



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 106784

(13) C2

(51) МПК

B03D 1/01 (2006.01)

B03D 103/04 (2006.01)

B03D 101/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2012 09876
(22) Дата подання заявки: 04.01.2011
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.10.2014
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 10 2010 004 893.3
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 19.01.2010
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: DE
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.09.2012, Бюл.№ 18
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.10.2014, Бюл.№ 19
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2011/000007, 04.01.2011

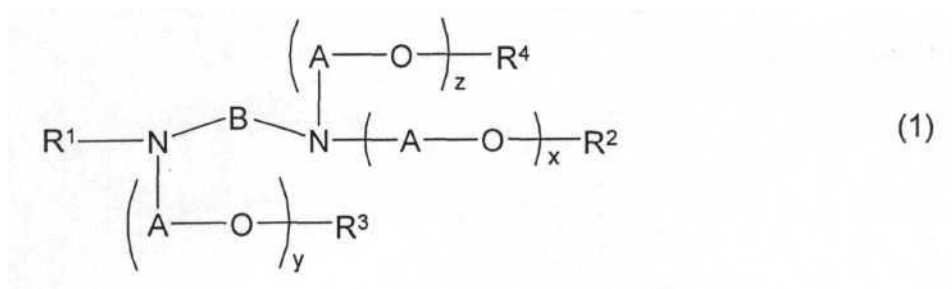
(72) Винахідник(и):
Педаін Клаус-Ульріх (DE),
Дальман Уве (DE)
(73) Власник(и):
КЛАРІАНТ ФІНАНС (БІВІАЙ) ЛІМІТІД,
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662,
Road Town, Tortola, Virgin Islands (British)
(VG)
(74) Представник:
Слободянюк Тарас Олександрович,
реєстр. №217
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
WO2008152029, A1, 18.12.2008
US6076682, A, 20.06.2000
DE4133063, A1, 08.04.1993
DE102006010939, A1, 13.09.2007

(54) ФЛОТАЦІЙНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЗАЛІЗНИХ РУД, ЩО МІСТЯТЬ МАГНЕТИТ ТА/АБО ГЕМАТИТ

(57) Реферат:

Винахід належить до флотаційного реагенту для залізних руд, що містять магнетит та/або гематит, і до застосування композиції, що містить А) принаймні один аміналоксилатний складний ефір формули (I) [або його сіль], де А, В є, незалежно один від одного, C₂-C₅-алкіленовим радикалом; R¹ - C₈-C₂₄-алкільним або -алкенільним радикалом; R², R³, R⁴ є, незалежно один від одного, Н або C₈-C₂₄-ацильним радикалом за умови, що принаймні один з радикалів R², R³ або R⁴ позначає C₈-C₂₄-ацильний радикал; х, у, z є, незалежно один від одного, цілими числами від 0 до 50 за умови, що х+у+z дає ціле число від 1 до 100; та В) сполуку формули D-NH₂, де D - вуглеводневий радикал, що має від 1 до 50 атомів вуглецю, який може містити або атом кисню, або атом кисню і атом азоту, в кількостях від 10 до 5000 г/тону як збирач при зворотній флотації залізної руди, що містить магнетит, гематит або й обидва компоненти.

UA 106784 C2



Область техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід відноситься до застосування збирачів (або колекторів) в збагаченні флотацією залізної руди, яка містить магнетит та/або гематит.

Рівень техніки

Багато природних руд і мінерали містять силікат як небажаний супроводжувачий мінерал. На додаток до залізної руди, останні включають кальцит, фосфатну руду і польовий шпат. Зокрема, у разі залізної руди зміст силікатів знижує якість залізної руди і служить перешкодою в отриманні заліза. Для отримання високоякісної залізної руди інтерес представляє можливість зниження змісту силікатів в залізній руді до <2 %. Зазвичай силікат витягується із залізної руди не тільки магнітною сепарацією, але і зворотною флотацією. З цієї метою подрібнену залізну руду перемішують у флотаційній комірці з водою і флотаційними реагентами, при цьому силікат витягується разом з піною за допомогою збирача, тоді як залізна руда залишається в тому, що позначається терміном "пульпа".

Збирачами силікатів, які використовуються для вказаної мети, є, наприклад, аміни жирного ряду, алкілефіраміни і алкілефірдіаміни. Вони відомі під торговою маркою Flotigam®.

