

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202291998** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2022.11.15**

(51) Int. Cl. **B03D 1/004** (2006.01)  
**B03D 1/008** (2006.01)  
**B03D 1/02** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2021.01.07**

---

**(54) СПОСОБ ФЛОТАЦИИ ФОСФАТСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ**

---

(31) **PCT/RU2020/000001**

(72) Изобретатель:

(32) **2020.01.09**

**Камкин Ростислав (RU),  
Михайловский Алексей, Сobotка  
Бертина, Карвальо Сьюзен (DE)**

(33) **RU**

(86) **PCT/EP2021/050207**

(87) **WO 2021/140166 2021.07.15**

(74) Представитель:

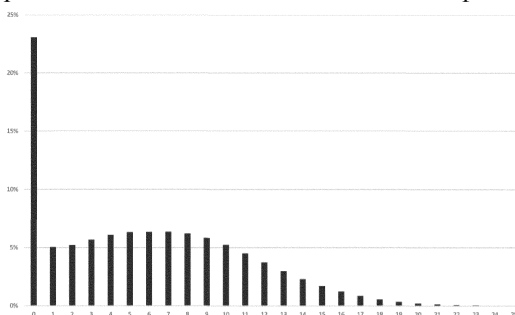
(71) Заявитель:

**БАСФ СЕ (DE)**

**Беляева Е.Н. (BY)**

---

(57) Изобретение касается способа изготовления концентрата, обогащенного фосфатным минералом, из руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, путем флотации, причем такой способ включает этап добавления системы поверхностно-активных веществ, включающей (А) жирную кислоту, (В) смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания (i) продукта реакции первого алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, имеющего среднюю степень разветвленности 1,9-3,5 и 10-20 эквивалентов этиленоксида, и (ii) второго алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, имеющего среднюю степень разветвленности 1,9-3,5, причем количество (i) составляет 80-95 мас.%, а количество (ii) составляет 5-20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, в подготовленную водную пульпу руды и, при необходимости, одно или более вспомогательных средств флотации для получения водной смеси. Кроме того, настоящее изобретение касается применения системы поверхностно-активных веществ в качестве флотационного собирателя.



**202291998**  
**A1**  
**866167207**

**202291998**

**A1**

## Способ флотации фосфатсодержащей руды

### Описание

Настоящее изобретение относится к способу изготовления концентрата, обогащенного фосфатным минералом, из руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, путем флотации с использованием системы ПАВ, включающей жирную кислоту и смесь продукта реакции первого алифатического изоспирта  $C_{12}-C_{16}$  и этиленоксида и второго алифатического изоспирта  $C_{12}-C_{16}$ . Другие варианты осуществления предусматривают применение системы ПАВ в качестве флотационного собирателя и смеси как таковой.

Растущий спрос на фосфор как ключевой ингредиент сельскохозяйственных удобрений требует постоянного доступа к поставкам фосфатного минерала за счет горнодобывающей деятельности. Источником фосфата для горнодобывающей деятельности обычно является руда, которая содержит фосфатный и нефосфатный минерал. Источники фосфатов, которые легче всего использовать, также обычно истощаются первыми. Таким образом, в качестве источников фосфатов необходим переход к рудам с более сложным минералогическим составом. Иными словами, качество руд снижается. Это приводит к более сложным требованиям к обогащению руды как источника фосфатов. Пенная флотация представляет собой процесс, применяемый для обогащения руд.

В документе WO 2016-041916 описано применение разветвленных соединений на основе жирных спиртов, выбранных из группы жирных спиртов с 12 - 16 атомами углерода, имеющих степень разветвления 1 - 3, и их алкоксилатов со степенью этоксилирования до 3, в качестве вторичных собирателей для пенной флотации несulfидных руд в сочетании с первичным собирателем, выбранным из группы амфотерных и анионных поверхностно-активных соединений. Пример 2, помимо прочего, описывает пенную флотацию апатитсодержащей руды с амфотерным N-[2-гидрокси-3-( $C_{12}-C_{16}$ -алкокси)пропил]N-метилглицинатом и продуктом реакции Exxal-13-спирта со степенью разветвленности 3 с 1,5 эквивалентами этиленоксида или указанного амфотерного собирателя и продуктом реакции марлипал-О-спирта со степенью разветвления 2,2 с 1,5 эквивалентами этиленоксида. Пример 4, помимо прочего, описывает пенную флотацию

апатитсодержащей руды с амфотерным N-[2-гидрокси-3-(C12-C16-алкокси)-пропил]N-метилглицинатом и Exxal-13-спиртом, имеющим степень разветвлённости 3.

В документе WO 2017-162563 описана смесь вторичных собирателей, содержащая, по меньшей мере, одно соединение, (i) выбранное из группы разветвленных жирных спиртов с 12 - 16 атомами углерода, имеющих степень разветвления 1 - 3,5, и их алкоксилатов со степенью этоксилирования до 4, и, по меньшей мере, одно соединение (ii), выбранное из группы алкоксилатов неионных углеводородных соединений со степенью этоксилирования выше 3 и поверхностно-активных веществ на углеводной основе, при этом, если оба соединения (i) и (ii) являются этоксилированными спиртами, то смесь имеет бимодальную степень распределения этоксилирования. Кроме того, раскрыто применение соединения (ii) в качестве эмульгатора для соединения (i) в жидкости, композиции собирателя, содержащие смеси вторичных собирателей вместе с первичным собирателем, который представляет собой амфотерное или анионное поверхностно-активное соединение, а также применение вышеуказанных композиций в процессе флотации несulfидных руд. Пример 1 описывает пенную флотацию апатитсодержащей руды с ацилглицидом и продуктом реакции Exxal-13-спирта, имеющего степень разветвлённости 3, с 5 эквивалентами этиленоксида, а также пенную флотацию апатитсодержащей руды с ацилглицидом и смесью в соотношении 1:1 продукта реакции Exxal-13-спирта, имеющего степень разветвлённости 3, с 1,5 эквивалентами этиленоксида и продукта реакции Exxal-13-спирта, имеющего степень разветвления 3, с 8,5 эквивалентами этиленоксида.

В документе WO 2018-197476 описана композиция собирателей для обогащения фосфатов в фосфатсодержащем рудном песке, к её применению в процессах флотации и к способу обогащения с использованием указанной композиции собирателей. Пример 1, помимо прочего, описывает пенную флотацию фосфатсодержащей руды с олеиновой кислотой и продуктом реакции изотридеканола с 3 эквивалентами этиленоксида, а также пенную флотацию фосфатсодержащей руды с олеиновой кислотой, продуктом реакции изотридеканола с 3 эквивалентами этиленоксида и диоктилсульфосукцината. Пример 2 описывает пенную флотацию фосфатсодержащей руды с олеиновой кислотой и либо продуктом реакции изотридеканола с 3 эквивалентами

этиленоксида, либо смесью в соотношении 4:1 или 1:1,5 продукта реакции изотридеканола с 3 эквивалентами этиленаоксида и продукт реакции изотридеканола с 10 эквивалентами этиленоксида. Пример 3 описывает пенную флотацию фосфатсодержащей руды с жирными кислотами таллового масла и либо продуктом реакции изотридеканола с 3 эквивалентами этиленоксида, либо смесью в соотношении 1:1 продукта реакции изотридеканола с 3 эквивалентами этиленоксида и продукта реакции изотридеканола с 10 эквивалентами этиленоксида или продукта реакции 10 эквивалентов этиленоксида. Пример 4 описывает пенную флотацию фосфатсодержащей руды с жирными кислотами сои и либо продуктом реакции изотридеканола с 3 эквивалентами этиленоксида, либо смесью в соотношении 1,5:1 или 1:1,5 продукта реакции изотридеканола с 3 эквивалентами этиленоксида и продукта реакции изотридеканола с 10 эквивалентами этиленоксида или продукта реакции изотридеканола с 10 эквивалентами этиленоксида.

По-прежнему существует потребность в улучшенных способах флотации руд, содержащих фосфатный и нефосфатный минералы. С одной стороны, необходимо, чтобы в процессе флотации не происходили потери фосфатного минерала, то есть необходимо обеспечить высокую степень извлечения, а с другой стороны, необходимо обеспечить снижение содержания нефосфатного минерала в концентрате, обогащенном фосфатным минералом, то есть обеспечить селективность. Важным моментом при переработке руды, содержащей фосфатный и нефосфатный минерал, с использованием пенной флотации остается дифференциация между фосфатным минералом апатитом ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ) с одной стороны и нефосфатным минералом кальцитом ( $\text{CaCO}_3$ ) или доломитом ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) с другой. Все три минерала являются кальцийсодержащими и представляют собой адсорбирующие собиратели с содержанием карбоксильных групп, т.е. жирные кислоты с одинаковым сродством. Более эффективное извлечение в сочетании с сопоставимой или лучшей селективностью позволяет снизить потери фосфатного минерала в хвостах и дает преимущества с экономической точки зрения.

Цель настоящего изобретения заключается в предоставлении способа получения концентрата, обогащенного фосфатным минералом с высокой степенью извлечения фосфатного минерала из используемой руды и с низким содержанием

нефосфатного минерала. В то же время преимуществом будет, если химические вещества, применяемые в этом способе, смогут получать экономически эффективно. Преимуществом является возможность снижения дозировки применяемых химических веществ при сохранении степени извлечения и/или селективности. Еще одним желательным свойством является короткое время протекания процесса при использовании этого способа производства.

В соответствии с изобретением, поставленная цель достигается за счет способа изготовления концентрата, обогащенного фосфатным минералом, из руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, путем флотации, причем такой способ включает этап

(с) добавления системы поверхностно-активных веществ, включающей следующие компоненты:

(А) жирная кислота,

(В) смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания следующих компонентов:

(i) продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5 и 10 - 20 эквивалентов этиленоксида, и

(ii) второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , имеющий среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5,

причем количество (i) составляет 80 - 95 мас.%, а количество (ii) составляет 5 - 20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов,

в подготовленную водную пульпу руды и, при необходимости, одно или более вспомогательных средств флотации для получения водной смеси.

Предпочтительно, способ изготовления концентрата, обогащенного фосфатным минералом, из руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, путем флотации, причем такой способ включает этап

(а) предоставления руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал,

- (b) приготовления из полученной руды водной пульпы путем добавления воды и, при необходимости, одного или более вспомогательных средств флотации,
- (c) добавления системы поверхностно-активных веществ, включающей следующие компоненты:
  - (A) жирная кислота,
  - (B) смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания следующих компонентов:
    - (i) продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5 и 10 - 20 эквивалентов этиленоксида, и
    - (ii) второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , имеющий среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5,причем количество (i) составляет 80 - 95 мас.%, а количество (ii) составляет 5 - 20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов,в подготовленную водную пульпу руды и, при необходимости, одно или более вспомогательных средств флотации для получения водной смеси,
- (d) аэрирования водной смеси во флотационной камере с образованием пены, которая содержит концентрат, обогащенный фосфатным минералом.

