

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044981**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.18

(21) Номер заявки
202190629

(22) Дата подачи заявки
2019.08.29

(51) Int. Cl. **B03D 1/02** (2006.01)
B03D 1/008 (2006.01)
B03D 1/012 (2006.01)
B03D 1/004 (2006.01)

(54) **ОБОГАЩЕНИЕ ФОСФАТОВ ИЗ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ РУД**

(31) **18191801.2**

(32) **2018.08.30**

(33) **EP**

(43) **2021.07.02**

(86) **PCT/EP2019/073101**

(87) **WO 2020/043829 2020.03.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
**Михайловски Алексей, Вилланюва
Бериндоагио Адриан Маурицио, Фон
Крог Сильвия, Кюльцер Тамара (DE)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A2-03089563
WO-A1-2016041916
WO-A1-2018114741
US-A-4789466
ALI IMDAD ET AL.: "Synthesis of Sulfur-
Based Biocompatible Nonionic Surfactants and
Their Nano-Vesicle Drug Delivery", JOURNAL OF
SURFACTANTS AND DETERGENTS, SPRINGER,
BERLIN, DE, vol. 20, no. 6, 26 September
2017 (2017-09-26), pages 1367-1375, XP036363875,
ISSN: 1097-3958, DOI: 10.1007/S11743-017-2023-Z
[retrieved on 2017-09-26], abstract; figure 1**

(57) Изобретение относится к композиции собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, содержащей по меньшей мере один компонент А, по меньшей мере один компонент В и по меньшей мере один компонент С, причем компонент А содержит ненасыщенные жирные кислоты с 12-22 атомами углерода, компонент В содержит алкоксилированные разветвленные спирты в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества, которые содержат два различных типа алкоксигрупп, и компонент С содержит серосодержащие поверхностно-активные вещества. Кроме того, изобретение относится к применению указанной композиции собирателей в способах флотации, а также к способу обогащения фосфатов с использованием указанной композиции собирателей.

B1

044981

044981

B1

Настоящее изобретение относится к композиции собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, к её применению в способах флотации, а также к способу обогащения фосфатов с использованием указанной композиции собирателей.

Предпосылки к созданию изобретения

Большую часть фосфатных удобрений производят путем переработки осадочных фосфатных руд. Глобальное истощение легкодоступных богатых месторождений фосфатов приводит к растущему спросу на технологии обогащения в переработке фосфатных руд, чтобы бедные фосфатные породы могли использоваться в качестве источника фосфатов. В основном при переработке фосфатсодержащих руд получают апатитовый концентрат, который затем перерабатывают в фосфорную кислоту, а затем в удобрения. Как правило, для обогащения фосфатсодержащих руд применяют способы прямой и/или обратной флотации, при этом зачастую требуются несколько этапов флотации. Принцип пенной флотации, как технологии сепарации, использует разницу в гидрофобности между целевым ценным материалом и примесями пустой породы. Для фосфатных руд на производительность флотации влияет тип фосфатного месторождения. В случае осадочных месторождений фосфатных руд необходимая концентрация фосфатов может быть достигнута путем флотации силикатных примесей из тонкоизмельченных фосфатсодержащих руд (обратная флотация), когда примеси пустой породы по существу состоят из кремнеземистых материалов. Однако для осадочных фосфатов с высоким содержанием карбонатов обогащение фосфатных руд путем сепарации карбоната и фосфата является особенно трудным, поскольку для этого требуется реагент, обладающий селективностью в отношении двух химически подобных поверхностей (апатит и кальцит) (H. Sis et al., *Minerals Engineering*, 16 (2003), 577-585).

Как при прямой флотации апатитов (полученных, например, из вулканических руд), так и при обратной флотации (флотации карбонатных и/или силикатных примесей, содержащихся в фосфорной породе), как правило, в качестве реагентов для увеличения различий в гидрофобности между целевым и нежелательным материалом используют системы собирателей на основе жирных кислот. Основные первичные собиратели получают на основе частично ненасыщенных жирных кислот (C_{12} - C_{18}), которые используют при pH 4-5, с фосфорной кислотой в качестве подавителя. Поскольку при таком pH жирные кислоты обладают слабой растворимостью в воде, для улучшения селективности и степени извлечения используют вторичные собиратели, как правило, анионные или неионогенные поверхностно-активные вещества.

Поверхностно-активные вещества представляют собой амфифильные соединения, активные на границе раздела фаз, которые содержат гидрофобную молекулярную группу, а также гидрофильную молекулярную группу и, кроме того, могут иметь заряженные и незаряженные группы. Поверхностно-активные вещества ориентированно адсорбируются на границах раздела фаз и тем самым снижают межфазное натяжение, так что они могут образовывать в растворе ассоциативные коллоиды выше критической концентрации мицеллообразования, это означает, что вещества, которые сами по себе нерастворимы в воде, растворяются. Благодаря этим свойствам поверхностно-активные вещества используют, например, для смачивания, например для смачивания волокон или твердых поверхностей. Обычно ПАВ применяют в моющих и чистящих средствах для текстиля и кожи, в составе красок и покрытий, а также, например, в способе флотации несulfидных руд.

При обратной флотации особенно важным является влияние вторичного собирателя на эффективность флотации из-за низкой растворимости и ограниченной способности к самоэмульгированию жирных кислот при низком pH, что, в свою очередь, требуется для достижения селективности между карбонатами и фосфатами (например, кальцитом и апатитом). Распространенным классом высокоэффективных флотационных добавок для обогащения фосфатов являются алкилфенолэтоксилаты (АРЕО), высокоэффективные эмульгирующие добавки с опасным экологическим профилем, применение которых ограничено или запрещено во многих юрисдикциях. Другими пригодными вторичными собирателями являются сульфонатные соединения. С использованием этих соединений содержание P_2O_5 в осадочной руде, которая содержит обычно около 15-20 мас.% P_2O_5 , можно довести до 30 мас.%. В частности, при производстве удобрений часто требуется содержание P_2O_5 более 30%. Используемые в качестве вторичных собирателей неионогенные поверхностно-активные вещества на основе алкоксилированных спиртов обычно не способны обеспечить необходимую селективность.

В документе US 8657118 описан собиратель для сепарации фосфатов флотацией карбонатов, содержащихся в несернистых минералах, в частности в фосфорной породе, предпочтительно в апатите. Собиратель содержит эфир фосфорной кислоты.

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 комбинации с первичным собирателем, выбранным из группы амфотерных и анионных поверхностно-активных соединений. Их использование для обратной флотации не описано.

В документе EP 0270933 описано применение разветвленных жирных спиртов и их алкоксилатов. Композиции, описанные в EP 0270933, могут использоваться только для достижения содержания менее

31%, что может вызвать проблемы в связи с необходимостью высокой дозировки.

В документе WO 2017/162563 описана смесь вторичных собирателей, содержащая по меньшей мере одно соединение, 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, выбранное из группы алкоксилатов неионогенных углеводородных соединений со степенью этоксилирования выше 3 и поверхностно-активных веществ на углеводной основе. В качестве совместных собирателей описаны только неионогенные поверхностно-активные вещества.

