(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202192951 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.08

(22) Дата подачи заявки
2020.04.27

(51) Int. Cl. ***B03D 1/01*** (2006.01)
C07C 213/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ФЛОТАЦИИ СИЛИКАТСОДЕРЖАЩЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОННОГО СОБИРАТЕЛЯ

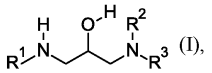
(31) **19171801.4**
(32) **2019.04.30**
(33) **EP**
(86) **PCT/EP2020/061604**
(87) **WO 2020/221685 2020.11.05**

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
Михайловски Алексей, Панченко Александр, Ципфель Ханнес Фердинанд, Эрнст Мартин (DE), Будемберг Габриела (BR), Дребоф Недко Штефаноф, Фон Крог Зильфиа, Кюльцер Тамара, Фан Лонг (DE)

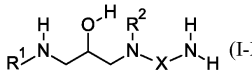
(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается способа производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации, при этом указанный способ включает этап (c) добавления соединения формулы (I)



(I),

в которой R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или соли протонированного соединения формулы (I) и аниона, к приготовленной водной пульпе руды и, при необходимости, одному или более вспомогательным средствам флотации, с получением водной смеси. Кроме того, раскрыт способ производства определенной группы соединений формулы (I), т.е. соединений формулы (I-X)



(I-X),

в которой R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2 и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным.

202192951 A1

202192951 A1

Способ флотации силикатсодержащей железной руды с использованием катионного собирателя

Описание

Настоящее изобретение касается способа производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации с помощью производных 3-амино-2-гидроксипропиламина. Дополнительные варианты осуществления касаются применения производных 3-амино-2-гидроксипропиламина в качестве флотационного собирателя, особых производных 3-амино-2-гидроксипропиламина как таковых и способа производства особых производных 3-амино-2-гидроксипропиламина.

Для осуществления обычного процесса обогащения железной руды требуется стадия флотации для удаления оксида кремния (SiO_2) из ценного железосодержащего минерала, например, из класса оксидов, такого как гематит или магнетит, и, таким образом, для получения концентрата с высоким содержанием железосодержащих минералов. Концентрат с высоким содержанием железосодержащих минералов может использоваться для производства высококачественной стали. Удаление SiO_2 из различных руд с помощью пенной флотации в комбинации с гидрофобными аминами является известным процессом. С использованием подходящих аминов можно гидрофобизировать отрицательно заряженные частицы силиката. При подаче воздуха во флотационную камеру образуются гидрофобные пузырьки газа, которые могут транспортировать гидрофобизированные частицы силиката в верхнюю часть флотационной камеры. Гидрофобизированные частицы силиката попадают в образовавшуюся пену, которую можно стабилизировать с использованием соответствующего химического вещества, выступающего в качестве регулятора пенообразования. Наконец, осуществляют удаление пены из верхней части флотационной камеры, а обогащенный минерал остается в нижней части флотационной камеры.

В документе CA 1273024 описан способ и композиции для обогащения железосодержащих руд, содержащих силикатные и фосфатные минералы, путем пенной флотации, при этом указанные способ и композиции включают использование в качестве собирателей комбинации первичного амина и соединения азота, содержащего анионную группу, выбранную из метиленкарбоновой кислоты, этиленфосфорной кислоты и метиленфосфоновой кислоты. Первичный амин имеет общую формулу R_1-[$OC_{n1}H_{2n1}$]$_{m1}$-[$NHC_{n2}H_{2n2}$]$_{m2}$-NH_2, причем R_1 означает углеводородную группу с 6 - 18 атомами углерода, n1 и n2 означают 2 или 3; m1 означает число от 0 до 1, и m2 означает число от 0 до 1. В контрольном примере и в Примерах 3 - 13 используют ($C_{8-10}H_{17-21}$)-$O(CH_2)_3$-NH_2. В Примере 1 используют $C_{10}H_{21}$-NH_2. В Примере 2 используют $C_{10}H_{21}O(CH_2)_3$-NH-$(CH_2)_3NH_2$.

В документе CA 2205885 описаны алкиламины, алкилдиамины, алкилполиамины, эфироамины и эфирполиамины, нейтрализованные C3-24 карбоновыми кислотами, которые обеспечивают улучшенную текучесть и в некоторых случаях образуют стабильные дисперсии в воде. Они могут эффективно использоваться для пенной флотации при удалении примесей из руды. В частности, описывается удаление кремнистых примесей из железосодержащей руды при высоких значениях pH. Предпочтительные алкилдиамины имеют формулу $(R^6)(R^7)N(CH_2)_{2-3}N(R^8)(R^9)$, где каждая из групп R^6, R^7, R^8 и R^9 представляет собой алкил, содержащий 1 - 30 атомов углерода, или R^7, R^8 и/или R^9 могут представлять собой водород. Группы R^{6-9} могут быть разветвленными, неразветвленными, циклическими или ароматическими. Алкилполиамины включают алкилполиамины с формулой X-(alk-$N(R^{10})$)$_p$-Y, где X означает -NH_2 или -H, p означает 2 - 10, каждая alk-группа представляет собой независимо алкилен, содержащий 1 - 6 атомов углерода, каждая группа R^{10} представляет собой независимо -H или алкил, содержащий 1 - 22 атома углерода, а Y представляет собой -H, алкил, содержащий 1 - 22 атома углерода, или алкенил, содержащий 2 - 22 атома углерода. В примерах используются первичные кокосовые жирные амины, первичный амин н-додецилэфира, изододецилэфирамин, эфирамин, соответствующий формуле (C_8-C_{10}-алкил)-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2.

В документе CA 2205886 описаны алкиламины, алкилдиамины, алкилполиамины, эфироамины и эфирполиамины, нейтрализованные C3-24 карбоновыми кислотами, которые обеспечивают улучшенную текучесть и

стабильность и легко образуют стабильные однофазные дисперсии в воде. Они могут эффективно использоваться для пенной флотации при удалении кремнистых примесей из руд, таких как магнитные и гематитовые железные руды, при высоком pH. Предпочтительные алкилдиамины имеют формулу $(R^6)(R^7)N(CH_2)_{2-3}N(R^8)(R^9)$, где каждая из групп R^6, R^7, R^8 и R^9 представляет собой алкил, содержащий 1 - 30 атомов углерода, или R^7, R^8 и/или R^9 могут представлять собой водород. Группы R^{6-9} могут быть разветвленными, неразветвленными, циклическими или ароматическими. Алкилполиамины включают алкилполиамины с формулой $X-(alk-N(R^{10}))_p-Y$, где X означает $-NH_2$ или -H, p означает 2 - 10, каждая alk-группа представляет собой независимо алкилен, содержащий 1 - 6 атомов углерода, каждая группа R^{10} представляет собой независимо -H или алкил, содержащий 1 - 22 атома углерода, а Y представляет собой -H, алкил, содержащий 1 - 22 атома углерода, или алкенил, содержащий 2 -22 атома углерода. В примерах используют первичные кокосовые жирные амины, первичный амин н-додецилэфира, изододецилэфирамин, эфирамин, преимущественно соответствующий формуле $R^3-O-R^4-NH-R^5-NH_2$, где R^3 представляет собой неразветвленный C_{14}-алкил, а R^4 и R^5 представляют собой неразветвленный C_3-алкил, и эфирдиамин, преимущественно соответствующий формуле $R^3-O-R^4-NH-R^5-NH_2$, где R^3 представляет собой смесь неразветвленного C_{12} и C_{14}-алкила, а R^4 и R^5 представляют собой неразветвленный C_3-алкил.

В документе SE 421177 описано обогащение оксидных минералов, таких как минеральное железо и минеральный кальций, за счет отделения кремнийсодержащих частиц путем пенной флотации. В качестве собирателя в процессе используют комбинацию эфирдиамина и жирного амина. С помощью этого процесса обеспечивается возможность уменьшения степени загрязнения без снижения требований к выходу. Устройство для осуществления способа включает комбинацию эфирдиамина и жирного амина, предпочтительно жирного диамина, причем присутствует избыток массы эфирдиамина, а отношение между эфирдиамином и жирным амином больше чем 1,0:1. В примерах используют N-(3-додекоксилпропил)пропилендиамин, додецил-1,3-пропилендиамин, 3-додекокси-пропилен амин, N-(3-ноноксипропил)пропилендиамин, N-(3-декоксипропил)-пропилендиамин, N-(3-ундекоксипропил)пропилендиамин, коко-1,3-пропилен-диамин и кокоамин.

В документе US 4168227 описан способ обогащения окисленных руд путем пенной флотации. В качестве собирателя используют комбинацию, содержащую: по меньшей мере, первое соединение, выбранное из продуктов амино-1-алкана с общей формулой R_1-(NH-CH_2-CH_2-CH_2)$_n$-NH_2, причем R_1 представляет собой насыщенную или ненасыщенную, разветвленную или неразветвленную углеродную группу, содержащую 8 - 18 атомов углерода, а n – целое число в диапазоне от 0 до 3, и, по меньшей мере, второе соединение, выбранное из продуктов аминоэфира с одной амино функцией и, по меньшей мере, одной эфирной функцией общей формулы R_2-O-(CH_2-CH_2-O)$_n$-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2, причем R_2 представляет собой насыщенную или ненасыщенную, разветвленную или неразветвленную углеродную группу, содержащую 2 - 18 атомов углерода, а n – целое число в диапазоне от 0 до 2. В примерах алкиламин представляет собой жирный амин, полученный из кокосового жмыха, первый эфирамин имеет формулу R-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2, где R получена из смеси н-октанола и н-деканола, второй эфирамин миеет формулу R-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2, где R получена из н-дециклического спирта, третий эфирамин имеет формулу R-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2, где R получена из моногексициклического эфира этиленгликоля, а четвертый эфирамин имеет формулу R-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2, где R получена из н-октанола.

В документе GB 1343957 описано, что руды класса оксидов ниобия, например, пирохлор, микролит или перовскит, содержащие шламы, обогащаются путем преобразования измельченной руды в водную пульпу и пенной флотации после добавления пенообразующего вещества и флотационного собирателя для сбора частиц руды, богатых ниобием, в пене. Флотационный собиратель состоит, по меньшей мере, из одного алифатического полиамина с общей формулой R-[NH-(CH_2)$_p$]$_n$-NH_2, где n больше 1, p – число от 2 до 6, а R – углеродный радикал с 8 - 22 атомами углерода, предпочтительно с 16 - 18 атомами углерода. К пульпе может быть добавлен подавитель пустой породы. Полиаминами, указанными в качестве собирателей, являются N-алкил-дипропилентриамин и N-алкил-трипропилен-тетрамин и их смеси. Для их более эффективной дисперсии или растворения в воде полиамины могут быть, по меньшей мере, частично, обработаны соляной кислотой с образованием соли амина или растворителем. В примерах используют N-алкил-дипропилентриамин и N-алкил-трипропилентетрамин и диамин. Используемая алкильная группа дополнительно не указывается.

