве вторичных коллекторов для пенной флотации несulfидных руд в сочетании с первичным коллектором, выбранным из группы амфотерных и анионных поверхностно-активных соединений.

2. Применение по п. 1, в котором вышеупомянутый первичный коллектор представляет собой амфотерное поверхностно-активное соединение, выбранное из группы, состоящей из соединений, имеющих формулу (II)

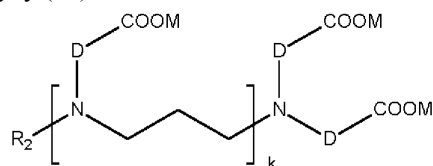


в которой R<sub>1</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода; A представляет собой алкиленоксидную группу, содержащую от 2 до 4 атомов углерода; p представляет собой число 0 или 1; q представляет собой число от 0 до 5, предпочтительно 0; R<sub>2</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно 1 атом углерода, или R<sub>2</sub> представляет собой группу





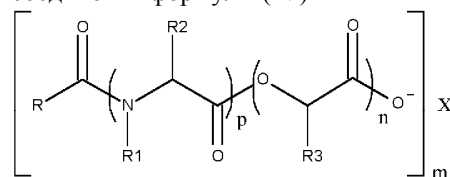
в которой  $R_1$ , A, p и q имеют такие же значения, как указано выше;  $Y^-$  выбирается из группы, состоящей из  $\text{COO}^-$  и  $\text{SO}_3^-$ ; предпочтительно  $\text{COO}^-$ ; n представляет собой число 1 или 2, предпочтительно 1; M представляет собой катион, который может быть однозарядным или двухзарядным и неорганическим или органическим; и г представляет собой число 1 или 2; или где соединение (II) присутствует в своей кислой протонированной форме без внешнего катиона ( $M^{+}$ ) $1/g$ ; и соединений, имеющих формулу (III)



(III),

в которой  $R_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода; D представляет собой  $-\text{CH}_2-$  или  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; k составляет от 0 до 4, предпочтительно от 0 до 3 и наиболее предпочтительно от 0 до 2; M представляет собой водород или катион, такой как натрий или калий, и соответствующие смеси.

3. Применение по п.1, в котором вышеупомянутый первичный коллектор представляет собой анионное поверхностно-активное соединение, выбранное из группы, которую составляют жирные кислоты, алкилфосфаты, алкилсульфаты и соединения формулы (IV)



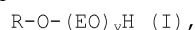
(IV),

в которой R представляет собой углеводородную группу, содержащую от 7 до 23, предпочтительно от 11 до 21 атомов углерода;  $R_1$  представляет собой H или  $\text{CH}_3$ , предпочтительно H;  $R_2$  представляет собой H или  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкильную группу, предпочтительно H;  $R_3$  представляет собой H или  $\text{CH}_3$ , предпочтительно  $\text{CH}_3$ ; n представляет собой число от 1 до 20; p представляет собой число от 1 до 3, предпочтительно 1; X представляет собой  $\text{H}^+$  или катион, который является органическим или неорганическим; и m представляет собой заряд катиона и число от 1 до 2, предпочтительно 1.

4. Применение по любому из предшествующих пунктов, в котором массовое соотношение первичного коллектора и вторичного коллектора составляет от 15:85 до 99:1.

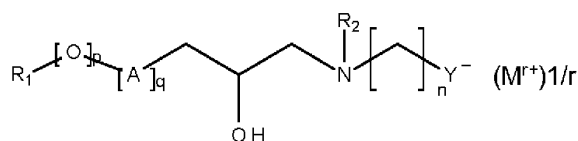
5. Применение по любому из предшествующих пунктов, в котором несulfидная руда представляет собой содержащую фосфат кальция руду.

6. Способ пенной флотации несulfидных руд с использованием композиции коллекторов, включающей первичный коллектор, выбранный из группы амфотерных и анионных поверхностно-активных соединений, и вторичный коллектор, который выбирается из группы алкоксилатов разветвленных жирных спиртов, содержащих от 12 до 16 атомов углерода и имеющих степень разветвления от 1 до 3 и степень этоксилирования вплоть до 3, формулы



в которой R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 12 до 16 атомов углерода, и вышеупомянутая алкильная или алкенильная группа имеет степень разветвления от 1 до 3; EO представляет собой этиленоксидное звено; y представляет собой число до 3.