В документе US 4789466 описан способ сепарации несурьфидных минералов от руды флотацией, в котором руда контактирует со смесью (а) по меньшей мере одного аддукта этиленоксида-пропиленоксида с жирным спиртом C₈-C₂₂ и (б) по меньшей мере одним анионным, катионным или амфолитическим поверхностно-активным веществом. Описаны только двухкомпонентные композиции собирателей.

Более ранняя заявка изобретателей PCT/EP2018/060455 раскрывает композицию собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, её применение в способах флотации, а также способ обогащения фосфатов с использованием указанной композиции собирателей, при этом описана трёхкомпонентная смесь, содержащая олеиновую кислоту, изотридеканол, этоксилированный (ЗЕО) и изотридеканол, этоксилированный (10ЕО). Кроме того, описана трёхкомпонентная смесь, содержащая олеиновую кислоту, изотридеканол, этоксилированный (ЗЕО), и диоктилсульфосукцинат.

Краткое изложение сущности изобретения

В свете известного уровня техники техническая проблема, лежащая в основе настоящего изобретения, заключалась в получении композиций собирателя, которые не имели бы недостатков известных композиций. Композиции собирателей по настоящему изобретению представляют собой по меньшей мере двухкомпонентные или трёхкомпонентные композиции, которые могут использоваться для способов прямой и/или обратной флотации, обладают повышенной селективностью, обеспечивают возможность снижения дозы и могут использоваться для обогащения фосфата в фосфатсодержащих рудах. Такой способ флотации позволяет сократить технологическое время и преодолеть недостатки, известные в данной области техники.

Поставленная проблема решается признаками изобретения, которые описаны в независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения описаны в зависимых пунктах формулы изобретения.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к композиции собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, содержащей:

- I) по меньшей мере один компонент А,
- II) по меньшей мере один компонент В и
- III) по меньшей мере один компонент С,

причем компонент А включает ненасыщенные жирные кислоты с 12-22 атомами углерода, компонент В включает алкоксилированные разветвленные спирты в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, которые включают два различных типа алкоксифрагментов, и

компонент С включает серосодержащие поверхностно-активные вещества, выбранные из группы, состоящей из алкилсульфатов формулы C_nH_{2n+1}OSO₃⁻ с n=12-22, сульфатов алкилового эфира, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, нефтяных сульфонов, сульфонируемых жирных кислот, диалкилсульфосукцинатов, ди- или тетраалкилсульфосукцинатов, и

причем количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 50-90 мас.%,

количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%,

количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления компонент А выбран из группы, состоящей из смеси жирных кислот с ≥90% C₁₆-C₁₈-жирных кислот со степенью ненасыщенности до 3, олеиновой кислоты, соевых жирных кислот, таллового масла, канифоли, пептидов жирных кислот формулы C_{n-1}H_{2n-1}CO-NH-R, где R - остаток природных или искусственных аминокислот, включая глицин, саркозин или таурин.

В предпочтительном варианте осуществления компонент В представляет собой алкоксилированный спирт формулы



причем R¹ означает разветвленную алкильную группу с 9-18 атомами углерода,

R² означает независимо водород или гидрокарбильную группу с 1-10 атомами углерода,

R³ означает независимо водород или гидрокарбильную группу с 1-10 атомами углерода,

R⁴ означает независимо водород или гидрокарбильную группу с 1-10 атомами углерода,

R⁵ означает H или метил,

k означает целое число 1-10,

l означает целое число 1-10,
 m означает целое число 1-10,
 причем R^2 и R^3 или R^3 и R^4 являются различными.

В предпочтительном варианте осуществления алкоксилированные разветвленные спирты компонента В представляют собой этоксилированные и пропоксилированные разветвленные спирты, которые содержат спирты с 9-18 атомами углерода.

В предпочтительном варианте осуществления компонент С выбран из группы, состоящей из лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия, кокосульфата натрия, додецилсульфата натрия, додецилбензолсульфоновой кислоты или ее солей, ди(2-этилгексил)сульфосукцината, диоктилсульфосукцината.

В предпочтительном варианте осуществления компонент В имеет степень этоксилирования 2-10 и степень пропоксилирования 1-10.

В предпочтительном варианте осуществления степень разветвления алкоксилированных разветвленных спиртов компонента В находится в среднем в диапазоне 1-5.

Еще один аспект изобретения относится к применению композиции собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, содержащей:

- I) по меньшей мере один компонент А,
- II) по меньшей мере один компонент В и
- III) по меньшей мере один компонент С,

причем компонент А включает ненасыщенные жирные кислоты с 12-22 атомами углерода, компонент В включает алкоксилированные разветвленные спирты в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, которые включают два различных типа алкоксифрагментов, и

компонент С включает серосодержащие поверхностно-активные вещества, выбранные из группы, состоящей из алкилсульфатов формулы $C_nH_{2n+1}OSO_3^-$ с $n=12-22$, сульфатов алкилового эфира, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, нефтяных сульфонов, сульфонируемых жирных кислот, диалкилсульфосукцинатов, ди- или тетраалкилсульфосукцинатов, и

причем количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 50-90 мас.%,

количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%,

количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления композицию собирателей используют для прямой флотации фосфатов путем сбора фосфата во флотационной пене.

В предпочтительном варианте осуществления композицию собирателей используют для обратной флотации фосфатов путем сбора примесей из фосфатсодержащих руд во флотационной пене.

В предпочтительном варианте осуществления композицию собирателей используют для обогащения фосфатов путем флотации из осадочных фосфатсодержащих руд и/или из магматических фосфатсодержащих руд.

Настоящее изобретение также относится к способу флотации для прямой флотации фосфатов, включающему следующие этапы:

- измельчение руд;
- регулирование pH;
- при необходимости, кондиционирование руд с использованием подавителей и/или активаторов;
- добавление вышеуказанной композиции собирателей;
- флотация;
- сбор фосфата во флотационной пене.

Настоящее изобретение также относится к способу флотации для обратной флотации фосфатов путем сбора примесей из фосфатсодержащих руд во флотационной пене, включающему следующие этапы:

- измельчение руд;
- регулирование pH;
- при необходимости, кондиционирование руд с использованием подавителей и/или активаторов;
- добавление вышеуказанной композиции собирателей;
- флотация;
- сбор карбоната и/или других примесей во флотационной пене;
- извлечение фосфатов из продукта флотации.

В предпочтительном варианте осуществления в способе флотации по настоящему изобретению фосфатсодержащие руды предварительно обрабатывают для удаления силикатов.

В предпочтительном варианте осуществления в способе флотации по настоящему изобретению используют один или более модификаторов, и/или один или более пенообразователей, и/или один или более подавителей.

Подробное описание изобретения

Таким образом, настоящее изобретение также относится к композиции собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, содержащей:

- I) по меньшей мере один компонент А,
- II) по меньшей мере один компонент В, и
- III) по меньшей мере один компонент С,

причем компонент А включает ненасыщенные жирные кислоты с 12-22 атомами углерода, компонент В включает алкоксилированные разветвленные спирты в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, которые включают два различных типа алкоксифрагментов, и

компонент С включает серосодержащие поверхностно-активные вещества, выбранные из группы, состоящей из алкилсульфатов формулы $C_nH_{2n+1}OSO_3^-$ с $n=12-22$, сульфатов алкилового эфира, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, нефтяных сульфонов, сульфонируемых жирных кислот, диалкилсульфосукцинатов, ди- или тетраалкилсульфосукцинамов, и

причем количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 50-90 мас.%,

количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%,

количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%.