В документе GB 957723 описано, что твердые частицы подвергаются поверхностной обработке водной эмульсией соединения $R-[NH-(CH_2)_p]_n-NH_2$, причем R представляет собой насыщенную или ненасыщенную, разветвленную или неразветвленную, алифатическую или циклоалифатическую C8-C22 углеводородную группу (или соответствующую ацил-группу); n – целое число от 2 до 5, а p – 2 или 3. Соединения могут смешиваться с керосином, веретенным маслом, антраценовым маслом, соевым маслом или талловым жиром. Указанными полиаминами для получения соединений являются дипропилен триамин, трипропилен тетрамин и тетрапропилен пентамин. В примерах указано, что дипропилен триамин, трипропилен тетрамин и тетрапропилен пентамин получены из талловой кислоты, в которой углеродные цепи содержат по преимуществу 16 - 18 атомов углерода, при этом одна часть цепи, которая содержит 18 атомов углерода, имеет двойную связь. В примерах использовали эти 3 полиамина.

В документе WO 2008/077849 описан процесс обратной пенной флотации для удаления силикатов из железной руды с $K_{80} \geq 110$ мкм с использованием препаратов, содержащих алкил эфирдиамин и алкил эфирмоноамин, алкиламин или алкил диамин. Композиция собирателя содержит первый компонент a), который может быть описан общей формулой (I) $R^1O-A-NH(CH_2)_nNH_2$, причем R^1 представляет собой разветвленную или неразветвленную гидрокарбильную с 12-15 атомами углерода, A – группа CH_2CHXCH_2-, где X означает водород или гидроксильную группу, n – число от 2 до 6; и второй компонент b), который может быть соответствующим образом выбран из группы соединений, описываемых формулами: R^2NH_2 (IIa), $R^3NHC_3H_6NH_2$ (IIIa), $R^2OC_3H_6NH_2$ (IIb) и $R^3OC_3H_6NHC_3H_6NH_2$ (IIIb), причем R^2 – разветвленная или неразветвленная гидрокарбильная группа с 12-24 атомами углерода, а R^3 – разветвленная или неразветвленная гидрокарбильная группа с 16-24 атомами углерода. В примерах исполльзуются N-(3-изотридекоксипропил)-1,3-пропандиамин, N-(C8-C10 алкоксипропил)амин, N-(C12 алкоксипропил)амин, N-(C14-C15 алкоксипропил)амин, олеиламин, (кокоалкил)амин, N-(талловый алкил)-1,3-пропандиамин, N-(олеил)-1,3-пропандиамин, N-(C12 алкоксипропил)-1,3-пропандиамин, N-(кокоалкил)-1,3-пропандиамин, N-(изотридекоксипропил)амин, (C10-алкил)амин и N-(C12 алкоксипропил)-1,3-пропандиамин.

В документе WO 2012/139985 описаны соединения формул: RO-X-NH_2 (Ia); RO-X-$NH_3^+Y^-$ (Ib); RO-X-NH-Z-NH_2 (IIa) и RO-X-NH-Z-$NH_3^+Y^-$ (IIb), где X означает группу алифатического алкилена, содержащую 2 - 6 атомов углерода; Z – группа алифатического алкилена, содержащая 2 - 6 атомов углерода; Y – анион; и R – алифатическая изо-$C_{13}H_{27}$-группа со средней степенью разветвленности в диапазоне от 1,5 до 3,5. В частности, эти соединения могут использоваться в качестве флотационных собирателей для обогащения железосодержащего минерала из железной руды, содержащей силикат. В примерах используются изо-$C_{13}H_{27}$-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 со средней степенью разветвленности в диапазоне от 2,0 до 2,4, изо-$C_{13}H_{27}$-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 со средней степенью разветвленности в диапазоне от 2,0 до 2,4, iC12оксипропиламин, iC13оксипропил-1,3-пропандиамин, iC12оксипропил-1,3-пропандиамин и 3,6,8,8-тетраметилнонан-1-амин.

В документе US 4760189 описан процесс получения соединений формулы R-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-NH_2, где R означает радикал C_1-C_{30}-алкила, отличающийся тем, что аммиак реагирует с соединением формулы R-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-X, где R имеет приведенное значение, а X означает атом галогена. Осуществляют исследование бактерицидной активности некоторых из указанных соединений.

В документе GB 2148294 описаны соли с формулой Y-NH_3^+ RCO_2^- (I), где Y – группа формулы $R^1XCH_2CH(OH)CH_2$-, R и R^1 являются одинаковыми или различными, при этом они представлют собой разветвленную или неразветвленную алкильную группу с 1 - 18 атомами углерода, разветвленную или неразветвленную алкенильную группу с 2 - 18 атомами углерода, циклоалкильную группу с 4 - 12 атомими в кольце, арильную группу с 6-10 атомими в кольце, или аралкильную группу с 7 - 10 атомами углерода; и X означает O, CO_2, NH, NR^2 или S (R^2 – разветвленная или неразветвленная алкильная группа с 1 - 18 атомами углерода или алкенильная группа с 2 - 18 атомами углерода). Эти соли могут использоваться в качестве ингибиторов коррозии.

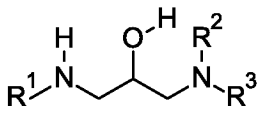
По-прежнему существует потребность в улучшенных способах обратной флотации руд, содержащих железосодержащие минералы и силикаты. В частности, качество руд за последнее время снизилось. При более высоком содержании SiO_2 в руде селективное удаление силикатов сложнее, чем в прошлом, когда в рудах было

более низкое содержание SiO_2. С одной стороны, необходимо, чтобы в процессе флотации не происходили потери железосодержащего минерала, то есть необходимо обеспечить высокую степень извлечения, а с другой стороны, необходимо обеспечить низкое содержание SiO_2 в концентрате, обогащенном железосодержащим минералом, то есть обеспечить селективность. В частности, для процессов прямого восстановления с использованием концентрата желательно низкое содержание SiO_2. Как правило, на руднике, как на участке переработки руды, устанавливают максимальный уровень остаточного содержания SiO_2, который может оставаться в концентрате в конце процесса флотации. К примеру, такой уровень может составлять 2 мас.%. Обычно цель состоит в том, чтобы, по меньшей мере, обеспечить этот максимальный уровень оксида кремния без значительной потери содержания железосодержащих минералов. Более эффективное извлечение в сочетании с сопоставимой или лучшей селективностью позволяет снизить потери железосодержащего минерала в хвостах и дает преимущества с экономической точки зрения.

Цель настоящего изобретения – получить способ производства концентрата, обогащенного железосодержащим минералом, высокую степень извлечения железосодержащего минерала из используемой руды и низкое содержание SiO_2 в используемой руде. В то же время, является преимуществом, если в способе материал используют в относительно химически чистой и, следовательно, в однородной форме, что целесообразно с экономической точки зрения. При использовании относительно химически чистого материала в соочетании с другими материалами, в частности, с другими совместными собирателями, свойства такого материала могут быть точно скорректированы в соответствии со свойствами определенной руды.

Цель изобретения достигается, в соответствии с изобретением, способом производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации, при этом указанный способ включает этап

(c) добавления соединения формулы I


(I),

причем R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или

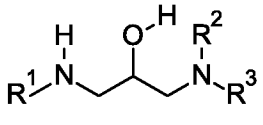
соли протонированного соединения формулы I и аниона,

к приготовленной водной пульпе руды и, при необходимости, одному или более вспомогательным средствам флотации, с получением водной смеси.

Предпочтительно, способ производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации, включает этап

(c) добавления амина к приготовленной водной пульпе руды и, при необходимости, одному или более вспомогательным средствам флотации, с получением водной смеси,

отличающийся тем, что амин представляет собой соединение формулы I


(I),

причем R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или

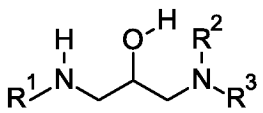
соли протонированного соединения формулы I и аниона.

Предпочтительно, способ производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, включает следующие этапы

(a) предоставление руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат,

(b) приготовление из предоставленной руды водной пульпы путем добавления воды и, при необходимости, одного или более вспомогательных средств флотации,

(c) добавление соединения формулы I


(I),

в которой R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или

соли протонированного соединения формулы I и аниона,

к приготовленной водной пульпе руды и, при необходимости, одному или более вспомогательным средствам флотации, с получением водной смеси,

(d) аэрацию водной смеси во флотационной камере с образованием пены, которая обогащена силикатом, и удаление образовавшейся пены из флотационной камеры,

(e) получение концентрата, обогащенного железосодержащими минералами, во флотационной камере.

Этапы (a), (b), (c), (d) и (e) более подробно описывают обратную флотацию.

Руда, которая содержит железосодержащий минерал и силикат (SiO_2), получена, например, из магматических отложений или из осадочных отложений. Этап предоставления руды (a) включает, например, также дробление или помол, т.е. измельчение руды. В случае руды из магматического месторождения этап предоставления руды включает, например, также дробление и помол, т.е. измельчение руды. В случае руды из осадочного месторождения этап предоставления руды включает, например, дробление руды, в частности дробление руды и влажный помол руды. Предпочтительно, на этапе предоставления руды (a) получают частицы руды, 60% - 100% которых от общей массы частиц проходят

через стальной сито с ячейками 100 мкм при измерении стандартным сухим ситовым анализом.

Руда содержит, например, 20% - 80 мас.% силиката из расчета на массу руды, в частности, 25% - 75 мас.%, в особенности 30% - 55 мас.% и особенно 30% - 40 мас.%.

Предпочтительно, 90% - 100 мас.% железосодержащего минерала представляет собой оксид железа от всей массы железосодержащего минерала в руде. Еще более предпочтительно, по меньшей мере, 97% - 100 мас.% железосодержащего минерала представляет собой оксид желез, особенно предпочтительно 99% - 100%. Типичными оксидами железа являются гематит (Fe_2O_3 с содержанием железа 69,9 мас.%), магнетит (Fe_3O_4 с содержанием железа 72,4 мас.%) или их смеси. «Массовое содержание железа» означает массовое содержание атомов Fe.

Типичная руда содержит 40% - 70 мас.% гематита и 30% - 50 мас.% оксида кремния, в частности, 45% - 65 мас.% гематита и 30% - 45 мас.% оксида кремния.

Предпочтительной является руда, содержащая железосодержащий минерал, при этом более 50 мас.% содержащегося железосодержащего минерала является оксидом железа, который представляет собой гематит. Особенно предпочтительно, более 70% - 100% является оксидом железа, который представляет собой гематит.

В указанном способе соединение формулы I выступает в качестве собирателя для пенной флотации.

Соединение формулы I несет асимметричный атом углерода, то есть атом углерода, замещенный гидрокси-группой. Это приводит к получению двух энантиомеров. В случае разветвленного заместителя R^1 возможен дополнительный асимметричный атом углерода в зависимости от положения разветвления у заместителя. Это приводит к получению двух диастереомеров.