Этапы (a), (b), (c) и (d) более подробно описывают прямую флотацию. Прямая флотация при использовании в настоящем документе предусматривает, что пена содержит желаемый концентрат, обогащенный фосфатным минералом.

Предпочтительно за этапами (a)-(d) следует этап (e), который представляет собой

- (e) удаление образовавшейся пены из флотационной камеры.

Руду, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, добывают, например, из изверженных или осадочных месторождений. Эту руду также можно называть термином фосфорная порода или фосфорная руда. Желаемым компонентом руды является фосфатный минерал. Фосфатным

минералом является, например, апатит ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ), гидроксиапатит ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), фторапатит ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), хлорапатит ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ), франколит ( $\text{Ca}_{10-a-b}\text{Na}_a\text{Mg}_b(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_{x-y-z}(\text{CO}_3\text{F})_y(\text{SO}_4)_z\text{F}_2$ ), лазулит ( $\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ ), монацит ( $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4$ ), пироморфит ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ), стрэнгит ( $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), трифицит ( $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ ), бирюза ( $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), варизит ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), воксит ( $\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), виванит ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ), вейвлит ( $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ). Предпочтительно фосфатный минерал представляет собой кальцийсодержащий фосфат. Крайне предпочтительно фосфатный минерал представляет собой апатит, гидроксиапатит, фторапатит, хлорапатит или франколит. В частности, фосфатный минерал представляет собой апатит, гидроксиапатит, фторапатит, хлорапатит. Крайне предпочтительно, фосфатный минерал представляет собой фторапатит.

Нефосфатный минерал в настоящем изобретении является нежелательным компонентом руды. Нефосфатный минерал в настоящем документе также может называться термином примесь или пустая порода. Нефосфатный минерал представляет собой, например, карбонатный минерал, отличный от франколита, силикатный минерал, магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) или шеелит ( $\text{Ca}(\text{WO}_4)$ ). Карбонатным минералом, отличным от франколита, является, например, кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) или гидроталькит ( $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ). Содержание карбонатного минерала можно рассчитать и указать в виде формального содержания  $\text{CO}_2$ , обычно в массовых процентах. Силикатный минерал представляет собой, например, слюду, глину, кварц ( $\text{SiO}_2$ ) или полевой шпат ( $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4)(\text{Al}, \text{B}, \text{Si})_4\text{O}_8$ ).

Под термином флотация понимается разделение минералов на основе различий в их адсорбции поверхностно-активными веществами и различной способности образованного минерала-ПАВ-адсорбата прилипать к пузырькам газа, особенно к пузырькам воздуха. Целью флотации, как операции по переработке руды, является селективное разделение компонентов руды. При флотации возможно разграничение между прямой и обратной флотацией. Прямая флотация относится к методам, при которых нужный компонент руды собирается в пене, а нежелательный компонент остается в суспензии флотационной камеры в виде продукта камеры. Обратная флотация, также известная под названием возвратная флотация, относится к методам, при которых нежелательный компонент руды

собирается в пене, а желательный остается в суспензии флотационной камеры в виде продукта камеры. Продуктом флотации является обогащенный фосфатным минералом концентрат. При прямой флотации в пене находится концентрат, обогащенный фосфатным минералом. В случае с обратной флотацией продуктом камеры является концентрат, обогащенный фосфатным минералом.

Содержание фосфатного минерала в полученном концентрате после обогащения флотацией рассчитывают как формальное содержание  $P_2O_5$ . Содержание фосфатного минерала в полученном концентрате указывают в массовых процентах от формального содержания  $P_2O_5$  из расчета на сухую массу полученного концентрата. Содержание фосфатного минерала в полученном концентрате также называют сортностью. Предпочтительно, содержание фосфатного минерала в полученном концентрате составляет более 30 мас.%  $P_2O_5$  (= 30 мас.%  $P_2O_5$ ), более предпочтительно более 32 мас.%, очень предпочтительно более 34 мас.% и ниже 42 мас.%, в частности выше 35 мас.% и ниже 41 мас.%, еще конкретнее выше 36 мас.% и ниже 40 мас.% и, в частности, выше 37 мас.% и ниже 40 мас.%. Выход представляет собой массовый процент от количества полученного фосфатного минерала, рассчитанного как формальное содержание  $P_2O_5$  от общего веса желательного фосфатного минерала, рассчитанного как формальное содержание  $P_2O_5$ , первоначально содержащееся в сухой руде, которая включает фосфатный и нефосфатный минерал. Соотношение между содержанием фосфатного минерала в полученном концентрате и выходом является мерой селективности способа производства концентрата, обогащенного фосфатным минералом. Более высокая селективность указывает на повышенную эффективность или производительность способа.

Этап (а) предоставления руды включает, например, также дробление или помол, т.е. измельчение руды. В случае с рудой изверженного месторождения этап предоставления руды включает, например, также дробление и помол, т.е. измельчение руды. Помол руды происходит, например, в шаровой мельнице. В случае руды из осадочного месторождения этап предоставления руды включает, например, дробление руды, в частности дробление руды и влажный помол руды. Предпочтительно, этап (а) получения руды приводит к получению рудных частиц, размер которых позволяет 60 - 100 мас.% частиц из расчета на общую массу частиц пройти через сито с размером ячеек 200 мкм, как правило, стальное сито,



измеренное стандартным сухим просеиванием, более предпочтительно 60 - 100 мас.% частиц проходят через стальное сито с размером отверстий 200 мкм, и 30 - 60 мас.% частиц проходят через сито с размером ячеек 71 мкм, очень предпочтительно 70 - 90 мас.% частиц проходят через стальное сито с размером ячеек 200 мкм и 30 - 50 мас.% частиц проходят через сито с размером ячеек 71 мкм.

Этап (а) предоставления руды также включает, например, удаление ферромагнитного компонента. В частности, если руда, содержащая фосфатный и нефосфатный минерал, включает ферромагнитный компонент. В качестве ферромагнитного компонента выступает, например, нефосфатный минерал магнетит. Удаление ферромагнитного компонента предпочтительно происходит после дробления или помола руды. Предпочтительно, удаление ферромагнитного компонента происходит в форме мокрой магнитной сепарации.

Руда, содержащая фосфатный и нефосфатный минерал, включает, например, более 4 мас.%  $P_2O_5$ , предпочтительно более 5 мас.% и менее 15 мас.%  $P_2O_5$ , более предпочтительно более 6 мас.% и менее 13 мас.%  $P_2O_5$ , очень предпочтительно более 7 мас.% и менее 11 мас.%  $P_2O_5$ . Предпочтительно эти диапазоны содержания формального  $P_2O_5$  присутствуют в руде в виде фторапатита. Руда, содержащая фосфатный и нефосфатный минерал, включает, например, нефосфатный минерал, который представляет собой карбонатный минерал, отличный от франколита, предпочтительно кальцит или доломит, очень предпочтительно кальцит и доломит. Содержание нефосфатного минерала, который представляет собой карбонатный минерал, отличный от франколита, предпочтительно составляет более 5 мас.% и менее 20 мас.%  $CO_2$ , более предпочтительно более 7 мас.% и менее 17 мас.%  $CO_2$ , очень предпочтительно более 9 мас.% и ниже 14 мас.%  $CO_2$ . Предпочтительно эти диапазоны содержания формального  $CO_2$  присутствуют в руде в виде кальцита или доломита, очень предпочтительно в виде кальцита и доломита.

Система поверхностно-активных веществ в рамках способа действует как собиратель для флотации, в частности, как собиратель для пенной флотации.

Жирная кислота представляет собой одну жирную кислоту или смесь различных жирных кислот. Жирная кислота предпочтительно представляет собой неароматическую и нециклическую карбоновую кислоту, которая является

насыщенной или ненасыщенной, по меньшей мере, с 12 атомами углерода, более предпочтительно с 12 - 22 атомами углерода, очень предпочтительно с 14-20 атомами углерода и особенно предпочтительно с 16 - 18 атомами углерода. Жирная кислота представляет собой, например, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, пальмитолеиновую кислоту (Z/E), маргариновую кислоту, стеариновую кислоту, олеиновую кислоту, элаидиновую кислоту, линолевую кислоту, линоленовую кислоту, арахидиновую кислоту, арахидоновую кислоту, бегеновую кислоту или эруковую кислоту. Предпочтительно, жирную кислоту получают из растительного или животного источника. Растительный источник представляет собой, например, кокосовое масло, пальмовое масло, рапсовое масло, масло из рисовых отрубей, соевое масло, подсолнечное масло или талловое масло. Источником животного происхождения является, например, животное масло или рыбий жир. Талловое масло в сыром виде представляет собой смесь жирных кислот, смоляных кислот и неомыляемых веществ, получаемых в качестве побочного продукта при приготовлении сульфатной целлюлозы из древесины, например, из смолистого дерева, предпочтительно сосны или ели, очень предпочтительно сосны, в частности, северной сосны. Дистилляция неочищенного таллового масла позволяет получить фракции, обогащенные жирными кислотами таллового масла. Типичный состав фракции первого сорта, обогащенной жирными кислотами таллового масла, имеет содержание, по меньшей мере, 97 мас.% жирных кислот, а сами жирные кислоты представляют собой линолевую и другие сопряженные жирные кислоты с 18 атомами углерода (45 - 65 мас.% из расчета на общее массовое содержание жирных кислот), олеиновую кислоту (25 - 45 мас.% из расчета на общее массовое содержание жирных кислот), октадека-5,9,12-триеновую кислоту (5 - 12 мас.% из расчета на общее массовое содержание жирных кислот) и насыщенные жирные кислоты (1 - 3 мас.% из расчета на общее массовое содержание жирных кислот). Предпочтительно, жирная кислота представляет собой смесь различных жирных кислот. Более предпочтительно, жирная кислота представляет собой жирные кислоты таллового масла. Очень предпочтительно, жирная кислота представляет собой дистиллированные жирные кислоты таллового масла. В частности, жирная кислота представляет собой дистиллированные жирные кислоты таллового масла, полученные из сосны. В частности, жирная кислота представляет собой

дистиллированные жирные кислоты таллового масла, полученные из северной сосны.

Под первым алифатическим спиртом  $C_{12}-C_{16}$  и вторым алифатическим спиртом  $C_{12}-C_{16}$  в настоящем документе понимаются незамещенные спирты, например, не замещенные атомом галогена или не замещенные дополнительной группой ОН.

Первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой одну молекулу алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  или смесь различных молекул алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ . Первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  предпочтительно представляет собой одну молекулу алифатического спирта  $C_{12}-C_{14}$  или смесь различных молекул алифатического спирта  $C_{12}-C_{14}$ . Первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  предпочтительно представляет собой одну молекулу алифатического спирта  $C_{13}$  (изотридеканол) или смесь различных молекул алифатического спирта  $C_{13}$  (изотридеканолы). Внимание обращается на то, что алифатический спирт может различаться по количеству атомов углерода или схеме разветвленности различных молекул алифатического спирта. Последнее также относится к тем молекулам, которые имеют одинаковую молекулярную формулу.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой алифатический спирт  $C_{13}$  (изотридеканол).

Второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой одну молекулу алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  или смесь различных молекул алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ . Второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  предпочтительно представляет собой одну молекулу алифатического спирта  $C_{12}-C_{14}$  или смесь различных молекул алифатического спирта  $C_{12}-C_{14}$ . Второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  предпочтительно представляет собой одну молекулу алифатического спирта  $C_{13}$  (изотридеканол) или смесь различных молекул алифатического спирта  $C_{13}$  (изотридеканолы).

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой алифатический спирт  $C_{13}$  (изотридеканол).

Предпочтительно, первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  и второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляют собой один и тот же алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , более предпочтительно один и тот же алифатический спирт  $C_{12}-C_{14}$  и очень предпочтительно один и тот же алифатический спирт  $C_{13}$  (изотридеканол).

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  и второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляют собой один и тот же алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ .

Средняя степень разветвления первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  или второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  относится к разветвленности в углеродном остове спирта, то есть в додецильной, тридецильной, тетрадецильной, пентадецильной или гексадецильной части. Для каждой молекулы спирта степень разветвленности определяют, как число атомов углерода, которые связаны с тремя дополнительными атомами углерода, плюс удвоенное число атомов углерода, которые связаны с четырьмя дополнительными атомами углерода. Средняя степень разветвленности смеси спиртов равна сумме всех степеней разветвленности, деленной на количество всех одиночных молекул спирта. В случае с простым водородозамещенным углеродным остовом степень разветвленности каждой отдельной молекулы спирта аналогична числу метиловых групп минус один, а средняя степень разветвленности равна среднему числу метиловых групп минус один. Степень разветвленности определяют, например, методами ЯМР. Это можно выполнить посредством анализа углеродного остова с помощью подходящих методов связывания ЯМР (COSY, DEPT, INADEQUATE) с последующим количественным определением с помощью  $^{13}C$  ЯМР с релаксирующими реагентами. В случае с простым замещенным водородом углеродного остова возможно количественное определение метиловых групп с помощью  $^1H$  ЯМР, например, путем деления площади сигнала протонов метиловых групп на три и ее сопоставления с площадью сигнала протонов  $CH_2-OH$ , деленной на два. В случае с одной молекулой алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  средняя степень разветвленности может быть выражена только целым числом, то есть 2 или 3. В случае со смесью различных молекул спирта средняя степень разветвленности не обязательно должна быть выражена целым числом. В случае со смесью различных молекул спирта отдельные молекулы спирта предпочтительно имеют степень разветвленности преимущественно 2 или 3. Предпочтительно средняя степень

разветвленности первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 1,9 - 2,6 или 2,8 - 3,4. Более предпочтительно средняя степень разветвленности первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,0 - 2,5 или 2,9 - 3,3. Крайне предпочтительно средняя степень разветвленности первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,0 - 2,5. В частности, средняя степень разветвленности первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,1 - 2,4. Предпочтительно средняя степень разветвленности второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 1,9 - 2,6 или 2,8 - 3,4. Более предпочтительно средняя степень разветвленности второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,0 - 2,5 или 2,9 - 3,3. Крайне предпочтительно средняя степень разветвленности второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,0 - 2,5. В частности, средняя степень разветвленности второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,1 - 2,4.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что средняя степень разветвленности первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,0 - 2,5.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что средняя степень разветвленности второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,0 - 2,5.

В документе WO 2001-36356 описано в Примере 2 получение изотридеканола со средней степенью разветвленности 2,27. Бутеновую смесь, например, ненасыщенную фракцию C4 продукта установки парового крекинга подвергают каталитической олигомеризации, в результате которой получают смесь не вступившего в реакцию бутена и разветвленных олефинов, содержащая кратное четырем число атомов углерода. Они имеют очень разные температуры кипения, что позволяет легко количественно практически полностью отделить фракции C4, C8, C12 и C16 от других. Соответственно, алкены C11 или C13 трудно выявить во фракции C12. Фракцию C12 подвергают гидроформилированию. Гидроформилирование алкена C12 приводит к получению спирта C13 независимо от степени разветвленности указанного алкена. Бутеновая смесь содержит 1-бутен, 2-бутен и совсем небольшое количество изобутена. Его тримеризация приводит к многочисленным разветвлениям, однако в результате всех этих разветвлений получается молекулярная формула  $C_{12}H_{24}$  и, соответственно, все продукты гидроформилирования будут иметь формулу  $C_{13}H_{27}OH$ . Рассматриваемый алкен C12 в основном представляет собой альфа-алкен, а иногда и бета-алкен, то есть если молекула 2-бутена сформировала ненасыщенный конец алкена C12.

Гидроформилирование альфа-алкена может проходить как по первичному атому углерода C1, так и по вторичному атому углерода C2 альфа-алкена. Очевидно небольшое, стерически обусловленное предпочтение первичного атома углерода C1. Что касается бета-алкена, соответствующий атом углерода C2 и атом углерода C3 являются вторичными атомами углерода, и, следовательно, не наблюдается никакого практического предпочтения. Это означает, что гидроформилирование добавляет еще одну точку ветвления, если оно происходит на вторичном углероде, и не добавляет ничего, если происходит на первичном углероде. Соответственно, процесс гидроформилирования увеличивает среднюю степень разветвления изотридеканола примерно на 0,3-0,4. Более высокое соотношение 2-бутена к 1-бутену или более высокое содержание изобутена в исходной бутеновой смеси приведет к более высокой средней степени разветвленности и наоборот. Гидроформилирование также известно под термином оксосинтез, в связи с чем спирты, полученные в результате гидроформилирования, также называют оксоспиртами. Тридеканол N (TM BASF) описан в документе WO 2012-139985 как первичный спирт со средней степенью разветвленности в диапазоне 2,0 - 2,4, с молекулярной формулой  $iC_{13}H_{27}OH$  и получается путем тримеризации бутена с последующим гидроформилированием. Marlipal O13 (TM Sasol) представляет собой серию эфиров алкилполиэтиленгликоля, основу которых составляет изотридеканол, который сам по себе является гидроформилированной смесью олефинов C12, полученной путем тримеризации н-бутена. Альтернативным способом получения алкеновой фракции C12 является олигомеризация пропен-бутеновой смеси с последующей дистилляцией. Пропен, как единственный строительный блок алкена C12, обеспечивает у образующегося алкена C12 степень разветвленности 3. Гидроформилирование добавляет еще 0,3 - 0,4 к показателю степени разветвленности. За счет присутствия бутена в бутен-пропеновой смеси средняя степень разветвленности снижается. Пропен-бутеновая смесь, например, может быть получена в виде продукта на выходе из установки парового крекинга. Пропен-бутеновая смесь обеспечивает наличие смеси олигомеризованных олефинов, содержащей все целые числа атомов углерода. Обычная дистилляция не может достаточно тонко обрезать этот спектр, чтобы в конечном итоге получить только спирт C13. Соответственно, полученный в рамках этого процесса спирт «C13» содержит спирты C12 и C14. Exxal 13 (TM ExxonMobil) представляет собой

преимущественно изотридеканол. В документе WO 2016-041916 для Eххal 13 указана средняя степень разветвлённости 3.

Реакция первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  с 10 - 20 эквивалентами этиленоксида предпочтительно катализируется под воздействием NaOH, KOH, так называемым катализатором узкого диапазона (например, «неионогенные поверхностно-активные вещества: органическая химия» в серии научных исследований поверхностно-активных веществ, том 72, 1998, стр. 1-37 и стр. 87-107, под редакцией Nico M. van Os, publisher Marcel Dekker Inc.) или двойного цианида металла (например, US 6429342, WO 2000-14045, в Примере 13 раскрыта реакция додеканола N с этиленоксидом, WO 2004-033404 в Примере 5 раскрыта реакция 2-пропилгептанола с 8 эквивалентами этиленоксида). В документе WO 2001-36356 описано в Примере 3 этоксилирование изотридеканола со средней степенью разветвлённости 2,27 путем вступления в реакцию с 7 эквивалентами этиленоксида под давлением и гидроксидом натрия, используемым в качестве катализатора. В Примере 4 раскрыто этоксилирование изотридеканола со средней степенью разветвлённости 2,27 путем вступления в реакцию с 3 эквивалентами этиленоксида под давлением и гидроксидом натрия, используемым в качестве катализатора. Реакцию между первым алифатическим спиртом  $C_{12}-C_{16}$  и этиленоксидом предпочтительно проводят при давлении выше атмосферного. Реакция с определенным количеством эквивалентов этиленоксида относится к молярному отношению между первым алифатическим спиртом  $C_{12}-C_{16}$  и этиленоксидом, которые используются в качестве исходных материалов, например, если 1 моль первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  реагирует с 10 молями этиленоксида, то это выражается как реакция первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  с 10 эквивалентами этиленоксида. Предпочтительно, компонент (i) представляет собой продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвлённости 2,0 - 3,5 и 10 - 15 эквивалентов этиленоксида, более предпочтительно 10 - 14 эквивалентов этиленоксида, очень предпочтительно 10 - 13 эквивалентов этиленоксида, в частности 10 - 12 эквивалентов этиленоксида, в частности, 10 - 11 эквивалентов этиленоксида и особенно от 10 эквивалентов этиленоксида. Реакция первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  с 10 - 20 эквивалентами этиленоксида обычно приводит к получению продукта реакции, который содержит некоторое количество исходного первого

алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и олигомерное распределение этоксилированных молекул, отличающихся числом включенных оксиэтиленовых единиц [=  $-(O-CH_2-CH_2)-$ ].

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что компонент (i) представляет собой продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5 и 10 - 14 эквивалентов этиленоксида.

Продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  может быть выражен в виде смеси, которая содержит молекулы формулы  $C_{12}-C_{16}$ -алкил- $(O-CH_2-CH_2)_n-OH$  при  $n = 0, 1, 2, \dots$ , предпочтительно  $n = 0$  или целому числу 1 - 40, более предпочтительно  $n = 0$  или целому числу 1 - 35, очень предпочтительно  $n = 0$  или целому числу 1 - 30, в частности  $n = 0$  или целому числу 1 - 25 особенно  $n = 0$  или целому числу 1 - 23. Формула  $C_{12}-C_{16}$ -алкил- $(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$  представляет собой формулы  $C_{12}H_{25}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ ,  $C_{13}H_{27}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ ,  $C_{14}H_{29}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ ,  $C_{15}H_{31}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$  или  $C_{16}H_{33}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Часто количество молекул из оставшейся части от исходного вещества обусловлено неэтоксилированием первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , т.е.  $C_{12}-C_{16}$ -алкил- $(O-CH_2-CH_2)_0-OH$ , в продукте реакции больше, чем число молекул, которые являются моноэтоксилированными, т.е.  $C_{12}-C_{16}$ -алкил- $(O-CH_2-CH_2)_1-OH$ . Как правило, количество эквивалентов этиленоксида, используемого для получения продукта реакции, не является количеством оксиэтиленовых единиц этоксилированной молекулы, что чаще всего происходит в зависимости от количества его молекул в продукте реакции. Вместо этого этоксилированная молекула, которая чаще всего встречается из-за количества ее молекул в продукте реакции, имеет значение  $n$ , которое меньше количества эквивалентов этиленоксида, используемого для получения продукта реакции. Если первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой алифатический спирт  $C_{12}-C_{14}$ , то продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  может быть выражен в виде смеси, которая содержит молекулы формул  $C_{12}H_{25}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ ,  $C_{13}H_{27}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$  или  $C_{14}H_{29}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Если первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой изотридеканол, то продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  может быть выражен в



виде смеси, которая содержит молекулы формулы  $C_{13}H_{27}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$ .

Добавление второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  со средней степенью разветвлённости 1,9 - 3,5 не изменяет относительное распределение этоксилированных молекул в продукте реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ . Это добавление изменяет относительное содержание первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  в продукте реакции по отношению к этоксилированным молекулам, если второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой или содержит одну или более одиночных молекул алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , которые также присутствуют в первом алифатическом спирте  $C_{12}-C_{16}$ . Это особенно актуально, если первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  и второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  являются одинаковыми или содержат одну или более отдельных молекул алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ . Таким образом, смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов отличается от компонента (i) другим относительным содержанием молекул алифатических спиртов  $C_{12}-C_{16}$  по отношению к молекулам этоксилированных спиртов. Абсолютное содержание всегда будет отличаться для каждой отдельной молекулы компонента (i) в смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов из-за разбавления компонентом (ii). Применительно к смеси, специальное отношение определяется как количество молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  по отношению к количеству молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых алифатический спиртов  $C_{12}-C_{16}$ , а также к количеству молекул наиболее часто встречающегося этоксилированного первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  с таким же количеством оксиэтиленовых групп по отношению к количеству молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых алифатических спиртов  $C_{12}-C_{16}$ . Применительно к компоненту (i), специальное соотношение определяется как количество молекул первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  по отношению к количеству молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых алифатический спиртов  $C_{12}-C_{16}$ , а также к количеству молекул наиболее часто встречающегося этоксилированного первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  с

таким же количеством оксиэтиленовых групп по отношению к количеству молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых алифатических спиртов  $C_{12}-C_{16}$ . Смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов характеризуется специальным отношением, которое выше, чем особое отношение компонента (i). По практическим соображениям, то есть масс-спектроскопия путем дериватизации по отношению к анионоактивным соединениям, по существу, не проводит различий между по-разному разветвленными молекулами одной и той же молекулярной формулы, и молекулы, отличающиеся только схемой разветвленности, предпочтительно группируются как одно целое для вышеупомянутого расчета специального отношения. Если второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  является таким же, как и первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , то приведенный выше расчет представляется более удобным. Предпочтительно, специальное отношение смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов выше 2,5. Более предпочтительно специальное отношение составляет выше 2,5 и ниже 6,0. Крайне предпочтительно специальное отношение составляет выше 2,8 и ниже 5,5. В частности, специальное отношение составляет выше 3,0 и ниже 5,2. Крайне особенно, специальное отношение составляет выше 3,2 и ниже 5,0. В частности, специальное отношение составляет выше 3,4 и ниже 4,5. Крайне особенно, специальное отношение составляет выше 3,4 и ниже 4,2.

Без привязки к теории, считается, что определенная взаимосвязь между содержанием липофильного алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и распределением более гидрофильных этоксилированных молекул алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , в частности очень гидрофильных, является определяющей для активности смеси в качестве неионогенного со-собирателя для поддержания или повышения характеристик флотации анионного собирателя, т.е. компонента (A).

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что в смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов специальное соотношение между числом молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  по отношению к числу молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых спиртов  $C_{12}-C_{16}$ , а также количества молекул наиболее встречающегося этоксилированного первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  с

одинаковым количеством оксиэтиленовых групп по отношению к числу молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых спиртов  $C_{12}-C_{16}$  составляет более 2,5 и менее 6.

Предпочтительно, смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов получают путем смешивания при температуре  $0^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении, например, 101,325 кПа, желательные количества (i) и (ii), оба предпочтительно в жидкой форме, при температуре предпочтительно от комнатной до  $75^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно  $35^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ , очень предпочтительно  $40^{\circ}\text{C} - 65^{\circ}\text{C}$ , в частности,  $45^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ .

В смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов количество компонента (i) предпочтительно составляет 83 - 92 мас.%, а количество компонента (ii) составляет 8 - 17 мас.%. Более предпочтительно, количество компонента (i) составляет 85 - 90 мас.%, а количество компонента (ii) составляет 10 - 15 мас.%. Очень предпочтительно, количество компонента (i) составляет 86 - 88 мас.%, а количество компонента (ii) составляет 12 - 14 мас.%. В частности, количество компонента (i) составляет 87 мас.%, а количество компонента (ii) составляет 13 мас.%.  
Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что количество компонента (i) составляет 83 - 93 мас.%, а количество компонента (ii) составляет 7 - 17 мас.%.  
Компонент (A) системы поверхностно-активных веществ добавляют предпочтительно в количестве 10 - 1000 г на тонну руды, при необходимости, после удаления ферромагнитного компонента. Расчет выполняют на основе сухой руды в начале процесса флотации, при необходимости, после удаления ферромагнитного компонента. Очень предпочтительно, это количество составляет 20 - 500 г на тонну руды, крайне предпочтительно 40 - 400 г на тонну руды, в частности, 50 - 300 г на тонну руды и особенно предпочтительно 100 - 200 г.  
Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что компонент (A) системы поверхностно-активных веществ добавляют в количестве 10 - 1000 г на тонну руды.  
Компонент (B) системы поверхностно-активных веществ добавляют предпочтительно в количестве 10 - 500 г на тонну руды, при необходимости, после удаления ферромагнитного компонента. Расчет выполняют на основе сухой руды

в начале процесса флотации, при необходимости, после удаления ферромагнитного компонента. Очень предпочтительно, это количество составляет 20 - 300 г на тонну руды, крайне предпочтительно 30 - 250 г на тонну руды, особенно 40 - 200 г на тонну руды и особенно предпочтительно 50 - 150 г.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что компонент (В) системы поверхностно-активных веществ добавляют в количестве 10 - 500 г на тонну руды.

Массовое соотношение компонента (А), то есть жирной кислотой, и компонента (В), то есть смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, предпочтительно составляет 1 - 3, более предпочтительно 1,2 - 2,5, очень предпочтительно 1,2 - 2 и, в частности, 1,4 - 1,8.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что массовое соотношение компонента (А) и компонента (В) составляет 1 - 3.

Предпочтительно компонент (А) и (В) добавляют в виде водной композиции. Предпочтительно, водная композиция имеет концентрацию суммы компонентов (А) и (В) 0,5 - 10 мас.%, более предпочтительно 0,7 - 5 мас.%, очень предпочтительно 0,9 - 3 мас.%, в частности, 1,1 - 2 мас.%.

Значение рН на стадиях (с) и (d) способа предпочтительно доводят с помощью регулятора рН до определенного значения рН, как правило, до значения рН от 8 до 11, в частности, от 8,5 до 10. Регулятор рН обычно представляет собой сильное основание, например, гидроксид натрия, гидроксид калия, карбонат натрия или карбонат калия. Предпочтительно, значение рН водной пульпы составляет 7 - 11, в частности, от 8,5 до 10. Предпочтительно этап (с), то есть добавление соединения формулы к водной пульпе, проводят при значении рН в диапазоне от 8 до 11, в частности, от 8,5 до 10. Предпочтительно, значение рН водной смеси составляет от 8 до 11, в частности, от 8,5 до 10. Предпочтительно этап (d), т.е. аэрирование водной смеси, проводят при значении рН в диапазоне от 8 до 11, в частности, от 8,5 до 10. За счет регулирования значения рН руда, особенно частицы руды, имеют правильный поверхностный заряд.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что значение рН на этапе (с) составляет от 8 до 11.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что значение рН на этапе (с) и этапе (b) составляет от 8 до 11.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что значение рН на этапе (с) и этапе (d) составляет от 8 до 11.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что значение рН на этапе (с), на этапе (b) и этапе (d) составляет от 8 до 11.

Вспомогательным средством флотации является, например, подавитель, регулятор пенообразования, дополнительное анионное поверхностно-активное вещество, отличное от компонента (А), дополнительный неионный со-собирающий, отличный от компонентов (i) или (ii), или масло-наполнитель.

Подавитель помогает предотвратить флотацию того ингредиента руды, который не должен попасть в пену, или же подавитель в целом обеспечивает селективность способа производства концентрата. Подавитель представляет собой, например, гидрофильный полисахарид, в частности крахмал или силикат щелочного металла. 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 среднечисловую 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. Эстерификация кислоты крахмалом осуществляется, например, с использованием ангидрида или хлорида 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. Силикат щелочного металла, иногда называемый жидким стеклом, предпочтительно представляет собой силикат натрия или калия, более предпочтительно силикат натрия. Силикат натрия или калия получают, например, путем проведения реакции  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с  $\text{SiO}_2$  в молярном соотношении от 0,5 до 2:1 в печи при температуре выше  $700\text{ }^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением и приготовлением водного раствора, содержащего 20 - 50 мас.% продукта реакции в воде.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  является особенно предпочтительным карбонатом щелочного металла. Подавитель предпочтительно добавляют в количестве 50 - 3000 г на тонну руды, при необходимости, после удаления ферромагнитного компонента. Расчет выполняют на основе сухой руды в начале процесса флотации, при необходимости, после удаления ферромагнитного компонента. Более предпочтительно, подавитель добавляется в количестве 100 - 2000 г на тонну руды. При использования крахмала в качестве подавителя его количество очень предпочтительно составляет 300 - 1700 г, в частности, 600 - 1400 г. При использования силиката щелочного металла, особенно силиката натрия, его количество очень предпочтительно составляет 150 - 500 г и, в частности, 200 - 400 г.