Алкїлефірамїни і алкїлефірдіамїни застосовуються переважно в своїх частково нейтралізованих формах як часткові ацетати, що описане в US-4 319 987. Причиною цього служить вища розчинність цих форм в пульпі.

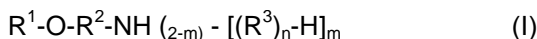
US-6 07 6 682 описує комбіноване застосування алкілефірмоноаміну та алкілефірдіаміну для флотації силікатів із залізної руди.

У WO 00/62937 розкривається застосування четвертинних амінів для флотації залізної руди.

У WO-93/06935 описана синергістична дія ефірамінів і аніонних збирачів для флотації залізної руди.

Флотація силікатів, зокрема із залізної руди, із застосуванням алкілоксиалканамінів описана в US-5 540 337.

DE-A-10 2006 010 939 розкриває застосування сполуки формули (I)



де R^1 - вуглеводневою групою, що має від 1 до 40 атомів вуглецю, R^2 - аліфатичною вуглеводневою групою, що має від 2 до 4 атомів вуглецю, R^3 - алкокси-групою, n - числом від 1 до 50 і m - 1 або 2, як флотаційного реагента для флотації силікатів.

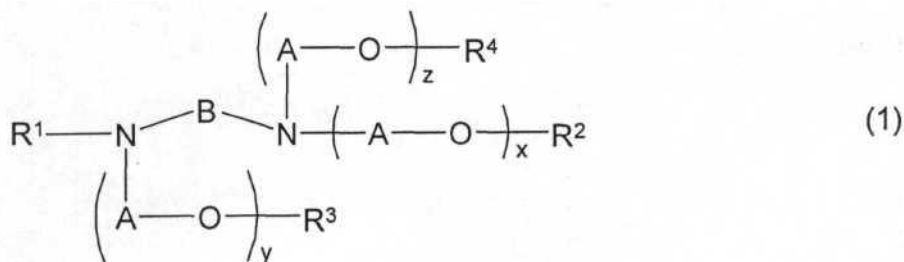
Збирачі, відомі в попередньому рівні техніки як збирачі для флотації залізної руди, показують неадекватну вибірковість і вихід, зокрема, в тих випадках, коли силікати як супроводжуючі мінерали підлягають витяганню із залізних руд, що містять магнетит та/або гематит.

Тому мета даного винаходу полягає в знаходженні покращеного збирача для зворотної флотації залізної руди, який більш вибірково флотує силікати.

Розкриття винаходу

Таким чином, даний винахід відноситься до застосування композиції, що містить:

40 А) принаймні один аміналоксилатний складний ефір формули (1) або його сіль



де:

A, B є незалежно один від одного, C₂ - C₅-алкіленовим радикалом

45 R¹ - C₈ - C₂₄ - алкільним або - алкенільним радикалом

R^2 , R^3 , R^4 є незалежно один від одного, Н або $C_8 - C_{24}$ - ацильним радикалом за умови, що, принаймні, один з радикалів R^2 , R^3 або R^4 є $C_8 - C_{24}$ - ацильним радикалом

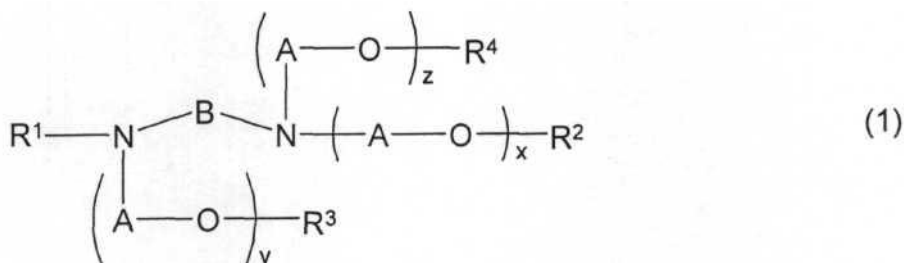
x, y, z є, незалежно один від одного, цілими числами від 0 до 50 за умови що $x + y + z$ дає ціле число від 1 до 100

50 та

В) сполуку формули $D-NH_2$, де D - вуглеводневий радикал, що має від 1 до 50 атомів вуглецю, який може містити або атом кисню, або атом кисню і атом азоту, у кількостях від 10 до 5000 г/тонну як збирач при зворотній флотації залізної руди, яка містить магнетит, гематит або обидва компоненти.