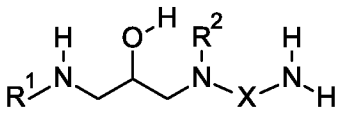
C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, представляет собой, например, н-нонил, 2-метилоктил, 7-метилоктил, н-децил, 2-метилнонил, 8-метилнонил, н-ундецил, 2-метилдецил, 9-метилдецил, н-додецил, 2-метилундецил, 10-метилундецил, н-тридецил, 2-метилдодецил, 11-метилдодецил, 2,10-диметилундецил, 7,10-диметилундецил, 2,6,9-триметилдецил, 2,7,9-триметилдецил, 3,6,9-триметилдецил, 2,4,6,8-тетраметилнонил, н-тетрадецил, 2-

метилтридецил, 12-метилтридецил, н-пентадецил, 2-метилтетрадецил, 13-метилтетрадецил, н-гексадецил, 2-метилпентадецил, 14-метилпентадецил, н-гептадецил, 2-метилгексадецил, 15-метилгексадецил, н-октадецил, 2-метилгептадецил, 16-метилгептадецил, (E)-октадец-9-енил, (Z)-октадец-9-енил, (E)-октадец-11-енил, (Z)-октадец-11-енил, (9Z,12Z)-октадека-9,12-диенил, н-нонадецил, 2-метилоктадецил, 17-метилоктадецил, н-икозил, 2-метилнонадецил, 18-метилнонадецил, н-геникозил, 2-метиликозил, 19-метиликозил, н-докозил, 2-метилгеникозил или 20-метилгеникозил. Предпочтительным является C_9-C_{18}-алкил, который является линейным или разветвленным, или C_{18}-алкенил, который является линейным. Очень предпочтительным является C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным. Весьма предпочтительным является C_{10}-C_{14}-алкил, который является линейным или разветвленным. Крайне предпочтительным является C_{12}-C_{14}-алкил, который является линейным или разветвленным. Особенно предпочтительным является C_{12}-C_{14}-алкил, который является линейным. Чрезвычайно предпочтительным является C_{12}-алкил, который является линейным (= н-додецил).

C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, представляет собой, например, метил, этил, н-пропил, 2-метилэтил, н-бутил, 1-метилпропил, 2-метилпропил или 1,1-диметилэтил. Предпочтительным является C_1-C_4-алкил, который является линейным. Очень предпочтительным является метил или этил, особенно предпочтительным является метил.

C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, представляет собой, например, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)H-$ (= 1-метилэтилен), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)H-CH_2-CH_2-$ или $-C(CH_3)H-C(CH_3)H-$. Предпочтительным является C_2-C_3-алкилен, который является линейным или разветвленным. Очень предпочтительным является $-CH_2-CH_2-$ или $-CH_2-CH_2-CH_2-$.

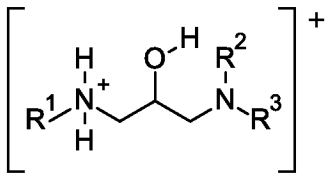
В случае когда R^3 означает $-X-NH_2$, формула I также выражается как формула I-X



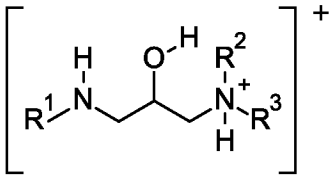
(I-X).

Анион представляет собой депротонированную форму кислоты A(-H)p, где -H представляет собой кислотный протон, а p – число кислотных протонов кислоты A(-H)p. В зависимости от силы кислоты A(-H)p, некоторые кислотные протоны кислоты A(-H)p могут не депротонироваться в соли с соединением формулы I.

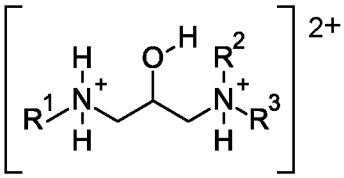
Когда R^3 означает H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, соль протонированного соединения формулы I и аниона также выражается формулой I-t1-1+, I-t2-1+ или I-t1-2+, и в случае когда R^3 означает -X-NH_2 – формулой I-X-t1-1+, I-X-t2-1+, I-X-t3-1+, I-X-t1-2+, I-X-t2-2+, I-X-t3-2+ или I-X-t1-3+


$(A^{y-})_{1/y}$

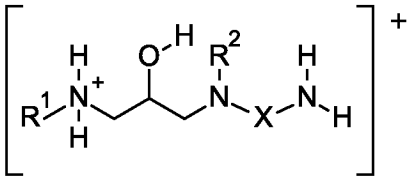
(I-t1-1+)


$(A^{y-})_{1/y}$

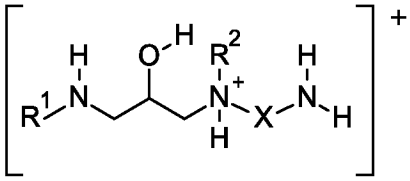
(I-t2-1+)


$[(A^{y-})_{1/y}]_2$

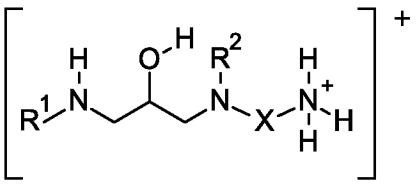
(I-t1-2+)


$(A^{y-})_{1/y}$

(I-X-t1-1+)

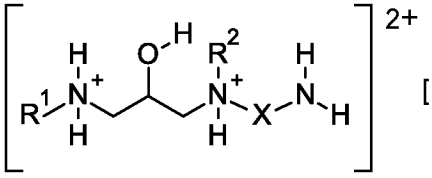

$(A^{y-})_{1/y}$

(I-X-t2-1+)



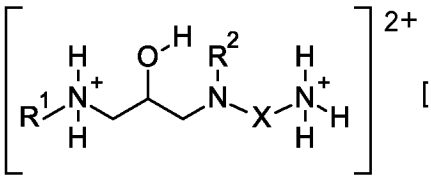
$(A^{y-})_{1/y}$

(I-X-t3-1+)



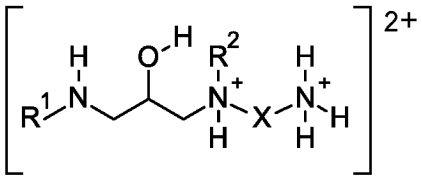
$[(A^{y-})_{1/y}]_2$

(I-X-t1-2+)



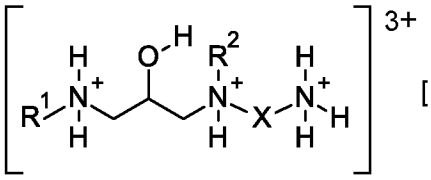
$[(A^{y-})_{1/y}]_2$

(I-X-t2-2+)



$[(A^{y-})_{1/y}]_2$

(I-X-t3-2+)



$[(A^{y-})_{1/y}]_3$

(I-X-t1-3+),

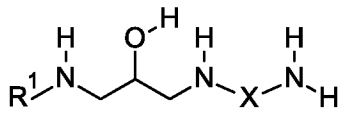
где A представляет собой анион, y – целое число, по меньшей мере, 1, y представляет собой отрицательный заряд аниона. y не мождет быть больше, чем p, которое означает число кислотных протонов кислоты A(-H)p. Предпочтительным является анион, который представляет собой депротонированную кислоту A(-H)p, где p означает 1, 2 или 3, а y означает 1, если p = 1, y означает 1 или 2, если p = 2, и y означает 1, 2 или 3, если p = 3.

Формулы I-t1-1+ и I-t2-1+ описывают таутомерные формы одной и той же соли. Формулы I-X-t1-1+, I-X-t2-1+ и I-X-t3-1+ описывают таутомерные формы одной и той же соли. Формулы I-X-t1-2+, I-X-t2-2+ и I-X-t3-2+ описывают таутомерные формы одной и той же соли.

Анион представляет собой, например, C_1-C_{18}-карбоксилат, фторид, хлорид, бромид, йодид, сульфонат, гидросульфат, сульфат, дигидрофосфат, гидрофосфат, фосфат, нитрат, гидрофторсиликат или фторсиликат. C_1-C_{18}-карбоксилат представляет собой, например, алифатический или олефиновый карбоксилат, предпочтительно алифатический C_1-C_{13}-карбоксилат, очень предпочтительно алифатический C_1-C_6-карбоксилат и особенно формат, ацетат или пропионат. Предпочтительным является C_1-C_{18}-карбоксилат, фторид, хлорид, сульфонат, гидросульфат, сульфат, дигидрофосфат, гидрофосфат, фосфат или нитрат. Очень предпочтительным является алифатический или олефиновый C_1-C_{18}-карбоксилат, особенно предпочтительным является формат, ацетат или пропионат.

Предпочтительным является способ, при котором анион представляет собой C_1-C_{18}-карбоксилат, фторид, хлорид, бромид, йодид, сульфонат, гидросульфат, сульфат, дигидрофосфат, гидрофосфат, фосфат, нитрат, гидрофторсиликат или фторсиликат.

В случае когда R^2 означает H, и R^3 означает -X-NH_2, формула I также выражается формулой II

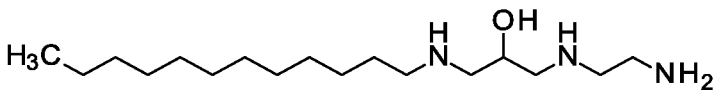

(II).

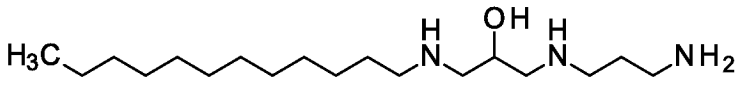
Предпочтительным является способ, при котором в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным.

Предпочтительным является способ, при котором в формуле I X означает -CH_2-CH_2- или -CH_2-CH_2-CH_2-.

Предпочтительным является способ, при котором в формуле I R^1 означает C_{10}-C_{14}-алкил, который является линейным или разветвленным.

Предпочтительным является способ, при котором соединение формулы I представляет собой соединение (101) или соединение (102)


(101)



(102).

Соединение формулы I добавляют предпочтительно в количестве 10 г - 300 г на тонну руды. Расчет производится по сухой руде. Очень предпочтительно, количество составляет 20 г - 200 г на тонну руды, особенно предпочтительно 30 г - 150 г на тонну руды, в частности, 40 г - 120 г на тонну руды, еще более предпочтительно 50 г - 90 г на тонну руды.

Предпочтительным является способ, при котором соединение формулы I добавляют в количестве 10 г - 300 г на тонну руды.

Значение pH на этапах (c) и (d) способа предпочтительно регулируется с использованием регулятора pH до определенного значения pH, как правило, до значения pH в диапазоне 8 - 12, в частности 9 - 11. Регулятор pH обычно представляет собой сильное основание, например, гидроксид натрия, гидроксид калия, карбонат натрия или карбонат калия. Предпочтительно, значение pH водной пульпы составляет 8 - 12, в частности, 9 - 11. Предпочтительно этап (c), то есть добавление соединения формулы к водной пульпе, проводится при значении pH в диапазоне 8 - 12, в частности, 9 - 11. Предпочтительно значение pH водной смеси составляет 8 - 12, в частности, 9 - 11. Предпочтительно этап (d), т.е. аэрацию водной смеси проводят при значении pH в диапазоне 8 - 12, в частности, 9 - 11. Предпочтительно этап (e), т.е. получение концентрата, обогащенного железосодержащими минералами, проводится при значении pH в диапазоне 8 - 12, в частности, 9 - 11. Регулированием значения pH обеспечивается то, что руда, в частности, частицы руды, имеют необходимый поверхностный заряд.

Предпочтительным является способ, при котором значение pH на этапе (c) составляет 8 - 12.

Предпочтительным является способ, при котором значение pH на этапе (c) и на этапе (b) составляет 8 - 12.

Предпочтительным является способ, при котором значение pH на этапе (c) и на этапе (d) составляет 8 - 12.

Предпочтительным является способ, при котором значение pH на этапе (c), на этапе (b) и на этапе (d) составляет 8 - 12.

Предпочтительным является способ, при котором значение pH на этапе (c), на этапе (b), на этапе (d) и на этапе (e) составляет 8 - 12.

Вспомогательное вещество для флотации представляет собой, например, подавитель, регулятор пенообразования, совместный собиратель или масло-наполнитель.