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 отличается от компонентов (A), (i) или (ii) и представляет собой, например, сосновое масло, метилизобутилкарбинол, спирт  $\text{C}_6\text{-C}_{11}$ , в частности, 2-этилгексанол или гексанол, сложный спиртовой эфир, в частности, смесь, включающую 2, 2,4-триметил-1,3-пентандиолмоноизобутират, терпинеол, триэтоксипутан, алкоксилированный спирт, особенно этоксилированный и/или пропоксилированный спирт, полиэтиленгликоль или полипропиленгликоль.

Еще одним анионным поверхностно-активным веществом, отличным от компонента (A), является, например, алкилсульфат, алкилбензолсульфат, алкилсульфонат, алкилсульфосукцинат, алкилсульфосукцинамат, моно- или диэфир фосфата или ациллактат. При использовании дополнительного анионного поверхностно-активного вещества в качестве вспомогательного средства

флотации, дополнительное анионное поверхностно-активное вещество можно добавить вместе с компонентами (А) и (В) системы поверхностно-активных веществ. В этом случае данная часть этапа (b) происходит одновременно с этапом (с).

Еще одним неионогенным со-собирателем является поверхностно-активное соединение, которое отличается от компонентов (i) или (ii). В качестве дополнительного неионогенного со-собирателя выступает, например, этоксилированный алкилфенол, разветвленный алкиловый спирт C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, разветвленный этоксилированный алкиловый спирт C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, или этоксилированный и пропоксилированный алкиловый спирт C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, отличающийся тем, что алкильный фрагмент является разветвленным. При использовании дополнительного неионогенного со-собирателя в качестве вспомогательного средства флотации, дополнительный неионогенный со-собиратель можно добавить вместе с компонентами (А) и (В) системы поверхностно-активных веществ. В этом случае данная часть этапа (b) происходит одновременно с этапом (с).

Предпочтительно, способ не требует добавления продукта реакции первого алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5, и 1 - 9 эквивалентов этиленоксида. Более предпочтительно, способ не требует добавления продукта реакции алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5, и 1 - 9 эквивалентов этиленоксида. Крайне предпочтительно, способ не требует добавления продукта реакции алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5, и этиленоксида, отличного от компонента (i). В частности, способ не требует добавления продукта реакции алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, имеющего среднюю степень разветвленности 1 - 3,5 и этиленоксида, отличного от компонента (i). В особенности, способ не требует добавления продукта реакции разветвленного алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, и этиленоксида, отличного от компонента (i). Особенно, способ не требует добавления продукта реакции алифатического спирта C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, и этиленоксида, отличного от компонента (i).

В качестве масла-наполнителя выступает, например, керосин.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что на этапе (b) добавляют одно или более вспомогательных средств флотации, причем одним из вспомогательных средств флотации является подавитель, регулятор

пенообразования, дополнительное анионное поверхностно-активное вещество, отличное от компонента (А), еще один неионогенный со-собиратель, отличный от компонентов (i) или (ii), или масло-наполнитель.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что одним из вспомогательных средств флотации, добавляемых на этапе (b), является подавитель.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что одним из вспомогательных средств флотации, добавляемых на этапе (b), является силикат натрия.

Предпочтительным является способ, отличающийся тем, что одним из вспомогательных средств флотации, добавляемых на этапе (b), является подавитель, а одним из вспомогательных средств флотации является еще один неионогенный со-собиратель, который добавляют на этапе (b) перед этапом (c) или одновременно с компонентами (А) и (В) системы поверхностно-активных веществ.

В способе получения концентрата может использоваться обычное оборудование для флотации. Предпочтительно, компоненты (А) и (В) системы поверхностно-активных веществ и, при необходимости, одно или более вспомогательных средств флотации, добавляют к водной пульпе, которая уже находится во флотационной камере, используемой для аэрации смеси на этапе (d).

После добавления компонентов (А) и (В) системы поверхностно-активных веществ к водной пульпе, полученную водную смесь предпочтительно выдерживают в течение периода кондиционирования, в частности, при перемешивании, до аэрирования водной смеси. В результате этого при применении системы поверхностно-активных веществ и, при необходимости, вспомогательного средства флотации осуществляется кондиционирование руды, в частности частиц руды, в водной смеси. Продолжительность периода кондиционирования может составлять, например, одну минуту или до 10 - 15 минут.

При аэрировании 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.



При необходимости, может быть целесообразно повторно обработать концентрат, обогащенный фосфатсодержащими минералами, аналогичным образом. Например, этапы (с), (d) и (е) повторяют как этап (е-с), за которым следует этап (е-d), а затем этап (е-е).

Описанные выше предпочтения относительно способа получения концентрата или относительно добавляемой системы поверхностно-активных веществ описаны для рассматриваемого способа. Эти предпочтения также применимы к дополнительным вариантам осуществления изобретения.

Еще одним вариантом осуществления изобретения является применение системы поверхностно-активных веществ, включающей следующие компоненты:

- (A) жирная кислота,
- (B) смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания следующих компонентов:
  - (i) продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5 и 10 - 20 эквивалентов этиленоксида, и
  - (ii) второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , имеющий среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5,причем количество (i) составляет 80 - 95 мас.%, а количество (ii) составляет 5 - 20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов

в качестве флотационного собирателя для изготовления концентрата, обогащенного фосфатным минералом, из руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, путем флотации.

Компонент (A) действует как анионный собиратель. Компонент (B) действует как неионогенный со-собиратель, то есть компонент (B) поддерживает или повышает эффективность компонента (A) как анионного собирателя.

Еще один вариант осуществления изобретения предусматривает смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания следующих компонентов:

- (i) продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5 и 10 - 20 эквивалентов этиленоксида, и
  - (ii) второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , имеющий среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5,
- причем количество (i) составляет 80 - 95 мас.%, а количество (ii) составляет 5 - 20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов.

Фигуры 1 - 4 прилагаются и описаны ниже.

На Фиг. 1 показано распределение относительной интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением в процентах по оси ординат в зависимости от числа этоксилирования компонента моноэфира фталевой кислоты по оси абсцисс дериватизированного материала из А-2 [« $iC_{13}-3EO$ »].

На Фиг. 2 показано распределение относительной интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением в процентах по оси ординат в зависимости от числа этоксилирования компонента моноэфира фталевой кислоты по оси абсцисс дериватизированного материала из А-3 [« $iC_{13}-10EO$ »].

На Фиг. 3 показано распределение относительной интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением в процентах по оси ординат в зависимости от числа этоксилирования компонента моноэфира фталевой кислоты по оси абсцисс дериватизированного материала из А-4 [« $0,4 iC_{13}-3EO + 0,6 iC_{13}-10EO$ »].

На Фиг. 4 показано распределение относительной интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением в процентах по оси ординат в зависимости от числа этоксилирования компонента моноэфира фталевой кислоты по оси абсцисс дериватизированного материала из А-5 [« $0,13 iC_{13}-0EO + 0,87 iC_{13}-10EO$ »].

Настоящее изобретение поясняется следующими примерами, которые не носят ограничительного характера. Если не указано иное, процентные значения означают массовый процент. Если не указано иное, значения частей означают массовые части.

А) изотридеканол, его этоксилаты и их смеси

А-1 (сравнительный): изотридеканол со средней степенью разветвленности 2,2 [«iC<sub>13</sub>-0ЕО»], который получают олигомеризацией смеси изомеров бутена, отделением тримерной фракции и гидроформилированием этой отделенной тримерной фракции.

Реакцию этоксилирования в А-2 и А-3 проводят в реакторе под давлением с использованием двойного металлоцианидного катализатора (DMC).

А-2 (сравнительный): продукт реакции, содержащий А-1 и этоксилаты изотридеканола, полученный реакцией А-1 с 3 эквивалентами этиленоксида [«iC<sub>13</sub>-3ЕО»]

Процент числа молекул отдельных компонентов обеспечивается переносом в соответствии с описанием в разделе В).

Относительная интенсивность А-1, т.е. iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>0</sub>-ОН: 36,2%

Относительная интенсивность наиболее интенсивно этоксилированного компонента, т.е. iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-ОН: 18,1%

36,2% деленные на 18,1%: 2,0

А-3 (сравнительный): продукт реакции, содержащий А-1 и этоксилаты изотридеканола, полученный реакцией А-1 с 10 эквивалентами этиленоксида [«iC<sub>13</sub>-10ЕО»]

Процент числа молекул отдельных компонентов обеспечивается переносом в соответствии с описанием в разделе В).

- относительная интенсивность А-1, т.е. iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>0</sub>-ОН: 11,6%

- относительная интенсивность наиболее интенсивно этоксилированного компонента, т.е. iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-ОН или iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-ОН, или iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-ОН: 7,3% - 11,6%, деленные на 7,3%: 1,6

А-4 (сравнительный): смесь 4 частей А-2 и 6 частей А-3, полученная смешиванием 4 частей А-2 и 6 частей А-3 [«0,4 iC<sub>13</sub>-3ЕО + 0,6 iC<sub>13</sub>-10ЕО»]

Процент числа молекул отдельных компонентов обеспечивается переносом в соответствии с описанием в разделе В).

- относительная интенсивность А-1, т.е. iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>0</sub>-ОН: 28,7%

- относительная интенсивность наиболее интенсивно этоксилированного компонента, т.е. iC<sub>13</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-ОН: 14,4% - 28,7%, деленные на 14,4%: 2,0

А-5 (согласно изобретению): смесь 1,3 частей А-1 и 8,7 частей А-3, полученная смешиванием 1,3 частей А-1 и 8,7 частей А-3 [“0,13  $iC_{13}$ -0ЕО + 0,87  $iC_{13}$ -10ЕО”]

Процент числа молекул отдельных компонентов обеспечивается переносом в соответствии с описанием в разделе В).