Компонент А, в частности, обозначается термином "первичный собиратель", компоненты В и/или С, в частности, обозначаются термином "вторичный собиратель".

Термин "различные типы алкоксифрагментов" предпочтительно означает, что алкоксигруппа алкоксилированных разветвленных спиртов включает, например, этоксилированный фрагмент и пропоксилированный фрагмент. В частности, термин "фрагмент" имеет то же значение, что и группа или единица.

Неожиданно было обнаружено, что группы разветвленного спирта со степенью разветвления не менее 1, которые являются этоксилированными и пропоксилированными, значительно более подходят для достижения высокой селективности и/или высокого извлечения при пенной флотации для обогащения фосфатов при использовании в качестве поверхностно-активного вещества в комбинации с жирными кислотами и в виде смеси с серосодержащими эмульгаторами. Использование таких смесей позволяет значительно повысить селективность флотации и получать концентраты, содержащие более 30 мас.% P_2O_5 , например 31-33 мас.% P_2O_5 , без дополнительных потерь апатита во флотационную суспензию по сравнению с известным уровнем техники.

Еще одним преимуществом настоящего изобретения является то, что, например, в случае использования при обратной флотации фосфатов комбинации двух различных компонентов В и С фосфатсодержащие осадочные руды могут в дальнейшем использоваться для способов обогащения фосфатов, в частности, в случае использования компонента В с двумя разными типами алкокси-единиц в алкоксилированных разветвленных спиртах. В частности, алкоксилированные разветвленные спирты представляют собой, например, этоксилированные и пропоксилированные спирты, спиртовая группа является разветвленной, а компонент С представляет собой серосодержащее поверхностно-активное вещество, в частности докузат натрия. Кроме того, преимущество состоит в том, что трёхкомпонентная композиция собирателей, содержащая, по меньшей мере, компоненты А, В и С, может эффективно использоваться для прямой и/или обратной флотации фосфатсодержащих руд с целью повышения селективности флотации и/или извлечения. Неожиданно было обнаружено, что комбинация одного неионогенного поверхностно-активного вещества (компонент В) и одного анионного поверхностно-активного вещества (компонент С) в качестве собирателей может использоваться для прямой и/или обратной флотации и улучшает эффективность флотации в отношении повышения содержания и/или извлечения P_2O_5 .

При использовании по тексту настоящего документа термин "фосфоросодержащая порода" или "фосфоросодержащая руда" относится к источникам руды, которые, в частности, содержат фосфаты. Фосфаты - это ценный или целевой материал или минерал, который может быть частью осадочных фосфатных месторождений или фосфатных месторождений магматического происхождения. Термины "фосфатная руда" или "фосфоросодержащая руда" входят в объём более широкого термина "несульфидные руды".

При использовании по тексту настоящего документа термин "примеси" относится к нежелательному материалу или минералу в качестве компонента фосфоросодержащей породы. Нежелательный материал также называют пустой породой или отходами. Примеси могут включать, например, карбонаты (например, кальцит, доломит), силикаты и/или шеелит. Примеси также могут включать силикатные минералы, такие как кварц, полевошпатовый шпат или сиенит, слоистые силикаты (слюды, глины) или органические материалы. Типичный состав фосфатов предпочтительно включает различные подтипы апатитовой структуры, например, фторапатит, гидроксоапатит, карбонатапатит, хлорапатит или их комбинации, также известные как франколит.

При использовании по тексту настоящего документа термин "флотация" относится к сепарации минералов на основе различий в их гидрофобности и их различной способности прилипать или прикрепляться к пузырькам воздуха. Целью флотации как операции по переработке полезных ископаемых явля-

ется селективная сепарация определенных материалов. В частности, флотацию используют для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд. Флотация включает способы пенной флотации такие, например, как прямая флотация или обратная флотация. Термин "прямая флотация фосфатов" относится к способам, при которых, в частности, осуществляют сбор фосфатов во флотационной пене, а примеси остаются в шламе.

Термин "обратная флотация фосфатов" относится к способам, при которых, в частности, осуществляют сбор примесей, как нежелательного материала, во флотационной пене, а фосфаты остаются в шламе в качестве продукта флотации. В частности, обратная флотация фосфатов аналогична прямой флотации карбонатов.

Термин "продукт флотации" имеет то же значение, что и нижний продукт флотации или шлам, и означает продукт, остающийся в камере флотации, в частности, при способах обратной флотации.

Термин "пенный продукт" означает продукт, который остаётся в пене, в частности, при способах прямой флотации.

Термин "концентрат" означает продукт флотации и относится к материалу, который является продуктом (ценным материалом) обратной флотации, а также к пенному продукту, т.е. к материалу, который получают во флотационной пене (к ценному материалу) в способах прямой флотации.

Термин "хвосты" или "хвосты флотации" толкуется с экономической точки зрения и означает нежелательный продукт или примеси, которые удаляют в способах прямой или обратной флотации.

При использовании по тексту настоящего документа термин "собиратель" относится к веществам, способным адсорбироваться на частице руды и придавать ей гидрофобные свойства, чтобы частицы руды могли прикрепляться к пузырькам воздуха во время флотации. Собиратель может содержать, например, по меньшей мере один, два или три разных собирателя. Композиция собирателей в качестве компонентов может включать собиратели, которые называются, например, первичный, вторичный, третичный собиратель, и могут влиять на свойства композиции собирателей. Композиция собирателей содержит, в частности, смеси жирных кислот и поверхностно-активных веществ. Собиратели, в частности, могут быть поверхностно-активными, могут обладать эмульгирующими свойствами, могут действовать в качестве смачивающего агента, могут являться усилителями растворимости и/или пенообразователями или регуляторами пенообразования.

При использовании по тексту настоящего документа термин "содержание" относится к содержанию необходимого минерала или ценного или целевого материала в полученном концентрате после обогащения посредством флотации. В частности, "содержание" относится к концентрации P_2O_5 , полученной в способе флотации фосфатов. В частности, содержание" относится к концентрации P_2O_5 и описывает содержание P_2O_5 в концентрате (мас./мас.), в частности пенном продукте, при прямой флотации фосфатов и содержание P_2O_5 в продукте обратной флотации фосфатов.

При использовании по тексту настоящего документа термин "степень извлечения" относится к процентному отношению ценного материала, который был извлечен после обогащения путем флотации. Отношение содержания (концентрации) к степени извлечения (количеству) является мерой селективности пенной флотации. Селективность увеличивается с увеличением значений содержания и/или извлечения. Селективность может использоваться для описания эффективности пенной флотации.