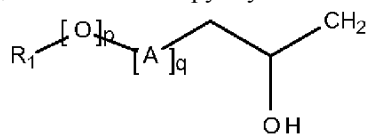
7. Способ по п.6, в котором вышеупомянутый первичный коллектор представляет собой амфотерное поверхностно-активное соединение, выбранное из группы, состоящей из соединений, имеющих формулу (II)



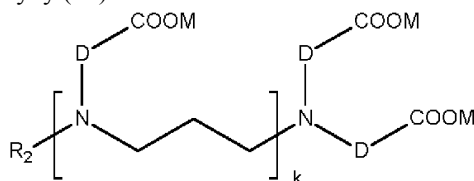
(II),

в которой  $R_1$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода; A представляет собой алкиленоксидную группу, содержащую от 2 до 4 ато-

мов углерода;  $p$  представляет собой число 0 или 1;  $q$  представляет собой число от 0 до 5, предпочтительно 0;  $R_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно 1 атом углерода, или  $R_2$  представляет собой группу



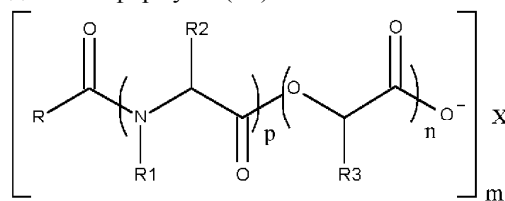
в которой  $R_1$ ,  $A$ ,  $p$  и  $q$  имеют такие же значения, как указано выше;  $Y^-$  выбирается из группы, состоящей из  $\text{COO}^-$  и  $\text{SO}_3^-$ , предпочтительно  $\text{COO}^-$ ;  $n$  представляет собой число 1 или 2, предпочтительно 1;  $M$  представляет собой катион, который может быть однозарядным или двухзарядным и неорганическим или органическим; и  $r$  представляет собой число 1 или 2; или где соединение (II) присутствует в своей кислой протонированной форме без внешнего катиона ( $M^{r+}$ ) $1/r$ ; и соединений, имеющих формулу (III)



(III),

в которой  $R_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода;  $D$  представляет собой  $-\text{CH}_2-$  или  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $k$  составляет от 0 до 4, предпочтительно от 0 до 3 и наиболее предпочтительно от 0 до 2;  $M$  представляет собой водород или катион, такой как натрий или калий, и соответствующие смеси.

8. Способ по п.6, в котором вышеупомянутый первичный коллектор представляет собой анионное поверхностно-активное соединение, выбранное из группы, которую составляют жирные кислоты, алкилфосфаты, алкилсульфаты и соединения формулы (IV)



(IV),

в которой  $R$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 7 до 23, предпочтительно от 11 до 21 атомов углерода;  $R_1$  представляет собой  $\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ , предпочтительно  $\text{H}$ ;  $R_2$  представляет собой  $\text{H}$  или  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкильную группу, предпочтительно  $\text{H}$ ;  $R_3$  представляет собой  $\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ , предпочтительно  $\text{CH}_3$ ;  $n$  представляет собой число от 1 до 20;  $p$  представляет собой число от 1 до 3, предпочтительно 1;  $X$  представляет собой  $\text{H}^+$  или катион, который является органическим или неорганическим; и  $m$  представляет собой заряд катиона и число от 1 до 2, предпочтительно 1.

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором массовое соотношение первичного коллектора и вторичного коллектора составляет от 15:85 до 99:1.

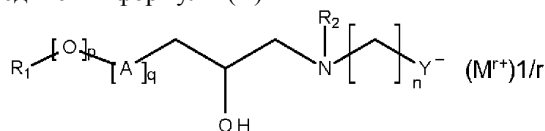
10. Способ по любому из пп.6-9, в котором несulfидная руда представляет собой фосфатсодержащую руду.

11. Способ по п.10, который включает следующие стадии:

а) кондиционирование превращенной в пульпу фосфатсодержащей руды, причем данная руда включает фосфатсодержащие минералы и пустые породы, с эффективным количеством композиции коллекторов, где вышеупомянутая композиция коллекторов представляет собой композицию по любому из пп.7-11, и необязательно другие флотационные добавки; и

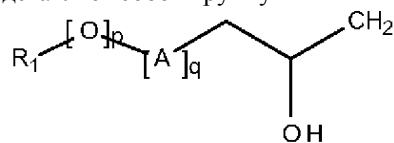
б) осуществление процесса пенной флотации для извлечения одного или нескольких фосфатсодержащих минералов.