- относительная интенсивность А-1, т.е.  $iC_{13}$ -(О-СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>)<sub>0</sub>-ОН: 23.1%

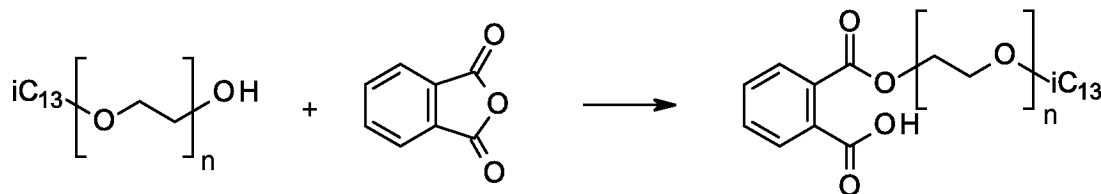
- относительная интенсивность наиболее интенсивно этоксилированного компонента, т.е.  $iC_{13}$ -(О-СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-ОН: 6,4%

- 23.1%, деленные на 6,4%: 3,6

#### В) масс-спектропия спиртовых компонентов

Анализ по результатам масс-спектрометрии с электроионизацией распылением в отношении дериватизированных А-2, А-3, А-4 и А-5 проводят для количественного фракционного распределения компонентов неэтоксилированного и этоксилированного изотридеканола. Гидроксильные функциональные группы неэтоксилированных и этоксилированных компонентов изотридеканола дериватируются фталевым ангидридом, что позволяет преодолеть дискриминацию компонентов с низкой молекулярной массой при ионизация электроспреем и проблему многозарядного образования компонентов с высокой молекулярной массой в составе этоксилированных спиртов в режиме положительной ионизации. Образец дериватируют дериватирующим раствором, который состоит из 1 моль фталевого ангидрида и пиридина в ацетонитриле. 50 мкл образца добавляют в 1 мл дериватирующего раствора. Затем эту смесь выдерживают при 100°C в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры 50 мкл смеси разбавляют с 950 мкл ацетонитрила. Аликвоту вводят в масс-спектрометр ВЭЖХ (жидкостная хроматография высокого давления), оснащенную сочетанием XSelect HSS PFP (150 x 3 мм, 3,5 мкм) и LiChrospher 100 RP 8 (125 x 3 мм, 5 мкм) (TM Merck), с использованием водно-метанольного градиента в присутствии 0,1% муравьиной кислоты в качестве модификатора. Печь колонки устанавливается на 50 °С. Дериватизированные компоненты обнаруживают с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с использованием ионизации электрораспылением в отрицательном режиме. Полученные карбоксилатные производные  $iC_{13}$ -(О-СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-О-(СО-С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-СООН) при n = 0, 1, 2, ... измеряют в режиме отрицательной ионизации без

вышеперечисленных сложностей. Схема дериватизации  $iC_{13}(O-CH_2-CH_2)_n-OH$  при  $n = 0, 1, 2, \dots$  изображена ниже.



Преимущество введения отрицательного заряда путем дериватизации состоит в том, что коэффициент отклика для каждого компонента распределения является одинаковым. Разделив абсолютную интенсивность сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для компонента на сумму всех абсолютных интенсивностей сигналов масс-спектрометрии с электроионизацией распылением, можно получить относительную интенсивность сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для компонента, которая выражается в процентах. Соответственно, относительная интенсивность сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для компонента привязана к отношению количества всех молекул компонента к количеству всех молекул всех компонентов. Если дериватизация является количественной или, по меньшей мере, не проводит различия между разным количеством этокси-звеньев в молекуле, то рассчитанная относительная интенсивность сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для моноэфира фталевой кислоты может быть перенесена на корреляции недериватизированных компонентов  $iC_{13}(O-CH_2CH_2)_n-OH$  при  $n = 0, 1, 2, \dots$ .

На Фиг. 1 - 4 показаны распределения относительной интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением в процентах по оси ординат в зависимости от числа этоксилирования компонентов моноэфира фталевой кислоты по оси абсцисс дериватизированного материала из А-2 – А-5.

На Фиг. 1 показаны значения интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для моноэфиров фталевой кислоты спиртовых компонентов А-2.

Относительная интенсивность моноэфира фталевой кислоты А-1, т.е.  $iC_{13}(O-CH_2CH_2)_0-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ : 36,2%

Относительная интенсивность наиболее интенсивного моноэфира фталевой кислоты этоксилированного компонента, т.е.  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_1-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ : 18,1%

36,2% деленные на 18,1%: 2,0

На Фиг. 2 показаны значения интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для моноэфиров фталевой кислоты спиртовых компонентов А-3 в соответствии с описанием в разделе В).

Относительная интенсивность моноэфира фталевой кислоты А-1, т.е.  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_0-OH$ : 11,6%

Относительная интенсивность наиболее интенсивного моноэфира фталевой кислоты этоксилированного компонента, т.е.  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_5-O-(CO-C_6H_4-COOH)$  или  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_6-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ , или  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_7-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ : 7,3%

11,6%, деленные на 7,3%: 1,6

На Фиг. 3 показаны значения интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для моноэфиров фталевой кислоты спиртовых компонентов А-4 в соответствии с описанием в разделе В).

Относительная интенсивность моноэфира фталевой кислоты А-1, т.е.  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_0-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ : 28,7%

Относительная интенсивность наиболее интенсивного моноэфира фталевой кислоты этоксилированного компонента, т.е.  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_1-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ : 14,4%

28,7%, деленные на 14,4%: 2,0

На Фиг. 4 показаны значения интенсивности сигнала масс-спектрометрии с электроионизацией распылением для моноэфиров фталевой кислоты спиртовых компонентов А-5 в соответствии с описанием в разделе В).

Относительная интенсивность моноэфира фталевой кислоты А-1, т.е.  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_0-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ : 23,1%

Относительная интенсивность наиболее интенсивного моноэфира фталевой кислоты этоксилированного компонента, т.е.  $iC_{13}-(O-CH_2CH_2)_7-O-(CO-C_6H_4-COOH)$ : 6,4%

23,1%, деленные на 6,4%: 3,6

Таблица В-1: числовые значения А-2 - А-5 на Фиг. 1 - Фиг. 4

| число<br>этоксилерования | Относительная интенсивность [%] |                               |                               |                               |
|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                          | А-2 <sup>а)</sup><br>(Фиг. 1)   | А-3 <sup>а)</sup><br>(Фиг. 2) | А-4 <sup>а)</sup><br>(Фиг. 3) | А-5 <sup>б)</sup><br>(Фиг. 4) |
| 0                        | 36,2                            | 11,6                          | 28,7                          | 23,1                          |
| 1                        | 18,1                            | 5,8                           | 14,4                          | 5,0                           |
| 2                        | 14,4                            | 6,0                           | 11,9                          | 5,2                           |
| 3                        | 10,5                            | 6,5                           | 9,3                           | 5,7                           |
| 4                        | 7,2                             | 7,0                           | 7,1                           | 6,1                           |
| 5                        | 4,8                             | 7,3                           | 5,5                           | 6,3                           |
| 6                        | 3,1                             | 7,3                           | 4,3                           | 6,3                           |
| 7                        | 2,0                             | 7,3                           | 3,6                           | 6,4                           |
| 8                        | 1,4                             | 7,1                           | 3,1                           | 6,2                           |
| 9                        | 0,9                             | 6,7                           | 2,7                           | 5,8                           |
| 10                       | 0,6                             | 6,0                           | 2,2                           | 5,2                           |
| 11                       | 0,4                             | 5,2                           | 1,8                           | 4,5                           |
| 12                       | 0,2                             | 4,3                           | 1,5                           | 3,7                           |
| 13                       | х <sup>с)</sup>                 | 3,4                           | 1,1                           | 3,0                           |
| 14                       |                                 | 2,0                           | 0,8                           | 2,3                           |
| 15                       |                                 | 2,0                           | 0,6                           | 1,7                           |
| 16                       |                                 | 1,4                           | 0,4                           | 1,2                           |
| 17                       |                                 | 1,0                           | 0,3                           | 0,8                           |
| 18                       |                                 | 0,6                           | 0,2                           | 0,6                           |
| 19                       |                                 | 0,4                           | х <sup>с)</sup>               | 0,4                           |
| 20                       |                                 | 0,2                           |                               | 0,2                           |
| 21                       |                                 | х <sup>с)</sup>               |                               | х <sup>с)</sup>               |

Сноски: а) сравнительный

б) согласно изобретению

с) числовые значения ниже 0,2% не указаны

С) флотация

В процессе непрерывной флотации апатит обогащается путем флотации из рудного сырья, содержащего эквивалент 7,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в виде фторапатита и 11% CO<sub>2</sub>

в виде кальцита и доломита, измельченных до уровня, при котором 38% частиц проходят через сито 71 мкм (80% частиц проходят через сито 200 мкм). В процессе непрерывного обогащения руду подвергают мокрому измельчению в шаровой мельнице до желаемого размера с последующей мокрой магнитной сепарацией для удаления ферромагнитных компонентов (в первую очередь магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Немагнитный остаток кондиционируют в виде водной пульпы, содержащей 1000 частей твердых частиц и 1000 частей воды (примерный ионный состав воды приведен в Таблице С-1), а также 0,36 частей карбоната натрия, 0,28 частей силиката натрия в качестве подавителя, 0,06 части тяжелой дистилляционной фракции промышленного производства 2-этилгексанола в качестве регулятора пенообразования, 0,15 части дистиллированной жирной кислоты таллового масла из древесины северной сосны в качестве основного собирателя, а также некоторое количество со-собирателя, т.е. 0,145 части или 0,128 части, как указано в Таблице С-2. Дистиллированную жирную кислоту таллового масла и со-собиратель смешивают и перед добавлением разбавляют водой (приблизительный ионный состав воды приводится в Таблице С-1), доводя ее до концентрации 1,5 мас.%. Рудный шлам подвергают пенной флотации в непрерывном процессе, состоящем из двух стадий грубой флотации, двух стадий тонкой флотации очистки и двух поглотителей со средним временем пребывания 4 мин. Показатель рН поддерживают на уровне 9 за счет добавления карбоната натрия в виде раствора. Собиратель и со-собиратель в основном добавляют в грубую стадию, хотя часть добавки собирателя и со-собирателя при необходимости, отводят на стадию поглотителя. Вода циркулирует в процессе (приблизительный ионный состав воды приводится в Таблице С-1). Массовый выход концентрата второй стадии тонкой флотации, а также хвостов окончательной флотации определяют с помощью ультразвуковых расходомеров, а содержание фосфатов определяют путем получения офлюсованных боратом окатышей и определением содержания фосфора в окатышах по характерному рентгенофлуоресцентному сигналу, по которому можно рассчитать сортность концентрата в мас.% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Для хвостов, концентрата и промежуточных фракций данные фиксируют каждые 3 часа. Управление процессом осуществляется квалифицированным специалистом, который интерпретирует данные и изменяет добавки собирателя, со-собирателя и подавителя до тех пор, пока не будет достигнуто устойчивое состояние. После достижения процессом устойчивого состояния данные усредняются за период в 11



дней. По этим данным среднее извлечение фосфатов рассчитывают с достоверностью, намного превышающей данные, полученные в ходе одного лабораторного испытания, поскольку усредняются незначительные отклонения, возникающие в результате колебаний состава руды или изменений технологических параметров. Результаты представлены в Таблице С-2.