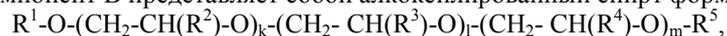
Предпочтительно компонент А содержит жирные кислоты или их производные, например насыщенные или ненасыщенные жирные кислоты по меньшей мере с 12 атомами углерода. Предпочтительно жирные кислоты или их производные содержат 12-22 атомов углерода, более предпочтительно 14-20 атомов углерода и наиболее предпочтительно 16-18 атомов углерода. Также предпочтительным является компонент А, который содержит смесь жирных кислот с 12-22 атомами углерода, при этом доля жирных кислот C_{12} составляет более 50%. Также предпочтительным является компонент А, который содержит смесь жирных кислот, где доля C_{16} - C_{18} -жирных кислот составляет $\geq 90\%$, со средней степенью ненасыщенности до 3. Выражение "жирные кислоты с 12-22 атомами углерода", например, означает то же, что и выражение " C_{12} - C_{22} -жирные кислоты". Компонент А предпочтительно представляет собой продукт природного, растительного или животного происхождения. Основными источниками компонента А, помимо пальмового масла и растительных масел, являются твердый жир (животный) и талловое масло (побочный продукт древесной целлюлозы). В частности, компонент А представляет собой смесь жирных кислот. Компонент А, например, может содержать разные побочные продукты. Такие побочные продукты могут влиять на характеристики компонента А в качестве собирателя при пенной флотации несulfидных руд, в частности, во время прямой и/или обратной флотации фосфатов из фосфатсодержащих руд. Олеиновая кислота или смесь, содержащая олеиновую кислоту, является предпочтительным веществом для компонента А. Особенно предпочтительными являются также жирные кислоты таллового масла (TOFA). Талловое масло может быть получено как побочный продукт древесной целлюлозы. Талловое масло включает, например, смесь жирных кислот олеиновой кислоты, линолевою кислоту, конъюгированную линолевою кислоту, стеариновую кислоту и, например, другие жирные кислоты и/или другие компоненты. Помимо жирных кислот или смеси жирных кислот, компонент А, в частности TOFA, может содержать смолы. Компонент А может также содержать сложный эфир жирной кислоты или пептиды жирной кислоты. Компонент А может влиять на гидрофобность пен при пенной флотации для обогаще-

ния фосфатов из фосфатсодержащих руд. В способах пенной флотации компонент А, в частности, действует в качестве первичного собирателя. Кроме того, предпочтительными в качестве компонента А являются смеси жирных кислот, полученных, например, из соевого масла или рапсового масла. В частности, компонент А предпочтительно содержит около 70% или более жирных кислот C_{22} , которые, например, могут быть получены из рапсового масла.

Предпочтительно компонент А выбран из группы, состоящей из смеси жирных кислот с $\geq 90\%$ C_{16} - C_{18} -жирных кислот со степенью ненасыщенности до 3, олеиновой кислоты, соевых жирных кислот, таллового масла, канифоли, пептидов жирных кислот формулы $C_{n-1}H_{2n-1}CO-NH-R$, где R является остатком природных или искусственных аминокислот, включающих глицин, саркозин или таурин.

Предпочтительно, чтобы компонент В, в частности, содержал неионогенные поверхностно-активные вещества, которые представляют собой алкоксилированные разветвленные спирты, содержащие, в частности, два различных типа алкоксигрупп/фрагментов. Предпочтительно разветвленные алкоксилированные спирты содержат этоксилированные и пропоксилированные группы. В качестве спиртовой части компонента В предпочтительным является изотридеканол. В частности, компонент В может использоваться в качестве вторичного собирателя при пенной флотации несulfидных руд, в частности, фосфорсодержащих руд. Кроме того, компонент В предпочтительно представляет собой, в частности, неионогенное поверхностно-активное вещество или их смесь. Кроме того, компонент В предпочтительно представляет собой смесь неионогенных поверхностно-активных веществ. Компонент В, например, можно описать как, по меньшей мере, один аддукт двух различных типов алкоксигрупп с C_8 - C_{22} -жирным спиртом. Предпочтительно компонент В представляет собой аддукт этиленоксида и пропиленоксида с C_8 - C_{22} -жирным спиртом. Кроме того, два различных типа алкоксигрупп предпочтительно выбраны из группы, состоящей из этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида, пентилениоксида, гексилениоксида, гептилениоксида, октилениоксида, нонилениоксида или децилениоксида.

В частности, компонент В представляет собой алкоксилированный спирт формулы



причем R^1 означает разветвленную алкильную группу с 9-18 атомами углерода,

R^2 означает независимо водород или гидрокарбильную группу с 1-10 атомами углерода,

R^3 означает независимо водород или гидрокарбильную группу с 1-10 атомами углерода,

R^4 означает независимо водород или гидрокарбильную группу с 1-10 атомами углерода,

R^5 означает H или метил,

k означает целое число 1-10,

l означает целое число 1-10,

m означает целое число 1-10,

R^2 и R^3 или R^3 и R^4 являются различными.

В компоненте В среднее количество алкоксигрупп рассчитывается из суммы всех алкоксигрупп отдельных молекул, деленной на количество отдельных молекул. В частности, "степень алкоксилирования" в компоненте В означает среднее молярное соотношение между молекулой, которая подвергается алкоксилированию (реакция с оксираном или алкилоксиранами), и выбранными соответствующими (алкил)оксиранами.

Предпочтительно композиция собирателей по настоящему изобретению содержит компонент В, который содержит продукт алкоксилирования разветвленных спиртов, где спирты содержат 9-18, предпочтительно 10-17, более предпочтительно 11-15 и наиболее предпочтительно 12-14 атомов углерода. Особенно предпочтительно, алкоксилированные спирты имеют 13 атомов углерода. Компонент В композиции собирателей может содержать только один из таких спиртов, но, в частности, содержит смесь таких спиртов.

Предпочтительно, если средняя степень разветвления спиртовой смеси компонента В составляет 1-5, предпочтительно 1,5-4,5, более предпочтительно 2-4 и наиболее предпочтительно 2,5-3,5. Особенно предпочтительно степень разветвления составляет около 3.

Предпочтительно степень алкоксилирования спиртов для компонента В в композиции собирателей по настоящему изобретению в среднем имеет значения в диапазоне 1-30, предпочтительно 2-25, более предпочтительно 3-20, еще более предпочтительно 5-15. Степень алкоксилирования спиртов для компонента В также предпочтительно может иметь любые значения в указанных диапазонах. В частности, степень алкоксилирования спиртов компонента В предпочтительно составляет около 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15.

Предпочтительно алкоксигруппы разветвленных спиртов в компоненте В представляют собой C_1 - C_{10} -алкоксигруппы, предпочтительно этокси-, пропокси-, бутокси-, пентокси-, гексокси-, гептокси-, октокси-, нонокси- и/или декоксигруппы. Этокси-, пропокси- и бутоксигруппы являются более предпочтительными. Особенно предпочтительно алкоксигруппы разветвленных спиртов в компоненте В представляют собой этоксигруппы и пропоксигруппы. Алкоксилирование может иметь место блоками или в статистическом распределении, это означает, что вышеупомянутые алкоксигруппы, независимо от того, разные они или одинаковые, распределены блоками. Предпочтительно концевые группы EO-PO-цепей не закрыты алкильными группами. Предпочтительно концевые группы EO-PO-цепей имеют свободные -ОН

группы.

Предпочтительно степень этоксилирования спиртов для компонента В в композиции собирателей по настоящему изобретению в среднем имеет значения в диапазоне 2-10, предпочтительно 3-8, более предпочтительно 4-7. Особенно предпочтительно степень этоксилирования спиртов для компонента В составляет около 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 или любые значения между этими значениями или их диапазонами.