12. Композиция коллекторов для пенной флотации несulfидных руд, включающая поверхностно-активный первичный коллектор, выбранный из группы, которую составляют жирные кислоты, алкилфосфаты, алкилсульфаты, соединения формулы (II)

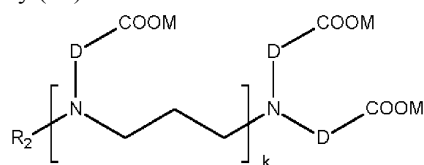


(II),

в которой  $R_1$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода; А представляет собой алкиленоксидную группу, содержащую от 2 до 4 атомов углерода; р представляет собой число 0 или 1; q представляет собой число от 0 до 5, предпочтительно 0;  $R_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно 1 атом углерода, или  $R_2$  представляет собой группу

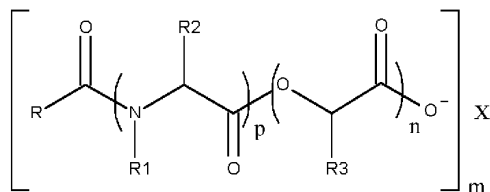


в которой  $R_1$ , А, р и q имеют такие же значения, как указано выше;  $Y^-$  выбирается из группы, состоящей из  $COO^-$  и  $SO_3^-$ , предпочтительно  $COO^-$ ; n представляет собой число 1 или 2, предпочтительно 1; М представляет собой катион, который может быть однозарядным или двухзарядным и неорганическим или органическим; и г представляет собой число 1 или 2; или где соединение (II) присутствует в своей кислой протонированной форме без внешнего катиона ( $M^+$ )<sup>1/г</sup>; и соединений, имеющих формулу (III)



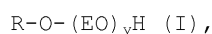
(III),

в которой  $R_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 8 до 22, предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода; D представляет собой  $-CH_2-$  или  $-CH_2CH_2-$ ; k составляет от 0 до 4, предпочтительно от 0 до 3 и наиболее предпочтительно от 0 до 2; М представляет собой водород или катион, такой как натрий или калий; и соединения формулы (IV)



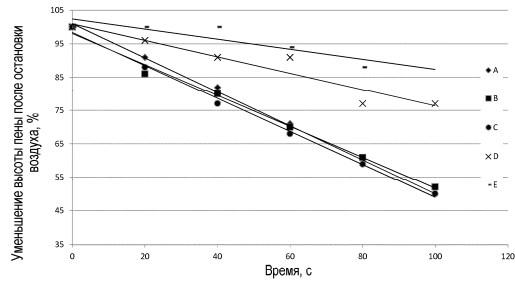
(IV),

в которой R представляет собой углеводородную группу, содержащую от 7 до 23, предпочтительно от 11 до 21 атомов углерода;  $R_1$  представляет собой H или  $CH_3$ , предпочтительно H;  $R_2$  представляет собой H или  $C_1-C_4$ -алкильную группу, предпочтительно H;  $R_3$  представляет собой H или  $CH_3$ , предпочтительно  $CH_3$ ; n представляет собой число от 1 до 20; p представляет собой число от 1 до 3, предпочтительно 1; X представляет собой  $H^+$  или катион, который является органическим или неорганическим; и m представляет собой заряд катиона и число от 1 до 2, предпочтительно 1; и соответствующие смеси; и вторичный коллектор, который выбирается из группы алкоксилатов разветвленных жирных спиртов, содержащих от 12 до 16 атомов углерода и имеющих степень разветвления от 1 до 3 и степень этоксилирования вплоть до 3, формулы



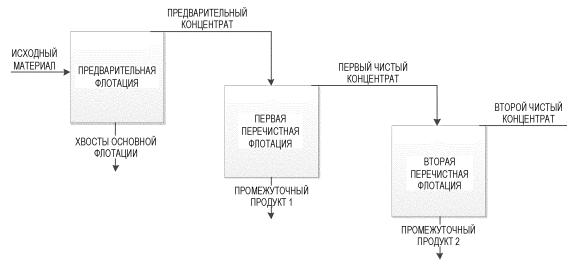
в которой R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 12 до 16 атомов углерода, и вышеупомянутая алкильная или алкенильная группа имеет степень разветвления от 1 до 3; EO представляет собой этиленоксидное звено; у представляет собой число до 3.

13. Композиция по п.12, в которой массовое соотношение первичного коллектора и вторичного коллектора составляет от 15:85 до 99:1.



A - Echal 13+1,5EO (изобретение); B - Maripal 0 +1,5EO (изобретение); C - Ветол 259 (сравнение); D - Safol 23+1,5EO (сравнение); E - Aifol 12/14S+1,5EO (сравнение)

Фиг. 1



Фиг. 2