Таблица С-1: приблизительный ионный состав используемой воды

| растворенные<br>твердые<br>вещества | взвешенные<br>твёрдые<br>вещества | pH | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | карбонаты<br>включая<br>HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----|------------------|------------------|---|-------------------------------|-----------------|
| 740 мг/л                            | 15 мг/л                           | 9  | 24 мг/л          | 30 мг/л          | 350 мг/л  | 240 мг/л                      | 9 мг/л          |

Таблица С-2: флотация с извлечением и сортностью

| пример              | со-собиратель  | количество со-<br>собирателя<br>[мас.% из<br>расчета на сухую<br>руды после<br>магнитной<br>сепарации] | дистиллированные<br>жирные кислоты<br>таллового масла<br>[мас.% из расчета на<br>сухую руду после<br>магнитной<br>сепарации] | извлечение<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в<br>концентрат<br>[%] | сортность<br>концентрата<br>[мас.% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] |
|---------------------|--|--|--|--|--|
| С-2-1 <sup>а)</sup> | А-4<br>[“0,4 iC <sub>13</sub> -3ЕО +<br>0,6 iC <sub>13</sub> -10ЕО”]       | 0,0145   | 0,015  | 76,8   | 37,1   |
| С-2-2 <sup>б)</sup> | А-5<br>[“0,13 iC <sub>13</sub> -0ЕО<br>+ 0,87 iC <sub>13</sub> -<br>10ЕО”] | 0,0128   | 0,015  | 77,7   | 36,9   |

Сноски: а) сравнительный

б) согласно изобретению

Результаты в Таблице С-2 в Примере С-2-2 демонстрируют увеличение среднего извлечения фосфата на 1,1% единиц по сравнению с Примером С-2-1 при почти постоянной сортности концентрата. Кроме того, количество со-собирателя в то же время уменьшено на 10% по сравнению с Примером С-2-1.

## Формула изобретения

1. Способ изготовления концентрата, обогащенного фосфатным минералом, из руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, путем флотации, причем такой способ включает этап

(с) добавления системы поверхностно-активных веществ, включающей следующие компоненты:

(А) жирная кислота,

(В) смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания следующих компонентов:

(i) продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5 и 10 - 20 эквивалентов этиленоксида, и

(ii) второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , имеющий среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5,

причем количество (i) составляет 80 - 95 мас.%, а количество (ii) составляет 5 - 20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов,

в подготовленную водную пульпу руды и, при необходимости, одно или более вспомогательных средств флотации для получения водной смеси.

2. Способ по п. 1, включающий этапы

(а) предоставления руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал,

(б) приготовления из полученной руды водной пульпы путем добавления воды и, при необходимости, одного или более вспомогательных средств флотации,

(с) добавления системы поверхностно-активных веществ, включающей следующие компоненты:

(А) жирная кислота,

(В) смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания следующих компонентов:

(i) продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвлённости 1,9 - 3,5 и 10 - 20 эквивалентов этиленоксида, и

(ii) второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , имеющий среднюю степень разветвлённости 1,9 - 3,5,

причем количество (i) составляет 80 - 95 мас.%, а количество (ii) составляет 5 - 20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов,

в подготовленную водную пульпу руды и, при необходимости, одно или более вспомогательных средств флотации для получения водной смеси,

(d) аэрирования водной смеси во флотационной камере с образованием пены, которая содержит концентрат, обогащенный фосфатным минералом.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что массовое соотношение компонента (А) и компонента (В) составляет 1 - 3.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что количество (i) составляет 83 - 93 мас.%, а количество (ii) составляет 7 - 17 мас.%.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что компонент (i) представляет собой продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвлённости 1,9 - 3,5 и 10 - 14 эквивалентов этиленоксида.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что средняя степень разветвленности первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  составляет 2,0 - 2,5.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  и второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляют собой один и тот же алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ .

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что в смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов специальное соотношение между числом молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  по отношению к числу молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых спиртов  $C_{12}-C_{16}$ , а также количества молекул наиболее встречающегося этоксилированного первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  с одинаковым количеством оксиэтиленовых групп по отношению к числу молекул суммы первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , второго алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$  и этоксилированных первых спиртов  $C_{12}-C_{16}$  составляет более 2,5 и менее 6.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что первый алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$  представляет собой изотридеканол.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что компонент (А) добавляют в количестве 10 - 1000 г на тонну руды.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что компонент (В) добавляют в количестве 10 - 500 г на тонну руды.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что значение рН на этапе (с) составляет от 8 до 11.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что на этапе (b) добавляют одно или более вспомогательных средств флотации, причем одним из вспомогательных средств флотации является подавитель, регулятор пенообразования, дополнительное анионное поверхностно-активное вещество, отличное от компонента (А), еще один неионогенный со-собиратель, отличный от компонентов (i) или (ii), или масло-наполнитель.

14. Способ по п. 13, **отличающийся тем**, что одно из вспомогательных средств флотации представляет собой подавитель, в качестве которого используют силикат натрия.

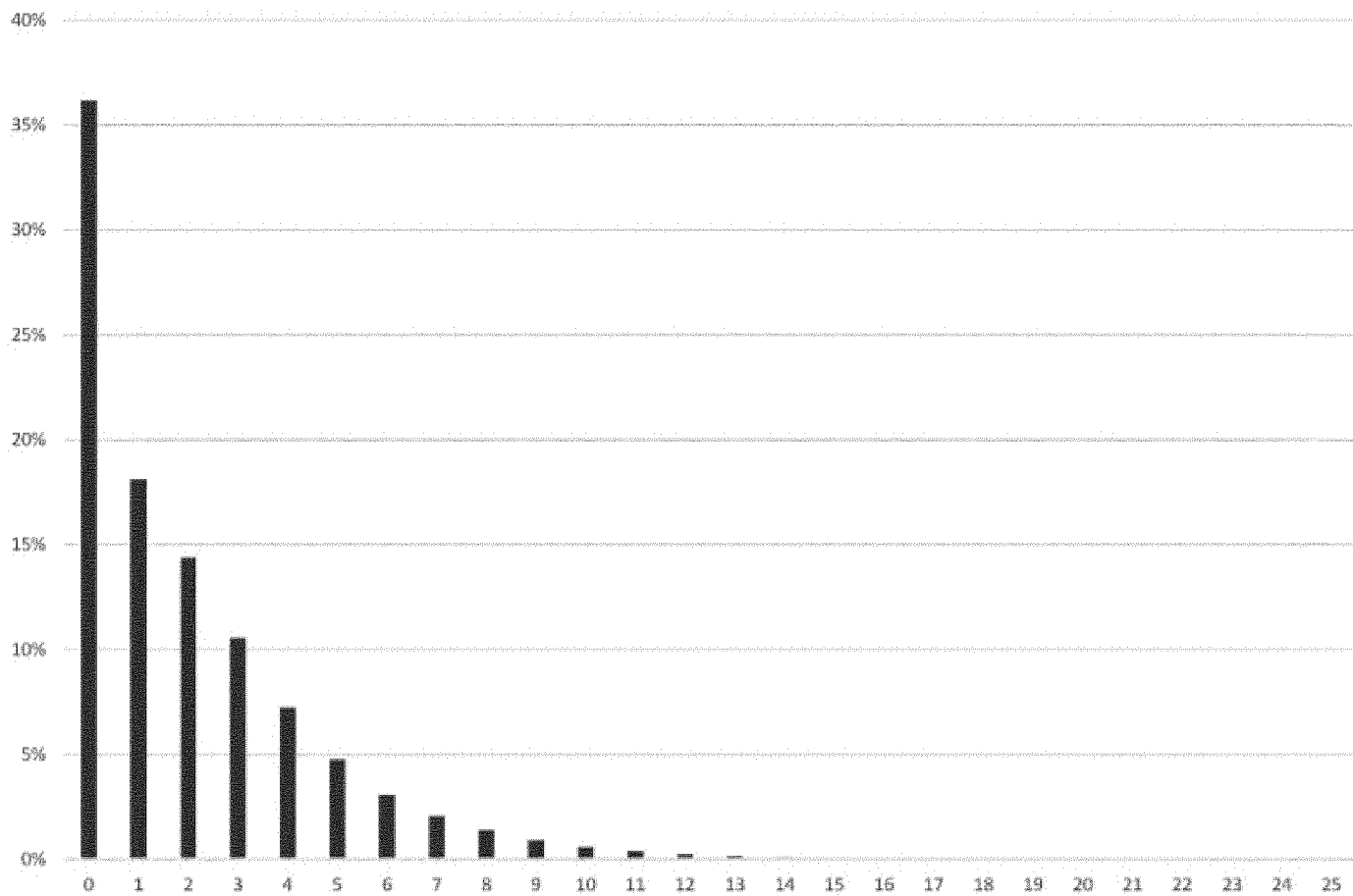
15. Применение системы поверхностно-активных веществ, содержащей компоненты (А) и (В) в соответствии с определением в п. 1, в качестве

флотационного собирателя для изготовления концентрата, обогащенного фосфатным минералом, из руды, которая содержит фосфатный минерал и нефосфатный минерал, путем флотации.