Предпочтительно степень пропоксилирования спиртов для компонента В в композиции собирателей по настоящему изобретению в среднем имеет значения в диапазоне 1-10, предпочтительно 2-7, более предпочтительно 2-5. Особенно предпочтительно степень пропоксилирования спиртов для компонента В составляет около 1, 2, 3, 4, 5, 6 или любые значения между этими значениями или их диапазонами.

Предпочтительно компонент С действует в качестве вторичного и/или третичного собирателя в пенной флотации несulfидных руд, в частности фосфоросодержащей руды. Предпочтительно, компонент С включает лаурилсульфат натрия, лауретсульфат натрия, кокосульфат натрия, додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфоновая кислота или ее соли, ди(2-этилгексил)сульфосукцинат, диоктилсульфосукцинат. Предпочтительным компонентом С является диоктилсульфосукцинат. Как указано выше предпочтительными компонентами С являются додецилбензолсульфоновая кислота или ее соли, лаурилсульфат натрия, лауретсульфат натрия, кокосульфат натрия.

Предпочтительно композиция собирателей по настоящему изобретению содержит по меньшей мере два различных типа вторичных собирателей. Предпочтительно разница между компонентом В и компонентом С заключается в том, что один компонент является неионогенным, а другой компонент - ионным.

Кроме того, композиция собирателей может содержать продукты алкоксилирования, и в этом случае спирты не имеют указанного выше числа атомов углерода в этих продуктах. В частности, это могут быть спирты, содержащие 1-7 атомов углерода, а также спирты, содержащие более 12 атомов углерода. Однако предпочтительно, чтобы массовая доля этой группы соединений составляла не более 10 мас.%, предпочтительно менее 5 мас.% от общей массы композиции собирателей. Кроме того, в композиции собирателей могут присутствовать непрореагировавшие спирты.

Если для компонента В используются два спирта или более, в том случае, если спирт имеет 10 атомов углерода, предпочтительно, чтобы эта смесь представляла собой смесь спиртов C₁₀ Гербе. Здесь основными компонентами являются 2-пропилгептанол и 5-метил-2-пропилгексанол. Например, компонент В может по меньшей мере на 90%, предпочтительно на 95% состоять из такой смеси.

Кроме того, предпочтительно, чтобы во время способа флотации в дополнение к композиции собирателей по настоящему изобретению добавлялся модификатор. Такой модификатор может представлять собой, например, рН-модификатор. рН-модификаторы включают, например, известь, кальцинированную соду, каустическую соду, серную кислоту, соляную кислоту, фосфорную кислоту. Кроме того, в способе флотации, при необходимости, предпочтительно используются, например, подавители, активаторы и/или пенообразователи для кондиционирования руд.

Количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 50-90 мас.%, предпочтительно в диапазоне 55-85 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 60-80 мас.% и наиболее предпочтительно в диапазоне 65-75 мас.%. Особенно предпочтительно количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей составляет около 70 мас.%. Кроме того, предпочтительное количество компонента А составляет около 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74 мас.% или любые значения между этими значениями или их диапазонами.

Количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%, предпочтительно в диапазоне 5-40 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 10-30 мас.% и наиболее предпочтительно в диапазоне 10-20 мас.%. Особенно предпочтительно количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей составляет около 15 мас.%. Другие предпочтительные количества компонента В составляют около 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 мас.% или любые значения между этими значениями или их диапазонами.

Количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%, предпочтительно в диапазоне 5-40 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 10-30 мас.% и наиболее предпочтительно в диапазоне 10-20 мас.%. Особенно предпочтительно количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей составляет около 15 мас.%. Другие предпочтительные количества компонента С составляют около 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 мас.% или любые значения между этими значениями или их диапазонами.

Предпочтительно количество других добавок и/или модификаторов находится в диапазоне 0-10%, предпочтительно в диапазоне 0,2-8%, более предпочтительно в диапазоне 0,4-6% и наиболее предпочтительно в диапазоне 0,5-5%.

Еще один аспект относится к применению вышеуказанной композиции собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд.

Особенно предпочтительно композиция собирателей по настоящему изобретению является готовой к применению композицией. Это означает, что смесь компонента А, компонента В и компонента С может быть приготовлена и, при необходимости, может храниться до того, как композиция собирателей будет использована в способе флотации. Это также может означать, что смесь компонента В и компо-

нента С может быть приготовлена и, при необходимости, может храниться в виде готовой к применению композиции до того, как композиция собирателей будет использована в способе флотации. Такая смесь может именоваться "заранее приготовленной смесью" и может действовать, например, как самоэмульгирующаяся композиция после добавления композиции собирателей (заранее приготовленной смеси) к рудному шламу перед началом флотации. Также предпочтительно, чтобы отдельные компоненты А, В и С добавлялись отдельно или в двойной комбинации, например в виде двухкомпонентной готовой к применению смеси или композиции в рудный шлам перед началом флотации.

Предпочтительно композицию собирателей применяют для прямой флотации фосфатов путем сбора фосфата во флотационной пене. Кроме того, композицию собирателей применяют для обратной флотации фосфатов путем сбора примесей из фосфатсодержащих руд во флотационной пене. Кроме того, композицию собирателей применяют для флотации фосфатов из осадочных фосфатсодержащих руд и/или из фосфатсодержащих руд магматического происхождения. Концентраты, полученные флотацией из осадочных руд, например, включают <1% MgO, >30% P₂O₅, <4% SiO₂. Концентраты, полученные флотацией из руд магматического происхождения, например, включают <1% MgO, >35% P₂O₅, <2% SiO₂. Предпочтительно осадочные фосфатсодержащие руды подвергают обработке прямой флотацией или обратной флотацией с использованием, например, композиции собирателей по настоящему изобретению. Предпочтительно фосфатсодержащие руды магматического происхождения подвергают обработке, например, прямой флотацией с использованием, в частности, композиции собирателей по настоящему изобретению.

Предпочтительно композицию собирателей по настоящему изобретению используют в горнодобывающей промышленности для переработки минерального сырья, в частности, с использованием способов пенной флотации для отделения целевых минералов от пустой породы и примесей. Преимущество состоит в том, что при использовании композиции собирателей по настоящему изобретению увеличиваются различия в гидрофобности между целевым (ценным) минералом, в частности фосфатами, и примесями (отходами, пустой породой), в частности карбонатами. Использование композиции собирателей по настоящему изобретению обеспечивается возможность селективной сепарации, в частности, минералов, фосфатов и карбонатов. С применением настоящей композиции собирателей можно осуществлять обогащение сложных рудных смесей, содержащих, например, фосфаты, силикаты, карбонаты и, возможно, другие примеси, с получением фосфата. С использованием композиции собирателей по настоящему изобретению становится экономически целесообразной переработка сложных руд, которые содержат примеси или нежелательные руды, например, карбонаты в фосфатных рудах. Композицию собирателей можно использовать в способах флотации для сепарации большого количества карбонатов и силикатов перед дальнейшей очисткой. Композиция собирателей может, в частности, использоваться для очистки (повышения содержания) фосфатов с помощью технологии флотации, в частности способов пенной флотации. С использованием композиции собирателей по настоящему изобретению можно избежать технологических сложностей и можно осуществлять обогащение фосфатов для их последующего использования в удобрениях. Композиция собирателей, в частности, может использоваться для обогащения фосфатсодержащих руд, которые до сих пор не могли использоваться для обогащения фосфатов.