Подавитель помогает предотвратить флотацию того ингредиента руды, который не должен попасть в пену, или подавитель в целом обеспечивает селективность способа производства концентрата. Подавитель представляет собой, например, гидрофильный полисахарид, в частности крахмал или силикат натрия. Крахмал представляет собой, например, нативный крахмал или модифицированный крахмал. Нативный крахмал представляет собой, например, крахмал из кукурузы, пшеницы, овса, ячменя, риса, проса, картофеля, гороха, тапиоки или маниока. Нативный крахмал предпочтительно предварительно желатинизирован, то есть нагрет для желатинизации крахмала. Модифицированный крахмал может представлять собой деградированный крахмал, который имеет пониженную средневесовую молекулярную массу по сравнению с исходным крахмалом, химически модифицированный крахмал или комбинацию деградированного и химически модифицированного крахмала. Деградирование крахмала может осуществляться, например, путем окисления или обработки кислотой, основанием или ферментами. В результате деградирования, как правило, увеличивается содержание олигосахаридов или декстринов. Химическая модификация – это функционализация крахмала путем ковалентного связывания химической группы с крахмалом. Химически модифицированный крахмал может быть получен, например, путем эстерификации или этерификации крахмала. Эстерификацию кислоты крахмалом осуществляют, например, с использованием ангидрида кислоты или хлоридо кислоты. Этерификация крахмала может осуществляться, например, с использованием органического реагента, который содержит реактивную эпоксидную функциональную группу. Предпочтительным является подавитель, который представляет собой нативный крахмал, в частности, предварительно желатинизированный крахмал. Подавитель предпочтительно добавляют в количестве 100 - 3000 г на тонну руды. Расчет осуществляют по сухой руде. Очень предпочтительно, количество составляет 300 г - 2200 г на тонну руды, особенно предпочтительно 400 г - 1900 г на тонну руды,

в частности, 500 г - 1700 г на тонну руды, еще более предпочтительно 600 г - 1400 г на тонну руды.

Регулятор пенообразования повышает эффективность способа производства, препятствуя образованию пены. Одним из свойств пены является, например, высота пены и, соответственно, объем пены или стабильность пены, то есть время оседания пены после прекращения аэрации. Регулятор пенообразования представляет собой, например, сосновое масло, метилизобутил карбинол, C_6-C_{12} спирт, в частности, 2-этилгексанол или гексанол, спиртовой эфир, в частноси, смесь, содержащую 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутират, терпинол, триэтоксибутан, алкоксилированный спирт, в частности, этоксилированный и/или пропоксилированный спирт, полиэтиленгликоль или полипропиленгликоль.

Совместный собиратель представляет собой поверхностно-активное соединение, которое отличается от соединения формулы I. Совместный собиратель может быть, например, катионным, неионным или анионным, предпочтительно катионным или неионным, очень предпочтительно – катионным. Катионный совместный собиратель представляет собой, например, C_9-C_{18}-алкиламин, 2-(C_9-C_{18}-алкил-амино)этил-1-амин, N'-(C_9-C_{18}-алкил)пропан-1,3-диамин, 3-(C_9-C_{18} алкокси)пропил-1-амин, N'-(3-(C_9-C_{18} алкокси)пропил)пропан-1,3-диамин. Неионный совместный собиратель представляет собой, например, разветвленный C_9-C_{15}-алкиловый спирт или разветвленный этоксилированный C_9-C_{15}-алкиловый спирт, который этоксилирован 2-4 молями этиленоксида. В случае использования совместного собирателя в качестве вспомогательного вещества для флотации, совместный собиратель может добавляиться вместе с соединением формулы I. В этом случае эта часть этапа (b) осуществляют одновременно с этапом (c).

Масло-наполнитель представляет собой, например, керосин.

Предпочтительным является способ, при котором на этапе (b) добавляют одно или более вспомогательных веществ для флотации, одно из вспомогательных средств флотации представляет собой подавитель, регулятор пенообразования, совместный собиратель или масло-наполнитель.

Предпочтительным является способ, при котором одно из вспомогательных средств флотации, добавленных на этапе (b), представляет собой подавитель.

Предпочтительным является способ, при котором одно из вспомогательных средств флотации, добавленных на этапе (b), представляет собой подавитель, который является крахмалом.

Предпочтительным является способ, при котором одно из вспомогательных средств флотации, добавленных на этапе (b), представляет собой подавитель, и одно из вспомогательных средств флотации является совместным собирателем, который добавляют на этапе (b) перед этапом (c) или добавляют одновременно с соединением формулы I.

В способе получения концентрата может использоваться обычное оборудование для обратной флотации. Предпочтительно, соединение формулы I и, при необходимости, одно или несколько вспомогательных веществ для флотации, которые представляют собой совместный собиратель, добавляют к водной пульпе, которая уже находится во флотационной камере, которую используют для аэрации смеси на этапе (d).

После добавления соединения формулы I к водной пульпе, полученную водную смесь предпочтительно выдерживают в течение периода кондиционирования, в частности, при перемешивании, до аэрирования водной смеси. В результате этого при использовании соединения формулы I и, при необходимости, вспомогательного вещества для флотации, которое представляет собой совместный собиратель, осуществляют кондиционирование руды, в частности частиц руды, в водной смеси. Продолжительность периода кондиционирования может составлять, например, одну минуту или до 10 - 15 минут.

При аэрации водной смеси воздух, как правило, подают в нижнюю часть флотационной камеры. Образуются пузырьки воздуха, которые поднимаются к поверхности с образованием на поверхности пены. Подача воздуха может продолжаться до тех пор, пока не прекратится пенообразование. Это может длиться, например, одну минуту или 15 - 20 минут. Пену удаляют.

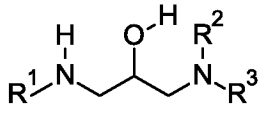
Для получения концентрата, обогащенного железосодержащими минералами, аэрацию обычно прекращают. Концентрат, богатый железосодержщим минералом, как правило, опускается на дно флотационной камеры.

В некоторых случаях может быть целесообразно повторно обработать концентрат, обогащенный железосодержащими минералами, аналогичным образом. Например, могут повторяться этапы (c) и (d): перед этапом (e) осуществляют этап (d-c), а за ним следует этап (d-d).

Концентрат, богатый железосодержащим минералом, предпочтительно содержит не менее 60 мас.% атомов Fe от общей массы концентрата, богатого железосодержащим минералом, предпочтительно 65 мас.%. Вес атомов Fe означает массовое содержание железа. Концентрат, богатый железосодержащим минералом, содержит предпочтительно менее 2 мас.% SiO_2 от общей массы концентрата, богатого железосодержащим минералом, предпочтительно менее 1,9 мас.%, особенно предпочтительно 1,8% или менее 1,8 мас.% SiO_2. Концентрат, богатый железосодержащим минералом, содержит предпочтительно, по меньшей мере, 60 мас.% атомов Fe и менее 2 мас.% SiO_2 от общей массы концентрата, богатого железосодержащим минералом, очень предпочтительно, по меньшей мере, 65 мас.% атомов Fe и менее 1,9 мас.% SiO_2.

Вышеописанные преимущества для способа производства концентрата или для добавленного соединения формулы I описаны для способа. Эти преимущества относятся также к дополнительным вариантам осуществления изобретения.

Еще один вариант осуществления изобретения касается применения соединения формулы I

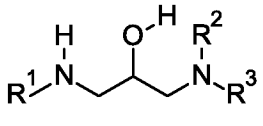

(I),

причем R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или

соли протонированного соединения формулы I и аниона

в качестве флотационного собирателя для производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации.

Предпочтительным является применение амина в качества флотационного собирателя для производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации, отличающийся тем, что амин представляет собой соединение формулы I

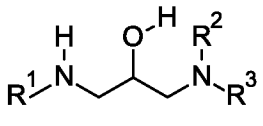

(I),

причем R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или

соль протонированного соединения формулы I и аниона.

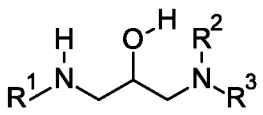
Предпочтительным является применение, причем в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным.

Еще один вариант осуществления изобретения касается соединения формулы I


(I),

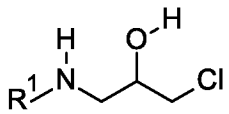
причем в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или соли протонированного соединения формулы I и аниона.

Еще один вариант осуществления изобретения касается способа производства соединения формулы I


(I),

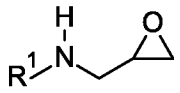
причем в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, при этом указанный способ включает этап

(I) реакции соединения формулы INT-I-1

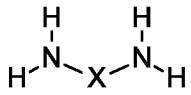

(INT-I-1)

и основания,

или соединения формулы INT-I-2


(INT-I-2)

с соединением формулы INT-II


(INT-II),

с получением соединения формулы I.

Было обнаружено, что реакция соединения формулы INT-II с соединением формулы INT-I-1 и основания или соединения формулы INT-I-2 приводит к получению соединения формулы I в химически относительно чистом виде. Как правило, ожидается что полученные молекулы соединения формулы I далее будут реагировать с соединением формул INT-I-1 или INT-I-2 в виду одной первичной и двух вторичных аминных функциональных групп в соединении формулы I. Также ожидается, что соединение формулы INT-I-1 или INT-I-2 реагирует само с собой в виду вторичной функциональной аминной группы. «Относительно химически чистый» в контексте настоящего изобретения означает, что из выделенного материала, по меньшей мере, 75% молярного количества соединения формул INT-

I-1 и INT-I-2 реагирует с соединением формулы I, предпочтительно 80% - 100%, очень предпочтительно 85% - 100% и особенно предпочтительно 90% - 100%.

Основание представляет собой, например, алкоксилат натрия, алкоксилат калия, гидроксид натрия или гидроксид калия. Алкоксилат представляет собой, например, метоксилат, этоксилат или пропоксилат.

Реакция предпочтительно проходит в растворителе или без растворителя, предпочтительно в растворителе, которым является спирт, простой эфир или кетон, особенно предпочтительно в растворителе, которым является спирт, еще более предпочтительно в растворителе, которым является метанол, этанол, пропанол или бутанол.

Молярное отношение между суммой соединения формулы INT-I-1 и соединения INT-I-2 и соединения формулы INT-II предпочтительно составляет 0,1 -1,2, очень предпочтительно 0,15 - 1,1, особенно предпочтительно 0,18 - 1, особенно предпочтительно 0,2 - 0,9.

Ниже приведены схемы и их описание, с Фиг. 1 по Фиг. 8.

Фиг. 1 показывает спектр ^{1}H-ЯМР в $CDCl_3$ материала, полученного в примере A-2.

Фиг. 2 показывает спектр ^{1}H-ЯМР в диапазоне от около 0.5 ч./млн. до около 4.0 ч./млн. материала, полученного в примере A-2 в $CDCl_3$. Фиг. 2 является увеличенным участком из Фиг. 1.

Фиг. 3 показывает спектр ^{13}C-ЯМР в $CDCl_3$ материала, полученного в примере A-2.

Фиг. 4 показывает спектр ^{1}H-ЯМР в $CDCl_3$ материала, полученного в примере A-3.

Фиг. 5 показывает спектр ^{13}C-ЯМР в $CDCl_3$ материала, полученного в примере A-3.

Фиг. 6 показывает спектр ^{1}H-ЯМР в $CDCl_3$ материала, полученного в примере A-4.