5 Винахід відноситься також до способу зворотної флотації залізної руди, який містить магнетит, гематит або обидва компоненти, шляхом контакту залізної руди з композицією, що містить:

А) принаймні, один аміналкоксилатний складний ефір формули (1) або його сіль



де:

A, B є незалежно один від одного, C_2 - C_5 -алкіленовим радикалом,

R^1 - C_8 - C_{24} - алкільним або - алкенільним радикалом,

15 R^2 , R^3 , R^4 є незалежно один від одного, H або C_8 - C_{24} - ацильним радикалом за умови, що принаймні один з радикалів R^2 , R^3 або R^4 є C_8 - C_{24} - ацильним радикалом,

x, y, z є, незалежно один від одного, цілими числами від 0 до 50 за умови що $x + y + z$ дає ціле число від 1 до 100, і

20 В) сполуку формули $D-NH_2$, де D - вуглеводневий радикал, що має від 1 до 50 атомів вуглецю, який може містити або атом кисню, або атом кисню і атом азоту, у кількостях від 10 до 5000 г/тонну залізної руди.

Композиція А) і В) у контексті опису позначається також терміном "збирач згідно винаходу".

25 А) та/або В) можуть використовуватися, як описано вище, або у формі солей, що отримуються реакцією А) та/або В) з кислотами, наприклад, з оцтовою кислотою або соляною кислотою.

Масове відношення компонентів збирача А : В переважно складає від 98 : 2 до 2 : 98, зокрема, від 70 : 30 до 30 : 70.

30 У особливо переважному варіанті здійснення винаходу збирач згідно винаходу не містить сполук четвертинного, амонію, які включають, принаймні, один органічний радикал, пов'язаний з амонійним атомом азоту; необов'язково містить гетероатоми і має від 8 до 36 атомів вуглецю. Під "сполукою четвертинного амонію" мається на увазі сполука, яке не несе атома водню на атомі амонійного азоту, але в якому атом амонійного азоту пов'язаний з чотирма вуглецевими атомами. Таким чином, під вказаним особливо переважним варіантом здійснення винаходу мається на увазі такий варіант, в якому або сполука формули 1, або сполука В) формули $D-NH_2$, або обидві ці сполуки присутні у формі моно- або діамонійних солей. Ці моно- або діамонійні солі несуть, принаймні, один атом водню на атомі амонійного азоту.

Компонент В) також може застосовуватися у формі солі, наприклад, ацетату. Компонент В) збирача згідно винаходу переважно є одна або більше сполука формул (II) - (IV).

Цими сполуками є



де R^9 - вуглеводнева група, що має від 1 до 40, переважно - від 8 до 32, атомів вуглецю, а R^5 - аліфатична вуглеводнева група, що має від 2 до 4 атомів вуглецю;



45 де R^6 - вуглеводнева група, що має від 1 до 40, переважно - від 8 до 32, атомів вуглецю, а R^7 і R^8 - однакові аліфатичні вуглеводневі групи або різні аліфатичні вуглеводневі групи, що мають від 2 до 4 атомів вуглецю;



де R^{13} - вуглеводнева група, що має від 1 до 40, переважно - від 8 до 32, атомів вуглецю.

R^1 переважно є лінійною або розгалуженою алкільною або алкенільною групою, яка містить від 10 до 22 атомів вуглецю. Особливо переважно, якщо R^1 є ізодецильним, ізотридецильним, додецильним радикалом, алкільним радикалом жирної кислоти кокосового масла або алкільним радикалом жирної кислоти твердого тваринного жиру (сала). У переважному варіанті здійснення винаходу R^1 є частиною алкільного і алкенільного ланцюга жирної кислоти кокосового масла, жирної кислоти пальмового масла, жирної кислоти твердого тваринного жиру (сала), олеїнової кислоти, жирної кислоти талового масла або жирної кислоти ріпакової олії.

R^2 , R^3 , R^4 є, незалежно один від одного, ацильними радикалами, що мають від 8 до 24 атомів вуглецю. Ацильні радикали переважно містять від 10 до 18 атомів вуглецю. Вони можуть бути лінійними або розгалуженими. Ацильні радикали можуть бути насиченими або ненасиченими. Переважними ацильними радикалами є стеароїльні та олеоїльні радикали.