В соответствии с еще одним аспектом настоящее изобретение относится к способу флотации для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, включающему применение указанной композиции собирателей по настоящему изобретению. В качестве предварительной обработки руд перед прямой флотацией и/или обратной флотацией руды могут подвергаться дроблению или измельчению до более мелких частиц. Для пенной флотации целевой минерал, в частности фосфаты в случае прямой флотации и, в частности, карбонаты и/или силикаты или другие примеси в случае обратной флотации, приобретает гидрофобные свойства путем добавления композиции собирателей. Может осуществляться сбор целевых минералов во флотационной пене (прямая флотация) либо оставаться в шламе в виде продукта флотации (обратная флотация). Флотация может проводиться в несколько этапов/циклов для обеспечения максимальной степени извлечения целевого минерала и максимальной концентрации целевого минерала. Неожиданно было обнаружено, что путем добавления композиции собирателей по настоящему изобретению количество стадий/циклов может быть уменьшено при достижении того же качества, что и при большем количестве стадий/циклов.

Следует отметить, что при использовании по тексту настоящего документа формы единственного числа подразумевают множественное число, если контекстом не подразумевается иное. Таким образом, например, упоминание по тексту термина "реагент" может относиться к одному или более различным реагентам, а упоминание по тексту термина "способ" может относиться к одному или более эквивалентным этапам и способам, известным специалистам, которые могут быть изменены или заменены на способы, описанные в настоящем документе.

Если не указано иное, термин "по меньшей мере", предшествующий последовательности элементов, относится к каждому элементу в этой последовательности. Специалистам понятны возможные эквиваленты конкретных описанных вариантов осуществления изобретения или специалисты смогут определить такие эквиваленты в ходе стандартных опытов. Подразумевается, что такие эквиваленты охватываются настоящим изобретением.

При использовании по тексту настоящего документа термин "и/или" включает значения "и", "или" и "все или любая другая комбинация элементов, связанных указанными терминами".

Термин "около" или "приблизительно" при использовании по тексту настоящего документа означает в пределах 20%, предпочтительно в пределах 10% и более предпочтительно в пределах 5% от указанного значения или диапазона. При использовании по тексту настоящего документа термин "около" или "приблизительно" также включает точные соответствующие значения или диапазоны.

Следует отметить, что при использовании по тексту настоящего описания и в формуле изобретения, если контекстом не подразумевается иное, слово "включают" и его вариации, такие, как "включает" или "включающий" подразумевает включение указанного элемента, целого числа или этапа или группы элементов, целых чисел или этапов, но не исключение какого-либо другого элемента, целого числа или этапа или группы элементов, целых чисел или этапов. При использовании по тексту настоящего документа термин "включающий" может быть заменен термином "содержащий" или в некоторых случаях при использовании по тексту настоящего документа - термином "имеющий".

При использовании по тексту настоящего документа термин "состоящий из" исключает любые не указанные в формуле элементы, этапы или ингредиенты. При использовании по тексту настоящего документа термин "состоящий по существу из" не исключает материалы или этапы, которые существенно не влияют на основные и новые характеристики, указанные в формуле изобретения.

Хотя изобретение было описано в отношении частных вариантов осуществления и примеров, следует учитывать, что возможны другие варианты осуществления, в которых используется идея настоящего изобретения, без отклонения от объема изобретения. Настоящее изобретение определяется заявленными элементами и любыми модификациями, вариациями или эквивалентами, которые соответствуют сущности, объему и принципам изобретения.

Формы осуществления настоящего изобретения приведены в следующих пунктах 1-14:

1. Композиция собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, содержащая:

- I) по меньшей мере один компонент А,
- II) по меньшей мере один компонент В и
- III) по меньшей мере один компонент С,

причем компонент А включает ненасыщенные жирные кислоты с 12-22 атомами углерода, компонент В включает алкоксилированные разветвленные спирты в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества, которые включают два различных типа алкоксифрагментов, и компонент С включает серосодержащие поверхностно-активные вещества, выбранные из группы, состоящей из алкилсульфатов формулы $C_nH_{2n+1}OSO_3^-$ с $n=12-22$, сульфатов алкилового эфира, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, нефтяных сульфонов, сульфонируемых жирных кислот, диалкилсульфосукцинатов, ди- или тетраалкилсульфосукцинатамов, и

причем количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 50-90 мас.%,

количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%,

количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%.

2. Композиция собирателей по п.1, отличающаяся тем, что компонент А выбран из группы, состоящей из смеси жирных кислот с $\geq 90\%$ C_{16} - C_{18} -жирных кислот со степенью ненасыщенности до 3, олеиновой кислоты или соевых жирных кислот, таллового масла, канифоли, пептидов жирных кислот формулы $C_{n-1}H_{2n-1}CO-NH-R$, где R является остатком природных или искусственных аминокислот, включающих глицин, саркозин или таурин.

3. Композиция собирателей по п.1 или 2, отличающаяся тем, что алкоксилированные разветвленные спирты компонента В представляют собой этоксилированные и пропоксилированные разветвленные спирты, которые содержат спирты с 9-18 атомами углерода.

4. Композиция собирателей по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что компонент С выбран из группы, состоящей из лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия, кокосульфата натрия, додецилсульфата натрия, додецилбензолсульфоновой кислоты или ее солей, ди(2-этилгексил)сульфосукцината, диоктилсульфосукцината..

5. Композиция собирателей по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что степень этоксилирования компонента В находится в диапазоне 2-10, а степень пропоксилирования компонента В находится в диапазоне 1-10.

6. Композиция собирателей по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что степень разветвления алкоксилированных разветвленных спиртов компонента В находится в среднем в диапазоне 1-5.

7. Применение композиции собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, содержащей:

- I) по меньшей мере один компонент А,
- II) по меньшей мере один компонент В и

III) по меньшей мере один компонент С,
 причем компонент А включает ненасыщенные жирные кислоты с 12-22 атомами углерода,
 компонент В включает алкоксилированные разветвленные спирты в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества, которые включают два различных типа алкоксифрагментов, и
 компонент С включает серосодержащие поверхностно-активные вещества, выбранные из группы, состоящей из алкилсульфатов формулы $C_nH_{2n+1}OSO_3^-$ с $n=12-22$, сульфатов алкилового эфира, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, нефтяных сульфонов, сульфонируемых жирных кислот, диалкилсульфосукцинатов, ди- или тетраалкилсульфосукцинамов, и
 причем количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 50-90 мас.%,
 количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%,
 количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%.

8. Применение композиции собирателей по п.7 для прямой флотации фосфатов путем сбора фосфата во флотационной пене.

9. Применение композиции собирателей по п.7 для обратной флотации фосфатов путем сбора примесей из фосфатсодержащих руд во флотационной пене.

10. Применение композиции собирателей по любому из пп.7-9 для обогащения фосфатов путем флотации из осадочных фосфатсодержащих руд и/или из магматических фосфатсодержащих руд.