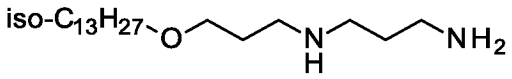
Фиг. 7 показывает спектр ^{1}H-ЯМР в диапазоне от около 2.30 ч./млн. до около 2.95 ч./млн. материала, полученного в примере A-4 в $CDCl_3$. Фиг. 7 является увеличенным участком из Фиг. 6.

Фиг. 8 показывает спектр ^{13}C-ЯМР в $CDCl_3$ материала, полученного в примере A-4.

Настоящее изобретение поясняется следующими примерами, которые не несут ограничительного характера. Если не указано иное, процентные значения означают массовый процент.

A) используемые собиратели и прекурсор

A-1: N'-(изотридекоксипропил)пропан-1,3-диамин

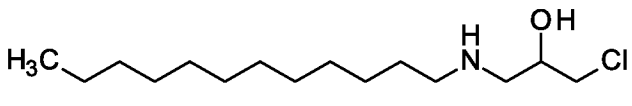


(301)

Изотридеканол N (степень разветвленности ~2,2) взаимодействует в реакции Михаэля с акрилонитрилом в мольном отношении 1:1. За этим следует гидрирование промежуточного продукта над кобальтом Ренея с получением 3-изотридекоксипропан-1-амина. На следующей стадии добавляют дополнительное количество акрилонитрила в молярном отношении 1: 1 и осуществляют реакцию Михаэля. Затем осуществляют гидрирование над кобальтом Ренея. Путем газовой хроматографии было определено, что полученный материал содержит 2,9% изотридеканола N, 11,7% изотридекоксипропан-1-амина, 78,1% N'-(изотридекоксипропил)пропан-1,3-диамина (представлен как соединение (301)) и 4,0% N''-[3-(3-тридекоксипропиламино)пропил]пропан-1,3-диамина. Полученный материал используют для сравнительного примера A-1.

Полученный материал является обычным типом аминного собирателя для обогащения железной руды в соответствии с описанием в документе WO 2012-139985, который удаляет оксид кремния в процессе обратной флотации.

A-2: 1-хлор-3-(додециламино)пропан-2-ол

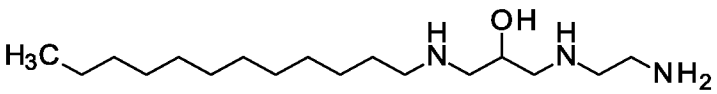


(201)

Перемешанный раствор додециламина (200 г, 1.08 моль) в изопропаноле (540 мЛ) охлаждают до 15 °С и каплями добавляют эпихлоргидрин (100 г, 1.08 моль). Скорость добавления регулируют таким образом, чтобы реакционная смесь не превышала 30 °С. После полного добавления, реакционную смесь перемешивают в течение 18 ч при температуре окружающей среды и затем охлаждают в ледяной бане. Белый осадок собирают фильтрованием, промывают холодным изопропанолом и высушивают под вакуумом. Получают 1-хлор-3-(додециламино)пропан-2-ол (116 7, 38% / представленный как соединение (201) / CAS-№ 1191-55-5) в виде белого твердого вещества.

Спектры ^{1}H-ЯМР (500 MHz) и ^{13}C-ЯМР (125 MHz) белого твердого вещества измеряют в $CDCl_3$. Фиг. 1 и Фиг. 2 представляют спектр ^{1}H-ЯМР. Фиг. 3 представляет спектр ^{13}C-ЯМР.

А-3: 1-((2-аминоэтил)амино)-3-(додециламино)пропан-2-ол

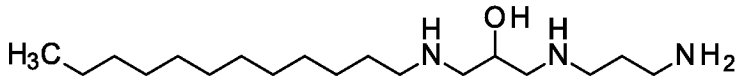


(101)

Материал, полученный из А-2 (100 г, 0.36 моль, рассчитанный на основе 1-хлор-3-(додециламино)пропан-2-ола) и этан-1,2-диамин (108 г, 1.80 моль) растворяют в этаноле (800 мЛ). Раствор метилата натрия в метаноле (25.3 мас.%, 81.3 г, 0.38 моль) добавляют каплями при температуре окружающей среды, и смесь перемешивают в течение ночи. Полученную суспензию отфильтровывают, и фильтрпрессную лепёшку промывают этанолом. Объединенные концентраты концентрируют при пониженном давлении, и остаток высушивают под вакуумом (95 °С, 15 мбар), с получением материала, состоящего главным образом из 1-((2-аминоэтил)амино)-3-(додециламино)пропан-2-ола (97.8 г, 90% рассчитанного на основе 1-((2-аминоэтил)амино)-3-(додециламино)пропан-2-ола / представленного как соединение (101)) в виде белого твердого вещества.

Спектры ^{1}H-ЯМР (500 MHz) и ^{13}C-ЯМР (125 MHz) белого твердого вещества измеряют в $CDCl_3$. Фиг. 4 представляет спектр ^{1}H-ЯМР. Фиг. 5 представляет спектр ^{13}C-ЯМР.

А-4: 1-((3-аминопропил)амино)-3-(додециламино)пропан-2-ол



(102)

Материал, полученный из А-2 (100 г, 0.36 моль, рассчитанный на основе 1-хлор-3-(додециламино)пропан-2-ола) и пропан-1,3-диамин (133 г, 1.79 моль) растворяют в этаноле (800 мЛ). Раствор метилата натрия в метаноле (25.3 мас.%, 81.3 г, 0.38 моль) добавляют каплями при температуре окружающей среды, и смесь перемешивают в течение ночи. Полученную суспензию отфильтровывают, и фильтрпрессную лепёшку промывают этанолом. Объединенные концентраты концентрируют при пониженном давлении, и остаток высушивают под вакуумом (95 °C, 15 мбар) с получением продукта, состоящего главным образом из 1-((3-аминопропил)амино)-3-(додециламино)пропан-2-ола (102 г, 90%, рассчитанный на основе 1-((3-аминопропил)амино)-3-(додециламино)пропан-2-ола/ представленного как соединение (102)) в виде белого твердого вещества.

Спектры ^{1}H-ЯМР (500 MHz) и ^{13}C-ЯМР (125 MHz) белого твердого вещества измеряют в $CDCl_3$. Фиг. 6 и Фиг. 7 представляют спектр ^{1}H-ЯМР. Фиг. 8 представляет спектр ^{13}C-ЯМР.

B) Флотация

Настоящее изобретение поясняется следующими примерами, которые не несут ограничительного характера. Если не указано иное, процентные значения означают массовый процент.

500 г руды (на основе гематита, 63% Fe_2O_3 [44% атомов Fe], 34% SiO_2), которую измельчали до состояния, при котором 80% частиц проходит сито с размером ячеек 100 мкм (при измерении стандартным сухим ситовым анализом), поместили во флотационную камеру объемом 1,5 л флотационного устройства Denver D10. Добавляют 500 мл дистиллированной воды при температуре окружающей среды (~21 °C), в результате чего происходит образование 50% твердых веществ. Эту пульпу кондиционируют с использованием предварительно желатинизированного кукурузного крахмала в количестве 1000 г/т (при расчете на тонну сухой руды) от массы сухого крахмала в течение 3 мин. при 1000 об/мин. Затем значение pH регулируют до 9,5 с использованием 5% водного раствора гидроксида натрия. Добавляют собиратель (указанный в Таблице B-1 в количестве

70 г/т (при расчете на тонну сухой руды) в виде 1% водного раствора, который получают с использованием дистиллированной воды. Значение pH доводят до 10,5 с использованием 5% водного раствора гидроксида натрия и пульпу дополнительно кондиционируют в течение 1 мин. с такой же скоростью вращения. После кондиционирования, объем реакционной емкости заполняют дистиллированной водой до уровня на 2 см ниже уровня кромки при скорости вращения 1000 об./мин. Значение pH снова доводят до 10,5 с использованием 5% водного раствора гидроксида натрия. Затем начинают аэрацию, и пену полностью собирают в лоток объемом 2 л. Собранную в лотке и содержащую твердые частицы пену и оставшуюся в камере фракцию отдельно обезвоживают, сушат и взвешивают. Осуществляют дисперсноэнергетический рентгеновский флуоресцентный анализ содержания Fe и SiO_2 в твердых частицах в пене и в оставшейся в камере фракции на таблетке на основе бората лития. Результаты перечислены в Таблице B-1.

Таблица B-1:

Пример	Собиратель	Степень концентрации Fe [c] [Масса атомов Fe в процентах]	Степень концентрации SiO_2 [d] [Масса SiO_2 в процентах]	Степень извлечения Fe [e] [Масса атомов Fe в процентах]	Потери SiO_2 [f] [%]
B-1 [a]	A-1	70	1.2	91.5	97.9
B-2 [b]	A-3	70	1.4	93.5	96.6
B-3 [b]	A-4	69	1.8	93.8	97.9

Примечания:
a) сравнительный пример
b) в соответствии с изобретением
c) степень концентрации Fe означает содержание атомов Fe в оставшейся в камере фракции.
d) степень концентрации SiO_2 означает содержание SiO_2 в оставшейся в камере фракции.
e) степень извлечения – это отношение между общим количеством атомов Fe, содержащимся в оставшейся в камере фракции, и общим количеством атомов Fe, содержащимся в руде, используемым в качестве исходного материала.

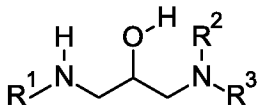
f) потери SiO_2 – это процентное количество SiO_2, удаленного из оставшейся в камере фракции, и выраженного в процентах из расчета на количество SiO_2, содержащегося в руде, используемого в качестве исходного материала.

Из результатов в Таблице B-1 видно, что в целевая степень концентрации $< 2{,}0$ % SiO_2 и > 67 % Fe достигается для B-1, B-2 и B-3. При такой целевой степени концентрации в Примерах B-2 и B-3 обеспечивается более высокая степень извлечения ценного концентрата железной руды.

Формула изобретения

1. Способ производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации, при этом указанный способ включает этап

(c) добавления соединения формулы I


(I),

в которой R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или

соли протонированного соединения формулы I и аниона,

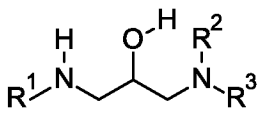
к приготовленной водной пульпе руды и, при необходимости, одному или более вспомогательным средствам флотации, с получением водной смеси.

2. Способ по п. 1, включающий следующие этапы:

(a) предоставление руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат,

(b) приготовление из предоставленной руды водной пульпы путем добавления воды и, при необходимости, одного или более вспомогательных средств флотации,

(c) добавление соединения формулы I


(I),

в которой R^1 означает C_9-C_{22}-алкил или алкенил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, C_1-C_4-алкил, который

является линейным или разветвленным, R^3 означает -X-NH_2, H или C_1-C_4-алкил, который является линейным или разветвленным, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или

соли протонированного соединения формулы I и аниона,

к приготовленной водной пульпе руды и, при необходимости, одному или более вспомогательным средствам флотации, с получением водной смеси,

(d) аэрацию водной смеси во флотационной камере с образованием пены, которая обогащена силикатом, и удаление образовавшейся пены из флотационной камеры,

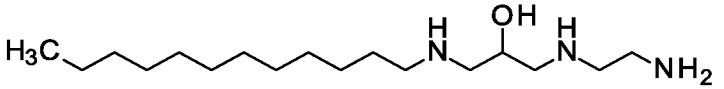
(e) получение во флотационной камере концентрата, обогащенного железосодержащими минералами.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем,** что в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным.