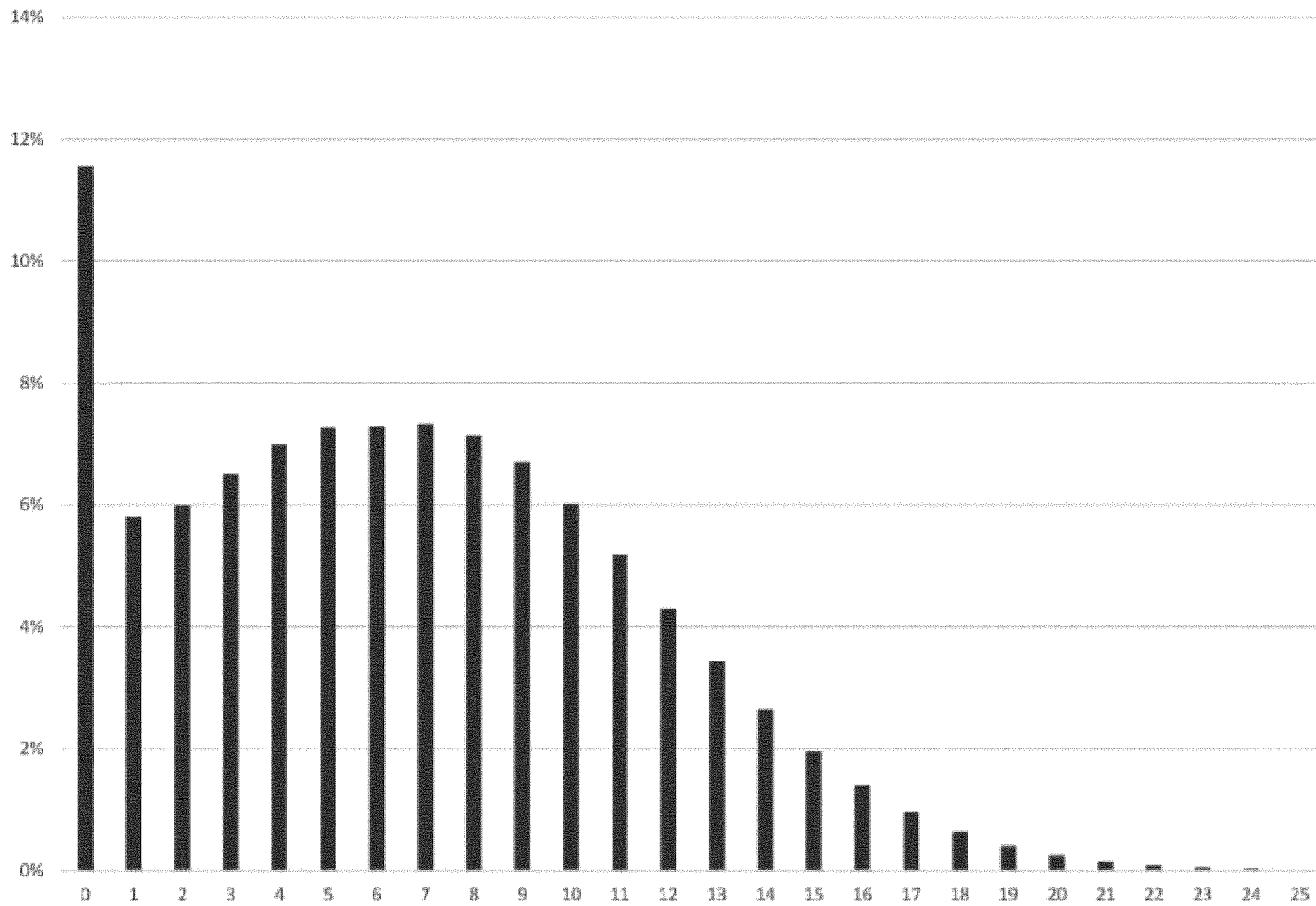
16. Смесь этоксилированных и неэтоксилированных спиртов, которая может быть получена посредством смешивания следующих компонентов:

- (i) продукт реакции первого алифатического спирта  $C_{12}-C_{16}$ , имеющего среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5 и 10 - 20 эквивалентов этиленоксида, и
- (ii) второй алифатический спирт  $C_{12}-C_{16}$ , имеющий среднюю степень разветвленности 1,9 - 3,5,

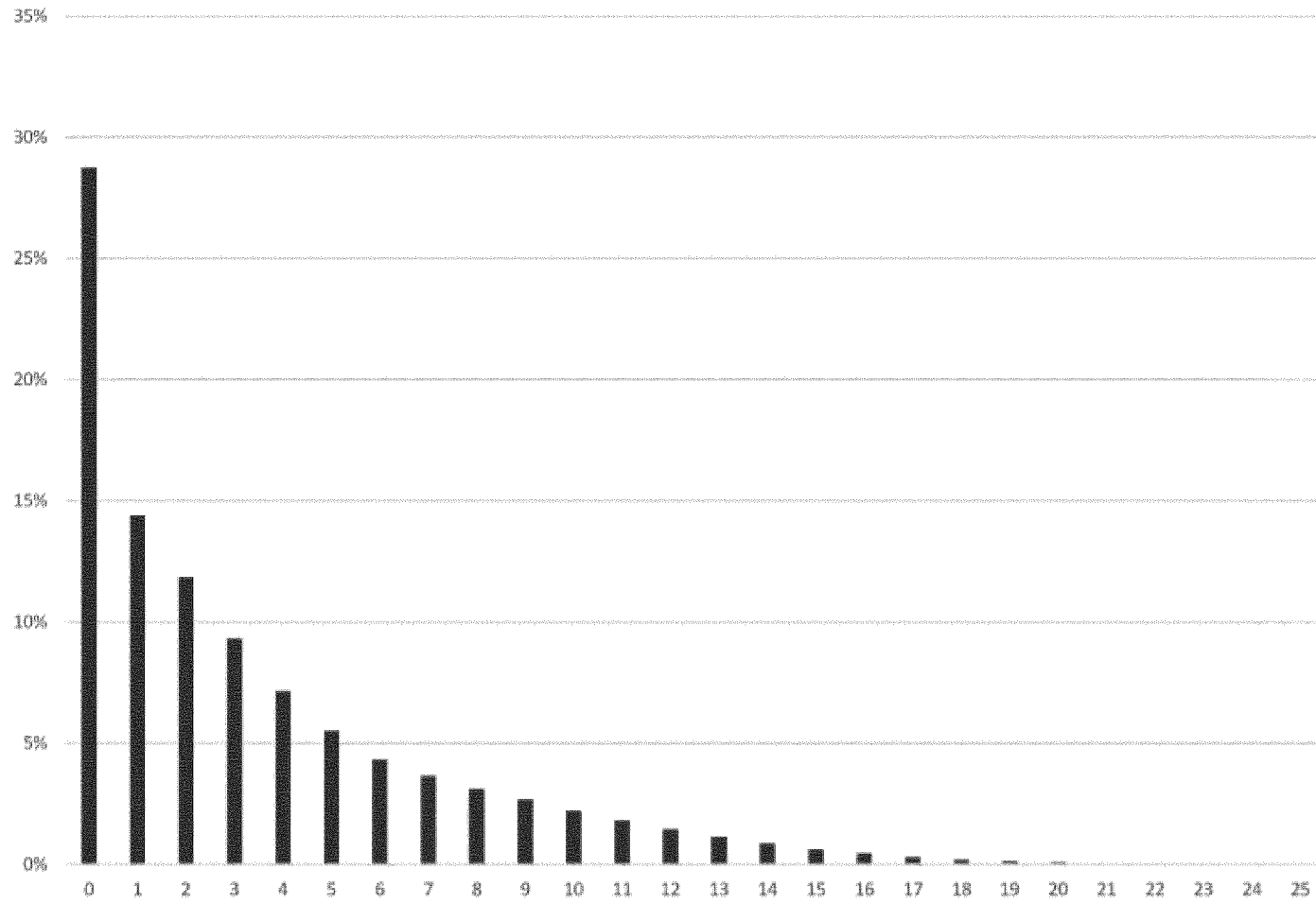
причем количество (i) составляет 80 - 95 мас.%, а количество (ii) составляет 5 - 20 мас.%, а мас.% основаны на общей массе смеси этоксилированных и неэтоксилированных спиртов.



Фиг. 1

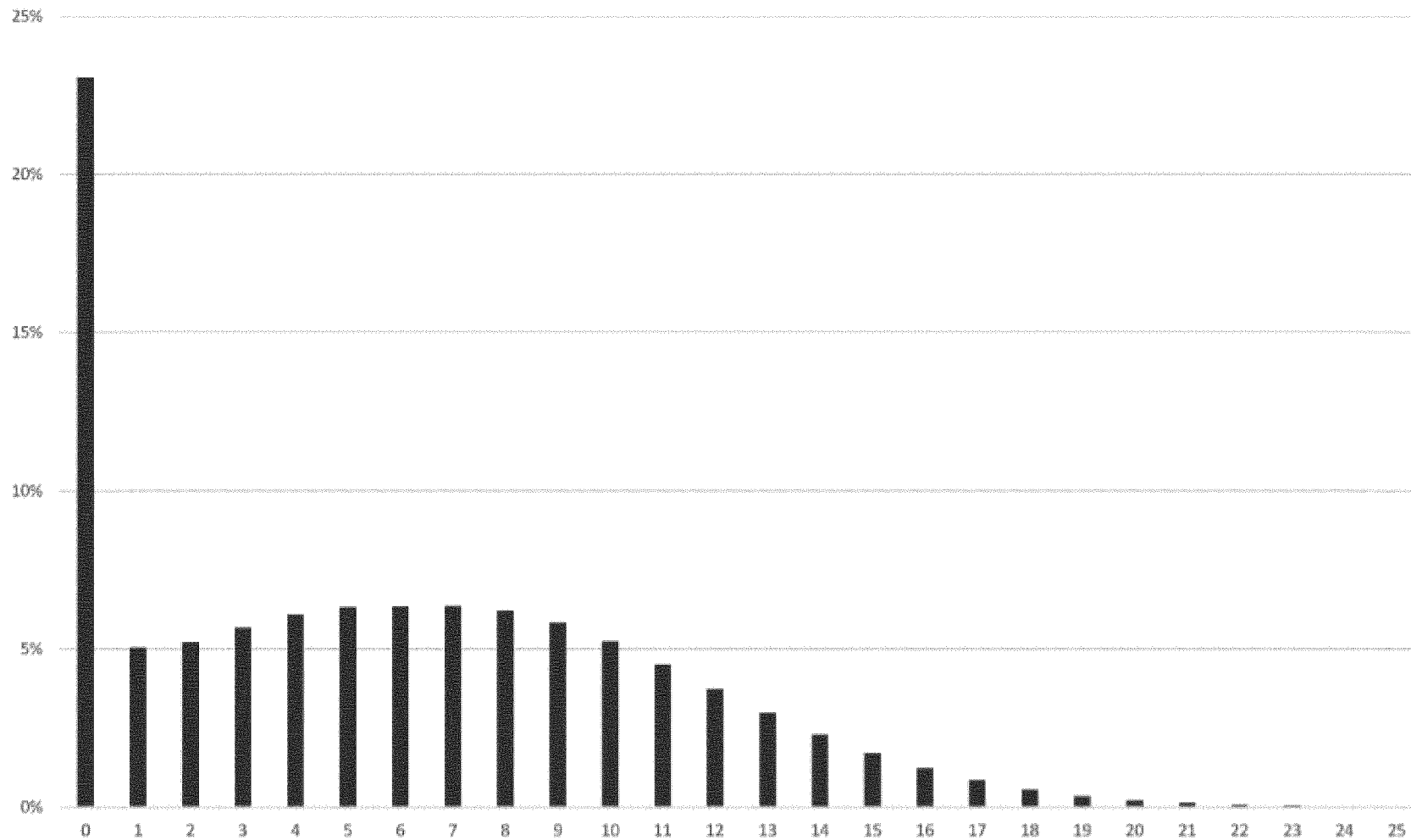


Фиг. 2



Фиг. 3





Фиг. 4