11. Способ флотации для прямой флотации фосфатов, включающий следующие этапы:

измельчение руд,

регулирование рН,

при необходимости, кондиционирование руд с использованием подавителей и/или активаторов,

добавление композиции собирателей по любому из пп.1-6,

флотация,

сбор фосфата во флотационной пене.

12. Способ флотации для обратной флотации фосфатов путем сбора примесей из фосфатсодержащих руд во флотационной пене, включающий следующие этапы:

измельчение руд,

регулирование рН,

при необходимости, кондиционирование руд с использованием подавителей и/или активаторов,

добавление композиции собирателей по любому из пп.1-6,

флотация,

сбор карбоната и/или других примесей во флотационной пене,

извлечение фосфатов из продукта флотации.

13. Способ флотации по любому из пп.11, 12, отличающийся тем, что фосфатсодержащие руды предварительно обрабатывают для удаления силикатов.

14. Способ флотации по любому из пп.11-13, отличающийся тем, что используют один или более модификаторов и/или один или более пенообразователей, и/или один или более подавителей.

Примеры

Настоящее изобретение поясняется следующими примерами. Примеры относятся к практическим и в некоторых случаях предпочтительным вариантам осуществления изобретения, которые не ограничивают объем изобретения.

Пример 1.

Обратная флотация (сбор карбоната во флотационной пене).

Методология.

Образец известковой фосфатной руды, содержащий 20,2% P_2O_5 , измельчили в стержневой мельнице до $d_{80} \sim 150$ мкм. 240 г руды поместили во флотационную камеру объемом 1,5 л флотационной машины Denver D12 и суспендировали в 1,25 л водопроводной воды. Добавили 2,5 кг/т H_3PO_4 в виде 20% водного раствора (мас./мас.), после чего уменьшили рН суспензии до 5 добавлением 10% (мас./мас.) раствора серной кислоты. На протяжении опыта значение рН поддерживали в диапазоне 4,5-5,5.

Суспензию в течение 1 мин кондиционировали с использованием 400 г/т собирателя, состоящего из 70% олеиновой кислоты, 15% компонента А и 15% компонента В, а затем осуществляли один этап флотации в течение 2 мин. Флотационную пену (хвосты) и продукт флотации (концентрат) анализировали на содержание P_2O_5 . Результаты применительно к содержанию концентрата P_2O_5 перечислены в табл. 1.

Таблица 1

	<i>сравнительный пример</i>	<i>пример по изобретению</i>
Компонент А	Олеиновая кислота, 70%, из растительного источника	Олеиновая кислота, 70%, из растительного источника
Компонент В	Изотридеканол, этоксилированный (ЗЕО), 15%	алкоксилированный изотридеканол (6-7 ЕО, 3-4 РО), 15%
Компонент С	Диоктилсульфосукцинат (75 % водный раствор), 15 %	Диоктилсульфосукцинат (75 % водный раствор), 15 %
Дозировка [г/т]	400	400
Содержание [мас.% P ₂ O ₅]	29,7	32,5

Из табл. 1 становится очевидным, что с использованием композиции собирателей, которая содержит описанные компоненты А, В и С, содержание P₂O₅ может быть увеличено до значений более 31 мас.%. Это является неожиданным по сравнению с композицией собирателей, которая в качестве компонента В содержит только поверхностно-активное вещество на основе этоксилированного разветвленного изотридеканола (CAS-№ 69011-36-5), по сравнению с примером по изобретению с поверхностно-активным веществом на основе этоксилированного и пропоксилированного разветвленного изотридеканола. Следовательно, трехкомпонентная композиция собирателей, в частности, композиция по изобретению, содержащая компоненты В и С в качестве вторичного и/или третичного собирателя, обеспечивает синергетический эффект в отношении содержания P₂O₅, используемого для последующей обработки с получением, например, удобрения. Олеиновая кислота (CAS-№ 112-80-1), используемая в качестве компонента А, например, получена из растительного сырья. Компонент В представляет собой смесь этоксилированного и пропоксилированного изотридеканола (CAS-№ 196823-11-7) со степенью этоксилирования около 6-7 и степенью пропоксилирования около 3-4. Диоктилсульфосукцинат (CAS-№ 577-11-7) в качестве компонента С используют в виде водного раствора (75%).

Пример 2.

Прямая флотация (сбор фосфата во флотационной пене).

Методология.

Выветрелую фосфатную руду магматического происхождения, содержащую 14% P₂O₅, измельчили до d₈₀ ~100 мкм и очистили от шлама до 20 мкм с использованием фракционного осаждения, расчёт осуществляли с использованием закона Стокса. 470 г обесшамленного сырья поместили во флотационную камеру объёмом 2,5 л флотационной машины Denver D12, кондиционировали 2 кг/т Na₂CO₃ и 300 г/т Na₂SiO₃, затем с использованием 600 г/т собирателя, состоящего из 70% жирной кислоты растительного происхождения (соевая жирная кислота (CAS-№ 68308-53-2)) в качестве компонента А, 15% компонента В и 15% компонента С. Флотационный концентрат подвергли двум этапам очистки. Конечные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

	<i>сравнительный пример</i>	<i>сравнительный пример</i>	<i>сравнительный пример</i>	<i>пример по изобретению</i>
Компонент А	Соевая жирная кислота, 70 %	Соевая жирная кислота, 70 %	Соевая жирная кислота, 70 %	Соевая жирная кислота, 70 %
Компонент В	Изотридеканол, этоксилированный (ЗЕО), 15%	Изотридеканол, этоксилированный (ЗЕО), 15%	Изотридеканол, алкоксилированный (6-7 ЕО, 3-4 РО), 30%	Изотридеканол, алкоксилированный (6-7 ЕО, 3-4 РО), 15%
Компонент С	Изотридеканол, этоксилированный (10 ЕО), 15%	Диоктилсульфосукцинат (75 % водный раствор), 15 %	---	Диоктилсульфосукцинат (75 % водный раствор), 15 %
Дозировка [г/т]	600	600	600	600
Содержание [мас.% P ₂ O ₅]	40,6	39,4	38,1	39,3
Степень извлечения [% P ₂ O ₅]	76,2	77,4	75,4	81,4

Из табл. 2 видно, что для прямой флотации результаты для трёхкомпонентной композиции собирателей, которая содержит в качестве компонента В смесь этоксилированного и пропоксилирован-

ного изотридеканола, приводит к более высокой степени извлечения [% P₂O₅] по сравнению с композициями со смесями просто этоксилированных разветвленных спиртов в качестве компонента В (CAS-№ 69011-36-5) в сочетании с компонентом С (этоксилированный изотридеканол (CAS-№ 69011-36-5) или диоктилсульфосукцинатом (CAS-№ 577-11-7)). Неожиданно дополнительно наблюдалось, что с применением композиции собирателей по настоящему изобретению, содержащей, в частности, два различных типа поверхностно-активных веществ (неионогенные и анионные) в качестве вторичного и/или третичного собирателя (смесь этоксилированного и пропоксилированного разветвленного изотридеканола (CAS-№ 196823-11-7) в качестве компонента В и диоктилсульфосукцинат (CAS-№ 577-11-7) в качестве компонента С), фосфатсодержащие руды могут использоваться для прямой флотации фосфатов. Неожиданно было обнаружено, что, например, смесь вторичных /третичных собирателей по изобретению может использоваться для прямой флотации и для обратной флотации фосфатов. Это становится очевидным при сравнении результатов из табл. 1 и 2, где в обоих случаях в трёхкомпонентной композиции собирателей используют аналогичный компонент В и компонент С. Из табл. 2 также очевидно, что неожиданно трёхкомпонентная композиция собирателей, содержащая компоненты А, В и С по изобретению (жирная кислота, алкоксилированный разветвленный спирт, серосодержащее поверхностно-активное вещество), обеспечивает большую степень извлечения по сравнению с двухкомпонентной композицией собирателей, содержащей только компоненты А и В.