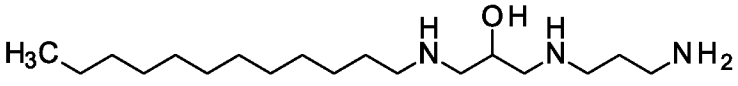
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем,** что X означает -CH_2-CH_2- или -CH_2-CH_2-CH_2-.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем,** что в формуле I R^1 означает C_{10}-C_{14}-алкил, который является линейным или разветвленным.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем,** что соединение формулы I представляет собой соединение (101) или соединение (102)



(101),



(102)

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем,** что анион представляет собой C_1-C_{18}-карбоксилат, фторид, хлорид, бромид, йодид, сульфонат, гидросульфат, сульфат, дигидрофосфат, гидрофосфат, фосфат, нитрат, гидрофторсиликат или фторсиликат.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем,** что соединение формулы I добавляют в количестве 10 г - 300 г на тонну руды.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем,** что значение pH на этапе (c) составляет 8 - 12.

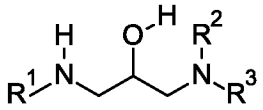
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем,** что одно или более вспомогательных средств флотации добавляют на этапе (b), и одно из вспомогательных средств флотации представляет собой подавитель, подавитель, регулятор пенообразования, совместный собиратель или масло-наполнитель.

11. Способ по п. 10, **отличающийся тем,** что одно из вспомогательных средств флотации представляет собой подавитель, который является крахмалом.

12. Применение соединения формулы I, как определено в п. 1, или соли протонированного соединения формулы I и аниона, как определено в п. 1, в качестве флотационного собирателя для производства концентрата, обогащенного железосодержащими минералами из руды, которая содержит железосодержащий минерал и силикат, путем обратной флотации.

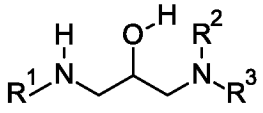
13. Применение по п. 12, **отличающееся тем,** что в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным.

14. Соединение формулы I


(I),

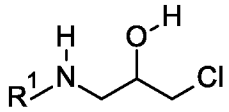
причем в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, или соль протонированного соединения формулы I и анион.

15. Способ производства соединения формулы I

 (I),

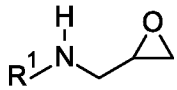
причем в формуле I R^1 означает C_9-C_{15}-алкил, который является линейным или разветвленным, R^2 означает H, R^3 означает -X-NH_2, и X означает C_2-C_4-алкилен, который является линейным или разветвленным, при этом указанный способ включает этап

(I) реакции соединения формулы INT-I-1

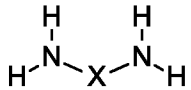
 (INT-I-1)

и основания,

или соединения формулы INT-I-2

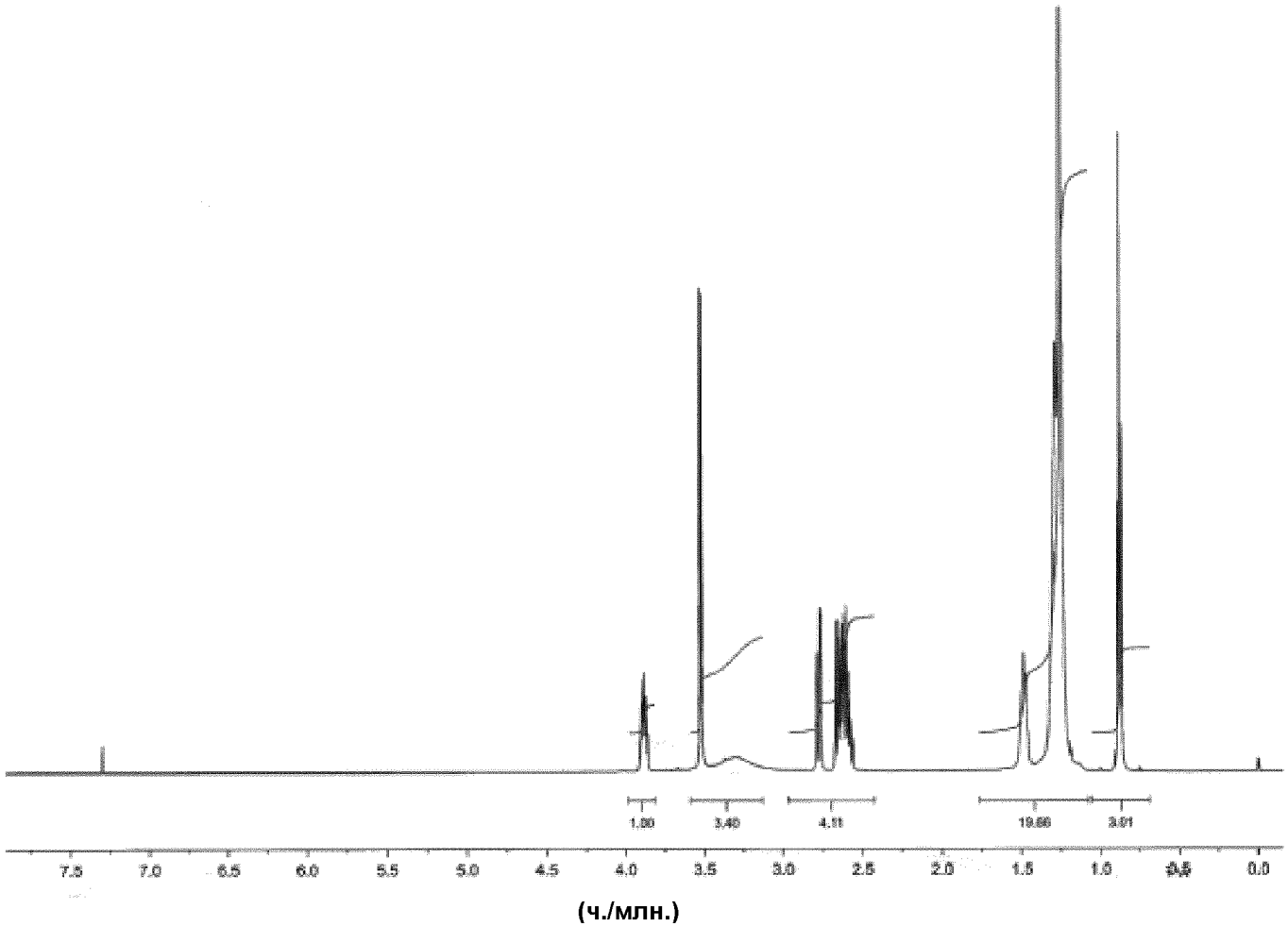
 (INT-I-2)

с соединением формулы INT-II

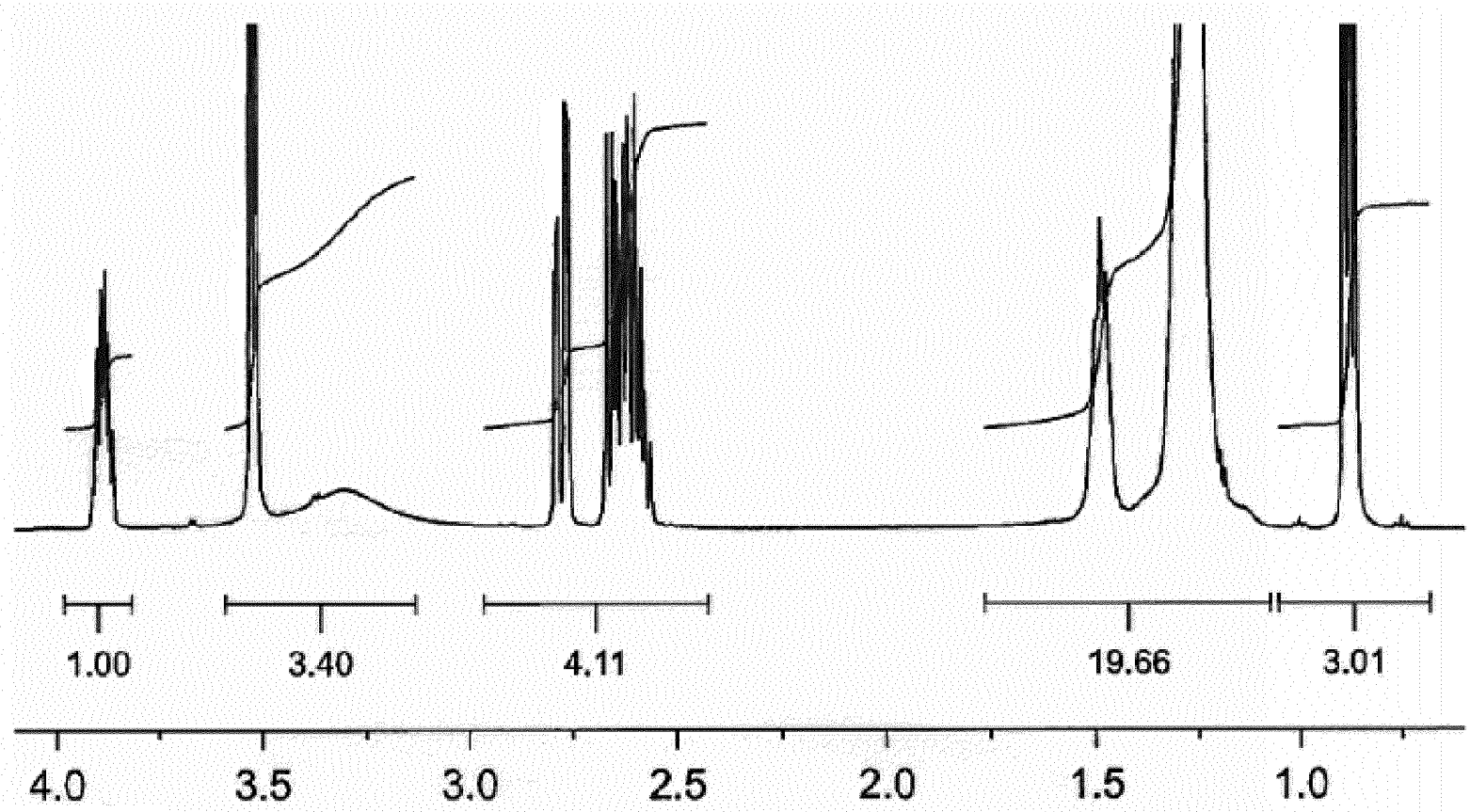
 (INT-II)