R^6 , R^9 , R^{13} переважно є, незалежно один від одного, лінійною або розгалуженою алкільною або алкенільною групою, що має від 8 до 18 атомів вуглецю. Особливо переважно, якщо R^6 , R^9 , R^{13} є 2-етилгексильними, ізононильними, ізодецильними, ізотридецильними і додецильним радикалами.

R^5 , R^7 , R^8 переважно є, незалежно один від одного, алкіленовими групами, що мають 2, 3 або 4 атоми вуглецю, зокрема, етиленовими або пропіленовими групами.

A, зокрема, є або етиленовою ($-C_2H_4-$) групою, пропіленовою ($-C_3H_6-$) групою, або бутиленовою ($-C_4H_8-$) групою. Переважно A є етиленовою групою.

B, зокрема, є або етиленовою ($-C_2H_4-$) групою, пропіленовою ($-C_3H_6-$) групою, або бутиленовою ($-C_4H_8-$) групою. Переважно B є ізопропіленовою групою.

Сума x, y і z переважно дає ціле число від 15 до 30, зокрема, від 20 до 25.

У переважному варіанті здійснення винаходу аміналоксилатний складний ефір, який складає компонент A), присутній у формі моно- або діамонійних солей, отриманих нейтралізацією або органічними, або мінеральними кислотами.

Застосування флотаційного реагенту згідно винаходу може також здійснюватися в комбінації з піноутворювачами і депрессорами, як відомо з рівня техніки. Щоб уникнути сумісного виділення залізної руди разом з супроводжуваними мінералами при зворотній флотації додаються депресори, переважно гідрофільні полісахариди, такі як, наприклад, модифікований крохмаль, карбоксиметилцелюлоза або гуміарабік, в дозуванні від 10 до 1000 г/т.

Флотація силікатів переважно проводиться при pH від 7 до 12, зокрема, від 8 до 11, який регулюється, наприклад, за допомогою гідроксиду натрію.

Здійснення винаходу

Приклади

У таблиці нижче представлені результати флотації із застосуванням збирача згідно винаходу порівняно із стандартним реагентом. Експерименти по флотації проводилися на залізній руді, що містить магнетит і гематит.

A) Склад залізної руди

магнетит 59 %масс.

гематит 25 %масс.

(інші компоненти) 16 %масс.

B) Склад збирачів

Збирач 1 (узятий для порівняння)

C10-алкілоксипропіламін-ацетат формули (II), де R^9 - децильна група, а R^5 - пропільна група.

Збирач 2 (узятий для порівняння)

Суміш з ди(кокоалкіл) диметиламонійхлорида і етоксильованого (кокоалкіл) пропілендіаміна, етерифікованого олеїновою кислотою (відповідного формулі 1, де A = етилен, B = пропілен, R^1 = алкіл жирної кислоти кокосового масла, R^2 , R^3 , R^4 = олеоїл, сума x, y, z дорівнює 50), узятих в масовому співвідношенні 1:1.

Збирач 3 (узятий для порівняння)

C10-алкілоксидипропілендіамін-ацетат формули (III), де R^6 - децильна група, а R^7 і R^8 - пропільні групи.

Збирач 4 (згідно винаходу)

Суміш з 50 %масс. сполуки формули 1, де A = етилен, B = пропілен, R^1 = алкіл жирної кислоти кокосового масла, R^2 = олеоїл, R^3 = олеоїл, R^4 = олеоїл, сума x, y, z дорівнює 50, і 50 %масс. C10-алкілоксипропіламін-ацетата формули (II), де R^9 - децильна група, а R^5 - пропільна група.

- Збирач 5 (узятий для порівняння)
 Суміш з 20 %масс. ди(кокоалкіл) диметиламонійхлорида, 30 %масс. C10-алкілоксидипропілендіаміна формули (III), де R⁶ - децильна група, а R⁷ і R⁸ - пропільні групи, і 50 %масс. етоксильованого (кокоалкіл) пропілендіаміна, етерифікованого олеїною кислотою
 5 (відповідного формулі 1, де А = етилен, В = пропілен, R¹ = алкіл жирної кислоти кокосового масла, R² R³, R⁴ = олеїли, сума x, y, z дорівнює 50).