Пример 3.

Прямая флотация (сбор фосфата во флотационной пене).

Методология.

Выветрелый фосфатсодержащий латерит, содержащий 21% P₂O₅, измельчили до d₈₀ ~90 мкм и очистили от шлама до 20 мкм с использованием фракционного осаждения, расчёт осуществлялся с использованием закона Стокса. 470 г обесшламленного сырья поместили во флотационную камеру объёмом 2,5 л флотационной машины Denver D12, кондиционировали 400 г/т NaOH и 300 г/т Na₂SiO₃, затем с использованием 500 г/т собирателя, состоящего из 70% соевой жирной кислоты (CAS-№ 68308-53-2), 15% компонента В и 15% компонента С. Флотационный концентрат подвергли двум этапам очистки, после чего следовала магнитная сепарация для удаления остаточного магнетита. Конечные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

	<i>сравнительный пример</i>	<i>сравнительный пример</i>	<i>пример по изобретению</i>
Компонент А	Соевая жирная кислота, 70 %	Соевая жирная кислота, 70 %	Соевая жирная кислота, 70 %
Компонент В	Изотридеканол, алкоксилированный (6-7 EO, 3-4 PO), 30%	---	Изотридеканол, алкоксилированный (6-7 EO, 3-4 PO), 15%
Компонент С	---	Диоктилсульфосукцинат (75 % водный раствор) 30 %	Диоктилсульфосукцинат (75 % водный раствор) 15 %
Дозировка [г/т]	500	500	500
Содержание [мас.% P ₂ O ₅]	39,9	37,6	38,0
Степень извлечения [% P ₂ O ₅]	60,7	75,8	79,8

Из табл. 3 очевидно, что трёхкомпонентная композиция собирателей, содержащая компонент А (соевая жирная кислота (CAS-№ 68308-53-2)), компонент В (алкоксилированный (этоксилированный и пропоксилированный) разветвленный изотридеканол (CAS-№ 196823-11-7)) и компонент С (диоктилсульфосукцинат (CAS-№ 577-11-7)), неожиданно демонстрирует более высокую степень извлечения, чем двухкомпонентная композиция собирателей, содержащая в дополнение к соевым жирным кислотам (компонент А) либо алкоксилированный тридеканол (компонент В), либо диоктилсульфосукцинат (компонент С). Следовательно, в соответствии с настоящим изобретением, в частности, при применении трёхкомпонентной композиции собирателей, содержащей два разных совместных собирателя, в которой алкоксилированный разветвленный спирт в качестве компонента В содержит два различных типа алкоксигрупп и в которой компонент С содержит серосодержащие поверхностно-активные вещества, обеспечивается более высокая степень извлечения фосфата из фосфатсодержащих руд путем флотации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция собирателей для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд, содержащая:
 - I) по меньшей мере один компонент А,
 - II) по меньшей мере один компонент В и
 - III) по меньшей мере один компонент С,
 причем компонент А включает ненасыщенные жирные кислоты с 12-22 атомами углерода, компонент В включает алкоксилированные разветвленные спирты в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества, которые включают два различных типа алкоксифрагментов; и компонент С включает серосодержащие поверхностно-активные вещества, выбранные из группы, состоящей из алкилсульфатов формулы $C_nH_{2n+1}OSO_3^-$ с $n=12-22$, сульфатов алкилового эфира, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, нефтяных сульфонов, сульфонируемых жирных кислот, диалкилсульфосукцинатов, ди- или тетраалкилсульфосукцинамов; и
 - причем количество компонента А в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 50-90 мас.%,
 - количество компонента В в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%,
 - количество компонента С в мас.% по отношению к общей массе композиции собирателей находится в диапазоне 1-49 мас.%.
2. Композиция собирателей по п.1, отличающаяся тем, что компонент А выбран из группы, состоящей из смеси жирных кислот с $\geq 90\%$ $C_{16}-C_{18}$ -жирных кислот со степенью ненасыщенности до 3, олеиновой кислоты, соевых жирных кислот, таллового масла, канифоли, пептидов жирных кислот формулы $C_{n-1}H_{2n-1}CO-NH-R$, где R является остатком природных или искусственных аминокислот, включающих глицин, саркозин или таурин.
3. Композиция собирателей по п.1 или 2, отличающаяся тем, что алкоксилированные разветвленные спирты компонента В представляют собой этоксилированные и пропоксилированные разветвленные спирты, которые содержат спирты с 9-18 атомами углерода.
4. Композиция собирателей по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что компонент С выбран из группы, состоящей из лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия, кокосульфата натрия, додецилсульфата натрия, додецилбензолсульфоновой кислоты или ее солей, ди(2-этилгексил)сульфосукцината, диоктилсульфосукцината.
5. Композиция собирателей по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что степень этоксилирования компонента В находится в диапазоне 2-10, а степень пропоксилирования компонента В находится в диапазоне 1-10.
6. Композиция собирателей по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что степень разветвления алкоксилированных разветвленных спиртов компонента В находится в среднем в диапазоне 1-5.
7. Применение композиции собирателей по любому из пп.1-6 для обогащения фосфатов из фосфатсодержащих руд.
8. Применение композиции собирателей по п.7 для прямой флотации фосфатов путем сбора фосфата во флотационной пене.
9. Применение композиции собирателей по п.7 для обратной флотации фосфатов путем сбора примесей из фосфатсодержащих руд во флотационной пене.
10. Применение композиции собирателей по любому из пп.7-9 для обогащения фосфатов путем флотации из осадочных фосфатсодержащих руд и/или из магматических фосфатсодержащих руд.
11. Способ флотации для прямой флотации фосфатов, включающий следующие этапы:
 - измельчение руд,
 - регулирование рН,
 - добавление композиции собирателей по любому из пп.1-6,
 - флотация,
 - сбор фосфата во флотационной пене.
12. Способ флотации для обратной флотации фосфатов путем сбора примесей из фосфатсодержащих руд во флотационной пене, включающий следующие этапы:
 - измельчение руд,
 - регулирование рН,
 - добавление композиции собирателей по любому из пп.1-6,
 - флотация,
 - сбор карбоната и/или других примесей во флотационной пене,
 - извлечение фосфатов из продукта флотации.
13. Способ флотации по п.11 или 12, дополнительно включающий после этапа регулирования рН этап кондиционирования руд с использованием подавителей и/или активаторов.
14. Способ флотации по любому из пп.11-13, отличающийся тем, что фосфатсодержащие руды

предварительно обрабатывают для удаления силикатов.

15. Способ флотации по любому из пп.11-14, отличающийся тем, что используют один или более модификаторов, и/или один или более пенообразователей, и/или один или более подавителей.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