,

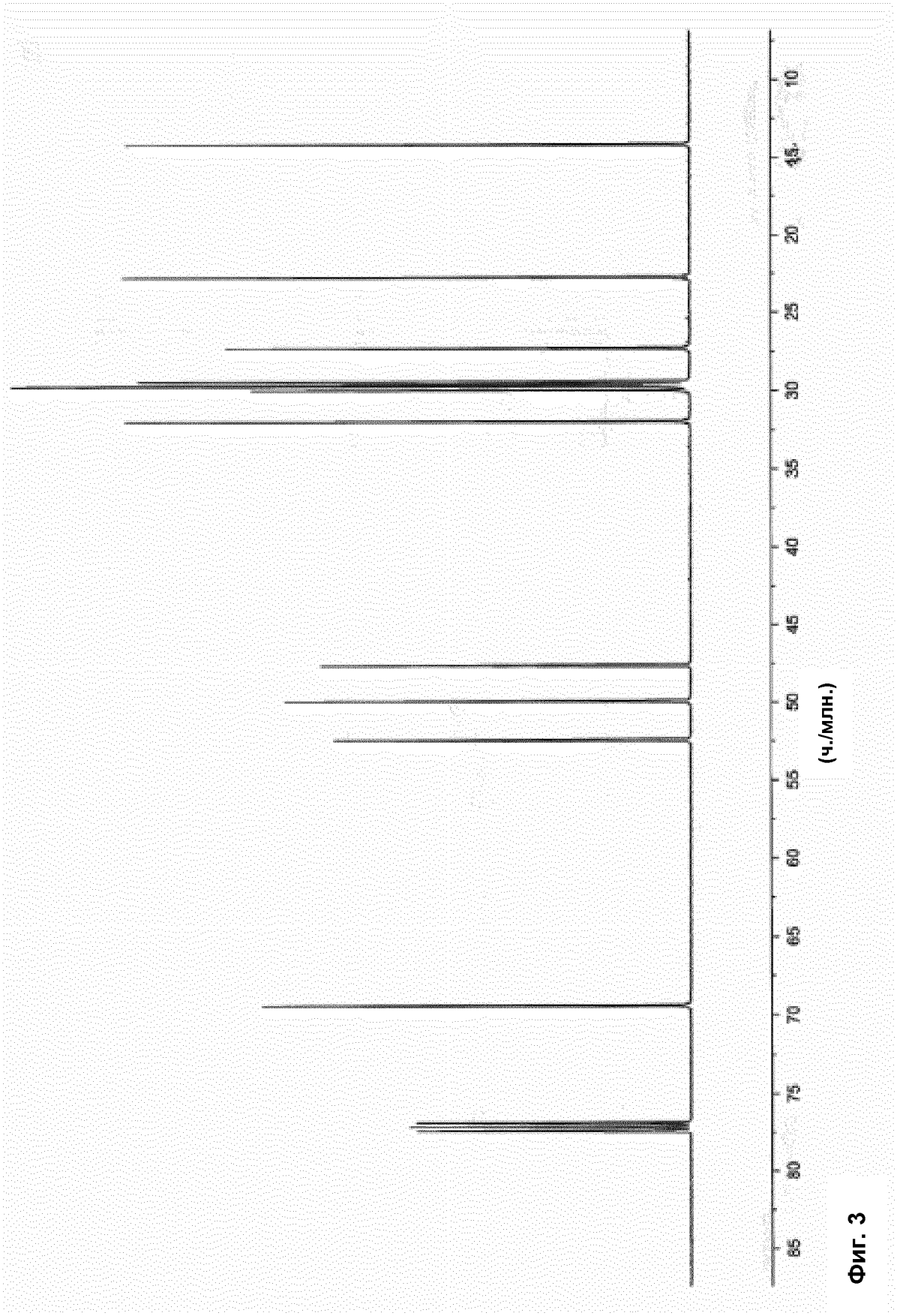
с получением соединения формулы I.


1.00
3.40
4.11
19.66
3.01
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
(ч./млн.)