Таблиця 1

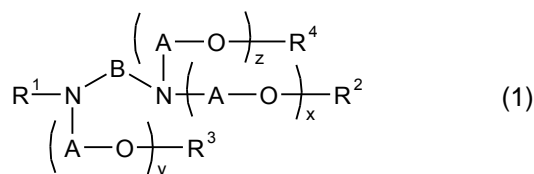
Ефективність збирача згідно винаходу
 порівняно із збирачами попереднього рівня техніки

Приклад	Збирач	Дозування [г/т]	Вихід Fe [%]	Зміст Fe [%]
1 (C)	1	70	86,5	66,8
2 (C)	1	80	84,6	67,5
3 (C)	1	90	82,1	68
4 (C)	2	70	86,4	67,2
5 (C)	2	80	84,3	67,8
6 (C)	2	90	81,5	68,2
7 (C)	3	70	85,7	67,6
8 (C)	3	80	83,9	68,2
9 (C)	3	90	82,1	68,5
10	4	70	86,8	67,5
11	4	80	84,9	68,3
12	4	90	81,9	68,8
13 (C)	5	70	86,2	67,5
14 (C)	5	80	84,6	68,1
15 (C)	5	90	82,3	68,6

- 10 Вихід Fe=m (Fe в концентраті)/m (Fe в пульпі флотації)·100 %
 m(Fe в концентраті)= вміст Fe в концентраті·m(концентрату)/100 %
 m(Fe в пульпі флотації)= вміст Fe в пульпі флотації m(пульпи флотації)/100 %.
 Вміст Fe в концентраті визначався аналізом.

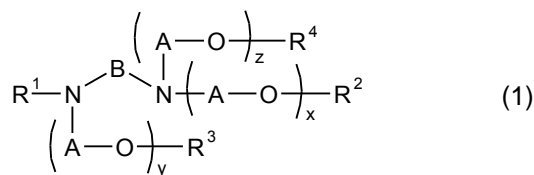
ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

- 15 1. Застосування композиції, що містить
 А) принаймні один аміналкоксилатний складний ефір формули (1) або його сіль



- 20 де:
 А, В є незалежно один від одного, C₂-C₅-алкіленовим радикалом,
 R¹ - C₈-C₂₄-алкільним або -алкенільним радикалом,
 R², R³, R⁴ є незалежно один від одного, Н або C₈-C₂₄-ацильним радикалом за умови, що
 25 принаймні один з радикалів R², R³ або R⁴ є C₈-C₂₄-ацильним радикалом,
 х, у, z є, незалежно один від одного, цілим числом від 0 до 50 за умови, що х+у+z дає ціле число
 від 1 до 100,
 і
 В) сполуку формули D-NH₂, де D - вуглеводневий радикал, що має від 1 до 50 атомів вуглецю,
 який може містити або атом кисню, або атом кисню і атом азоту,
 30 у кількостях від 10 до 5000 г/тону як збирач при зворотній флотації залізної руди, яка містить
 магнетит, гематит або обидва компоненти.

2. Застосування за п. 1, яке **відрізняється** тим, що R^1 є алкільним або алкенільним радикалом, що має від 10 до 22 атомів вуглецю.
3. Застосування за будь-яким з пп. 1, 2, яке **відрізняється** тим, що R^1 є ізодецильним, ізотридецильним, додецильним або олеоїльним радикалом або є алкільною і алкенільною частиною ланцюга жирної кислоти кокосового масла, жирної кислоти пальмового масла, жирної кислоти твердого тваринного жиру (сала), жирної кислоти талового масла або жирної кислоти ріпакової олії.
- 5 4. Застосування за будь-яким з пп. 1-3, яке **відрізняється** тим, що R^2 , R^3 , R^4 є, незалежно один від одного, ацильними радикалами, що мають від 10 до 18 атомів вуглецю.
- 10 5. Застосування за будь-яким з пп. 1-4, яке **відрізняється** тим, що R^2 , R^3 , R^4 є, незалежно один від одного, кокоїльними, стеароїльними і олеоїльними радикалами.
6. Застосування за будь-яким з пп. 1-5, яке **відрізняється** тим, що В вибраний із сполук формул $R^9-O-R^5-NH_2$, (II)
де R^9 - вуглеводнева група, що має від 1 до 40, переважно - від 8 до 32, атомів вуглецю, а R^5 - аліфатична вуглеводнева група, що має від 2 до 4 атомів вуглецю;
15 $R^6-O-R^7-NH-R^8-NH_2$, (III)
де R^6 - вуглеводнева група, що має від 1 до 40, переважно - від 8 до 32, атомів вуглецю, а R^7 і R^8 - однакові аліфатичні вуглеводневі групи або різні аліфатичні вуглеводневі групи, що мають від 2 до 4 атомів вуглецю;
20 $R^{13}-NH_2$, (IV)
де R^{13} - вуглеводнева група, що має від 1 до 40, переважно - від 8 до 32, атомів вуглецю.
7. Застосування за будь-яким з пп. 1-6, яке **відрізняється** тим, що R^6 , R^9 , R^{13} є, незалежно один від одного, алкільною або алкенільною групою, що має від 8 до 18 атомів вуглецю.
8. Застосування за будь-яким з пп. 1-7, яке **відрізняється** тим, що R^6 , R^9 , R^{13} є 2-етилгексильними, ізононільними, ізодецильними, ізотридецильними і додецильними радикалами.
- 25 9. Застосування за будь-яким з пп. 1-8, яке **відрізняється** тим, що А є етиленовою ($-C_2H_4-$) групою, пропіленовою ($-C_3H_6-$) групою або бутиленовою ($-C_4H_8-$) групою, переважно А є етиленовою групою.
- 30 10. Застосування за будь-яким з пп. 1-9, яке **відрізняється** тим, що В є етиленовою ($-C_2H_4-$) групою, пропіленовою ($-C_3H_6-$) групою або бутиленовою ($-C_4H_8-$) групою.
11. Застосування за будь-яким з пп. 1-10, яке **відрізняється** тим, що сума x , y і z дає ціле число від 15 до 30.
12. Застосування за будь-яким з пп. 1-11, яке **відрізняється** тим, що збирач не містить сполук четвертинного амонію, які включають принаймні один органічний радикал, пов'язаний з амонійним атомом азоту; необов'язково містить гетероатоми і має від 8 до 36 атомів вуглецю.
- 35 13. Застосування за будь-яким з пп. 1-12 для флотації силікатів із залізної руди в комбінації з іншим азотистим збирачем силікатів при рН від 7 до 12, в якому інший збирач вибраний з групи алкілефірамінів, алкілефірдіамінів, алкіламінів або солей четвертинного амонію.
- 40 14. Застосування за будь-яким з пп. 1-13 для збагачення залізної руди.
15. Застосування за будь-яким з пп. 1-14 при флотації силікатів із залізної руди, кальциту, фосфатної руди і польового шпату.
16. Застосування за будь-яким з пп. 1-15 при флотації силікатів, в якому руда містить від 0 до 90 % силікатів.
- 45 17. Застосування флотаційного реагенту за будь-яким з попередніх пп. 1-16 в комбінації з піноутворювачами і депрессорами.
18. Застосування флотаційного реагенту за будь-яким з пп. 1-17 в діапазоні рН від 7 до 12.
19. Застосування флотаційного реагенту за будь-яким з пп. 1-18 у кількостях від 0,001 до 1,0 кг/тонну руди-сирцю.
- 50 20. Спосіб зворотної флотації залізної руди, яка містить магнетит, гематит або обидва компоненти, шляхом контакту залізної руди з композицією, що містить
А) принаймні один аміналкоксилатний складний ефір формули (1) або його сіль



де:

A, B є незалежно один від одного, C₂-C₅-алкіленовим радикалом,

R¹ - C₈-C₂₄-алкільним або -алкенільним радикалом,

- 5 R², R³, R⁴ є незалежно один від одного, H або C₈-C₂₄-ацильним радикалом за умови, що принаймні один з радикалів R², R³ або R⁴ є C₈-C₂₄-ацильним радикалом,

x, y, z є, незалежно один від одного, цілим числом від 0 до 50 за умови, що x+y+z дає ціле число від 1 до 100,

i

- 10 B) сполуку формули D-NH₂, де D - вуглеводневий радикал, що має від 1 до 50 атомів вуглецю, який може містити або атом кисню, або атом кисню і атом азоту, у кількостях від 10 до 5000 г/тонну залізної руди.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601