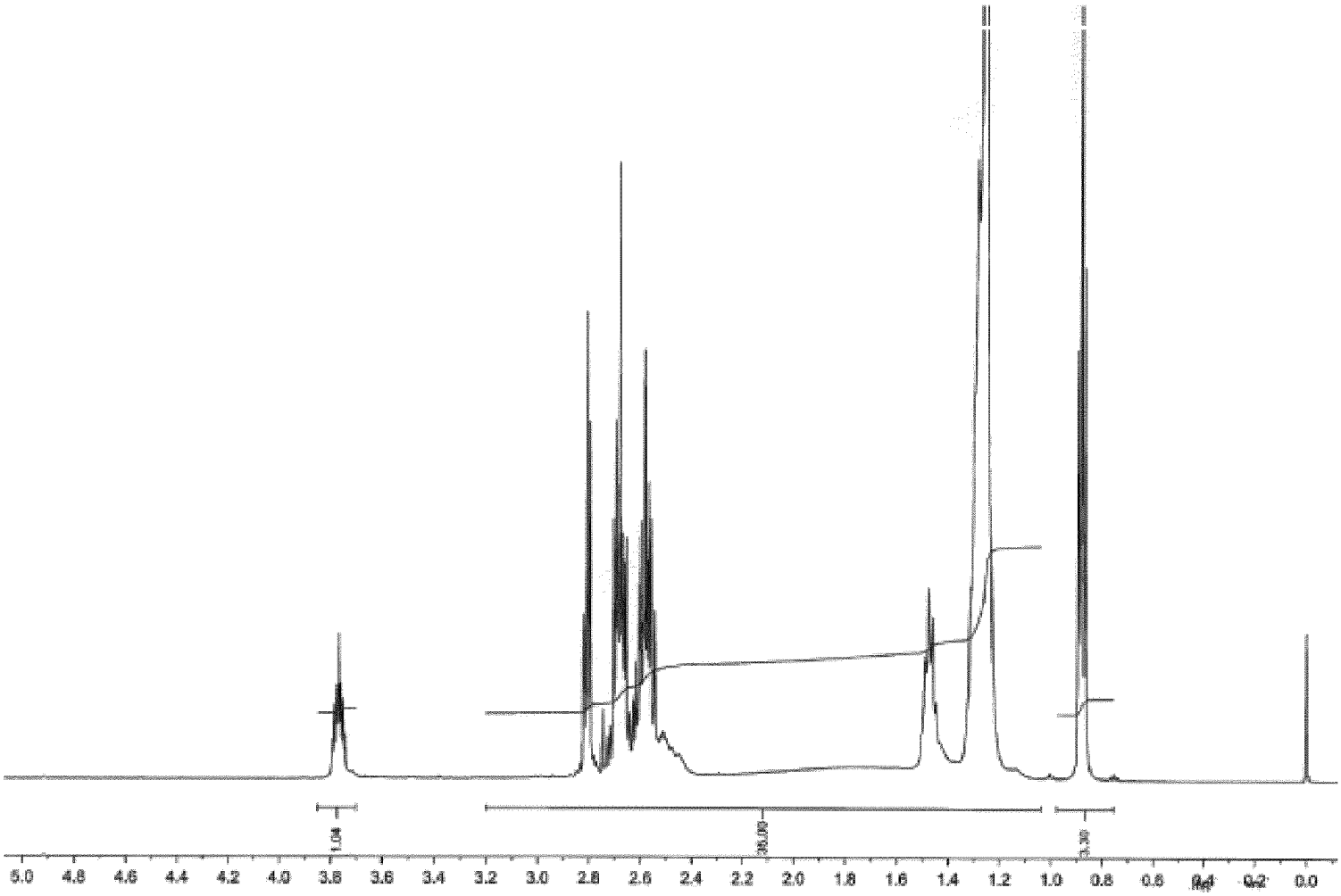
Фиг. 1



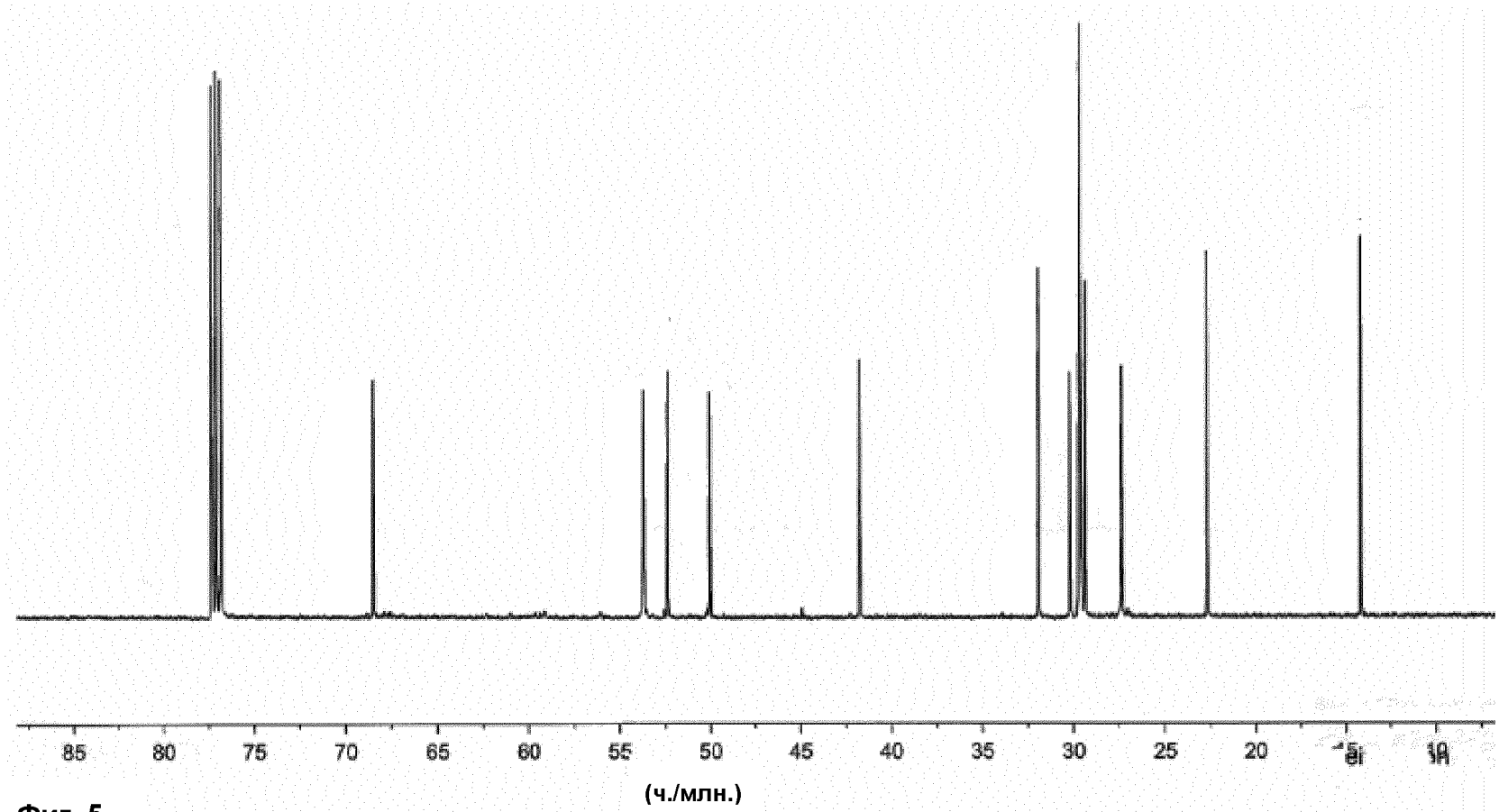
Фиг. 2



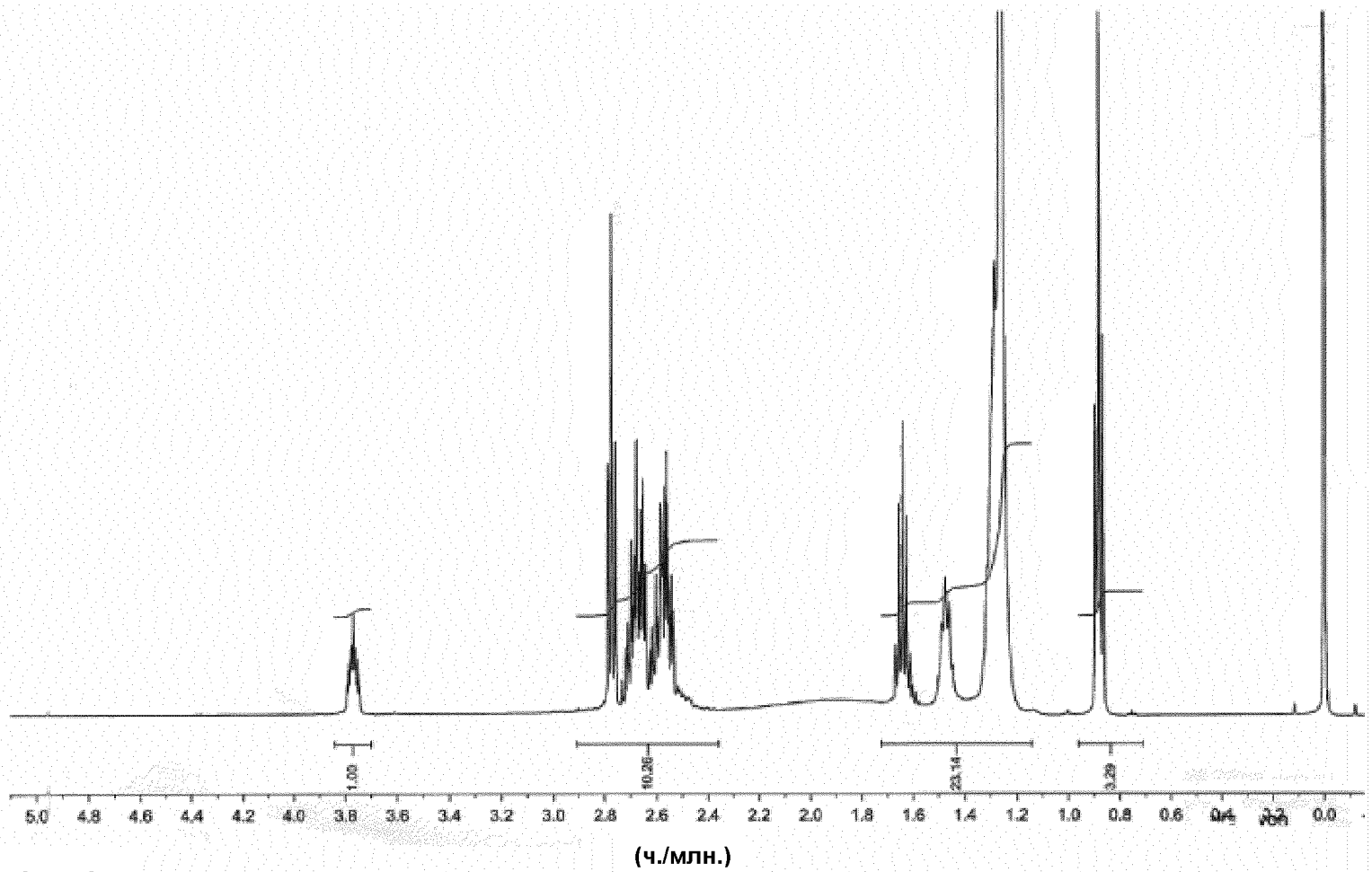
Фиг. 3


1.04
26.08
3.30
5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2 1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0
(ч./млн.)

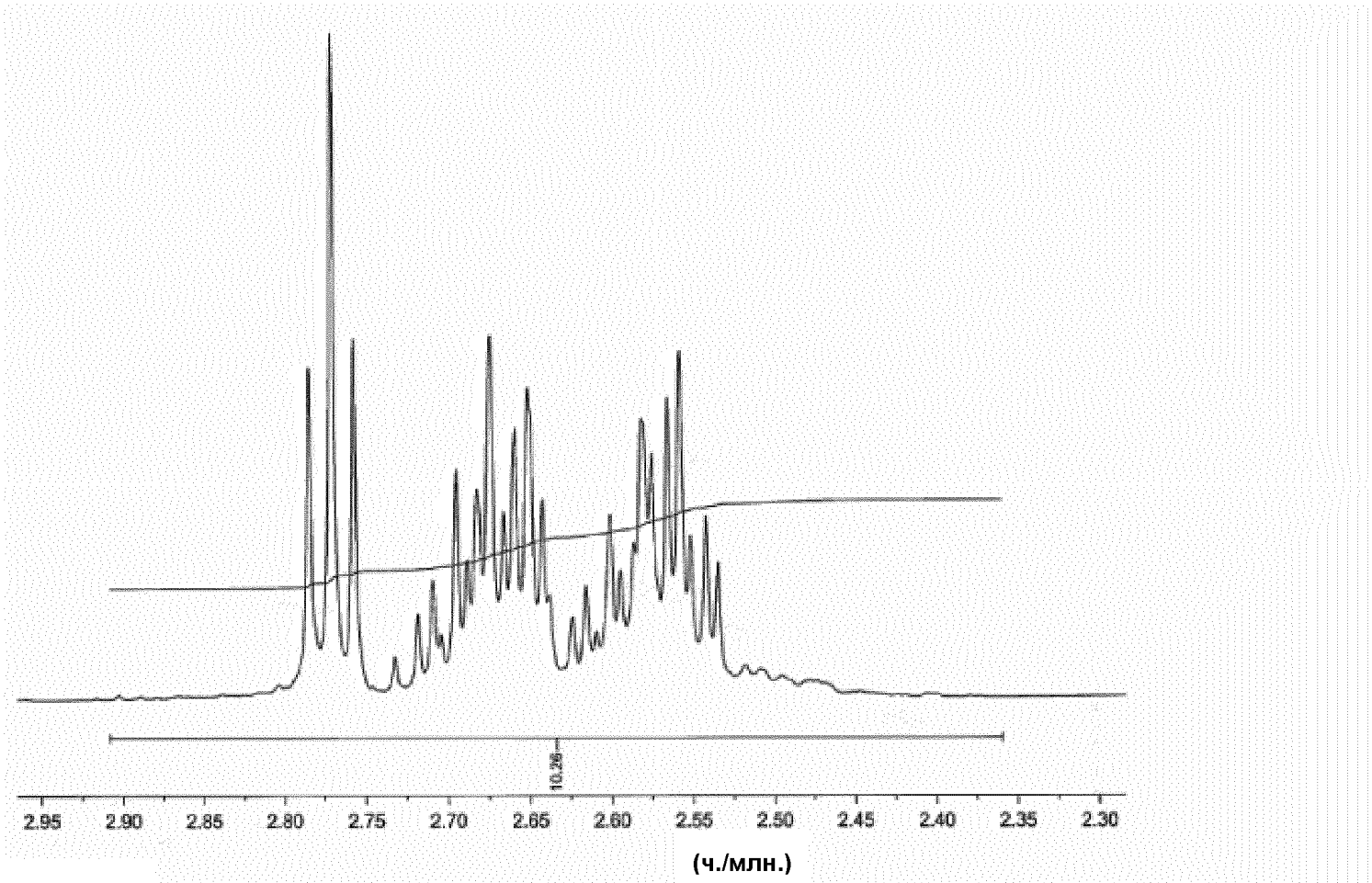
Фиг. 4



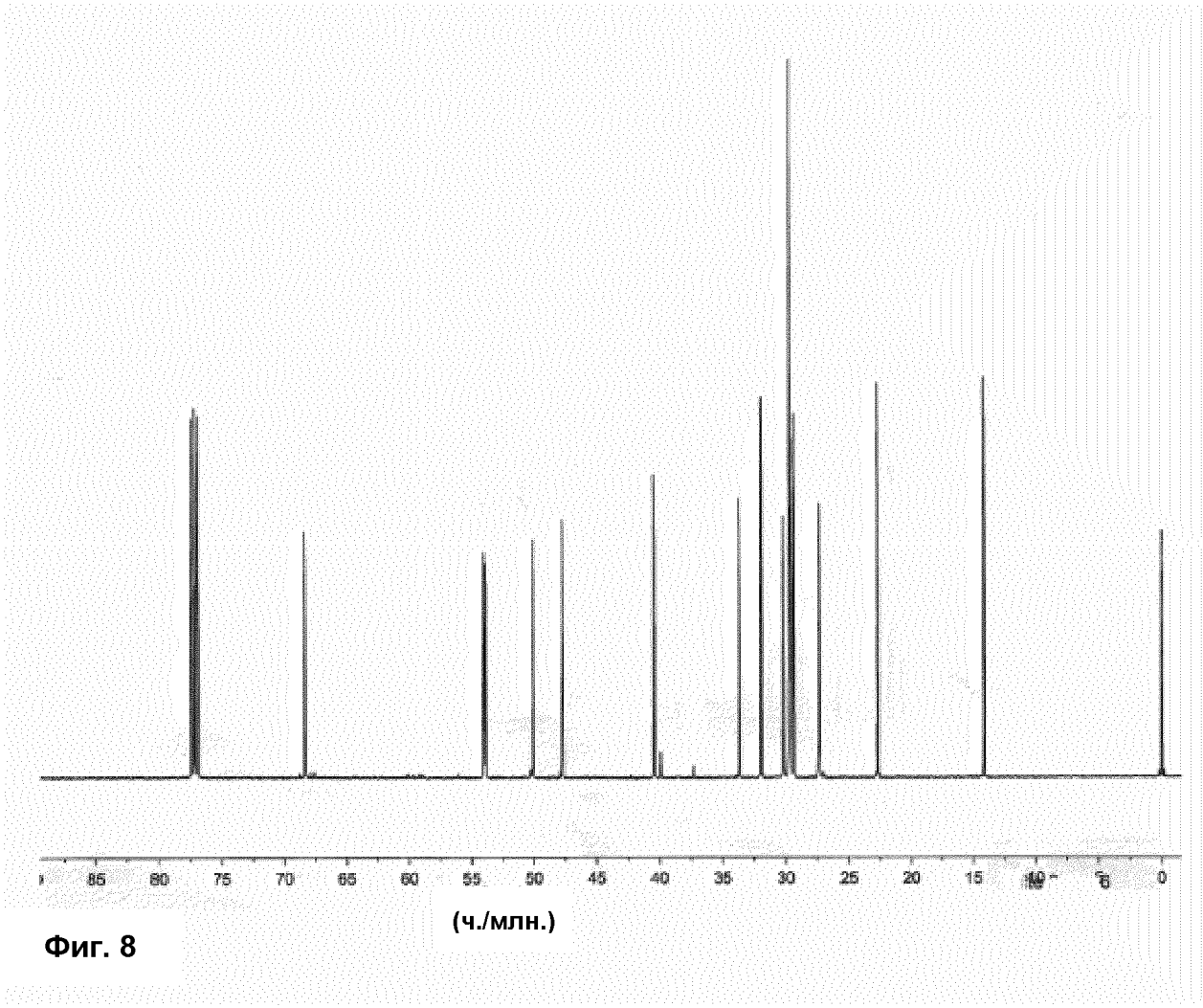
Фиг. 5


1.00
10.26
23.14
3.29
5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2 1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0
(ч./млн.)

Фиг. 6


10.26
2.95
2.90
2.85
2.80
2.75
2.70
2.65
2.60
2.55
2.50
2.45
2.40
2.35
2.30
(ч./млн.)

Фиг. 7



Фиг. 8