

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046844**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.26

(51) Int. Cl. **B03D 1/016** (2006.01)

(21) Номер заявки
202193094

(22) Дата подачи заявки
2020.06.01

(54) **КОЛЛЕКТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ**

(31) **19382464.6**

(32) **2019.06.06**

(33) **EP**

(43) **2022.03.02**

(86) **PCT/EP2020/065107**

(87) **WO 2020/245068 2020.12.10**

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

(72) Изобретатель:
Михайловски Алексей, Мюэллер-Кристагоро Анна Мария (DE), Эскода Мархенат Мария (ES)

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(56) US-A1-2011011806
WO-A2-2011147855
US-A1-2018251603
US-A-2173909
US-A-4348287

(57) Изобретение относится к флотации несulfидных минералов и руд. В частности, изобретение относится к коллектору для обогащения несulfидных минералов и руд.

B1

046844

046844

B1

Область техники изобретения

Настоящее изобретение относится к флотации несulfидных минералов и руд. В частности, настоящее изобретение относится к коллектору для обогащения несulfидных минералов и руд.

Предпосылки создания изобретения

Пенная флотация применяется для обогащения руд. В частности, пенная флотация может использоваться для отделения содержащихся в руде ценных минералов от связанной с ними пустой породы или для разделения ценных минералов. Пенная флотация, как правило, включает смешивание водной суспензии, содержащей мелко измельченные частицы руды, с пенообразователем или вспенивающим агентом для получения пены. В идеале, частицы руды, которые содержат желаемый минерал, предпочтительно извлекаются или переходят в слой пены из-за сродства между пеной и минералом, находящимся на поверхности частиц руды. Затем полученные обогащенные минералы собирают, отделяя их от пены. Способность минерала всплывать связана с его поверхностными свойствами. Химические реагенты, известные как "коллекторы", используются для изменения поверхностных свойств минералов и могут быть добавлены в суспензию для повышения селективности (или избирательности) и эффективности процесса разделения.

При обратной флотации примеси выводятся (или флотируются) из ценного минерала. В частности, таким способом зачастую очищают железную руду, карбонат кальция, фосфат и полевоы шпат. Во многих случаях минералы, содержащие силикаты, являются основным компонентом этих примесей, которые вызывают снижение качества конечного продукта. Помимо кварца, слюды и полевого шпата, они также включают мусковит и биотит. Например, высокое содержание силикатов снижает качество концентрата железной руды, и поэтому этот концентрат очищают флотацией, например в Бразилии, с использованием аминов простых алкиловых эфиров и диаминов простых алкиловых эфиров, чтобы можно было производить высококачественные стали из низкосиликатного концентрата.

Карбонат кальция очищают от силикатсодержащих и красящих минералов с использованием солей четвертичного аммония на основе жирных кислот или жирных алкилимидазолиновых соединений в процессе обратной флотации. Поскольку карбонат кальция, в дополнение к каолину, рутилу и тальку, используется в качестве белого пигмента в производстве бумаги и пластмасс, крайне желательны как можно более высокая степень его белизны и низкая концентрация красящих минералов в нем. Присутствие же силиката в карбонате кальция также может привести к повышенному износу штампов печатных машин при печати из-за твердости силиката. По этим причинам карбонат кальция, помимо сухого рафинирования, очищают с помощью процесса флотации.

Обычно с помощью обратной флотации предпринимаются попытки снизить содержание силиката, который в случае карбоната кальция чаще всего характеризуется как нерастворимый в кислоте компонент, до ниже 1,0% по весу. Содержание силиката в сырье может варьироваться и иной раз может составлять от 10 до 20% SiO₂ по весу.

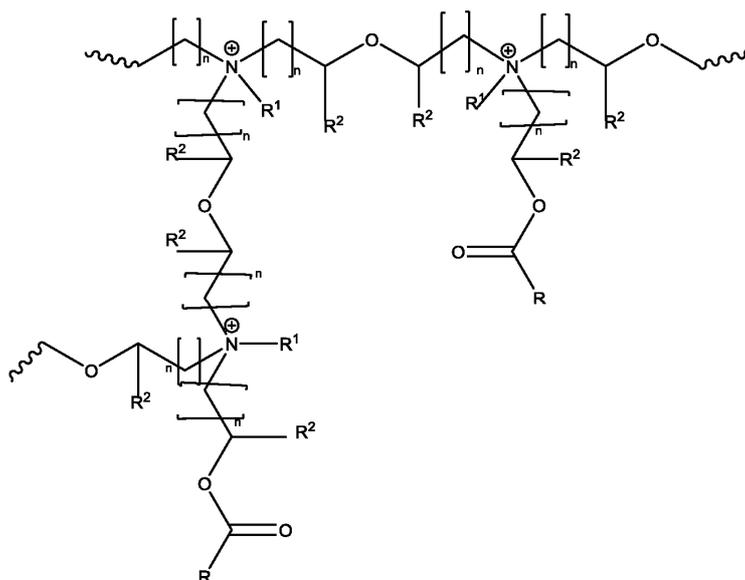
Ряд мономерных коллекторов на основе амина используется в процессе обратной флотации для обогащения железной руды, фосфатов, кальцита и других минералов. Общеизвестные мономерные коллекторы на основе амина, используемые в этом процессе, не обладают селективностью для диапазонов мелких размеров частиц. Коллекторы на основе полимерного поликонденсата демонстрируют желаемую селективность, но требуются в больших количествах.

Таким образом, существует потребность в создании новых полимерных коллекторов на основе поликонденсата, которые демонстрируют селективность, аналогичную или даже лучшую, чем селективность традиционно используемых коллекторов, но могут использоваться в сравнительно меньших количествах.

Краткое содержание изобретения

Неожиданно было обнаружено, что модифицированный полиэфирамин по настоящему изобретению при использовании в композиции коллектора показывает селективность, которая аналогична или даже лучше, чем селективность обычно используемых коллекторов, но может использоваться в сравнительно меньших количествах.

Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение направлено на модифицированный полиэфирамин, в котором модифицированный полиэфирамин содержит повторяющееся звено формулы (I)



в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи,

R¹ представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил,

R² представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил,

n, одинаковый или разный, означает целое число в диапазоне от ≥1 до ≤4.

Во втором аспекте настоящее изобретение направлено на способ производства модифицированного полиэфирамина, содержащего повторяющиеся звенья формулы (I), который включает взаимодействие по меньшей мере одного полиэфираминполиола, содержащего по меньшей мере одну гидроксильную группу, по меньшей мере с одной жирной кислотой и дальнейшую модификацию путем кватернизации водородом или по меньшей мере одной C₁-C₃-алкильной группой.

В третьем аспекте настоящее изобретение направлено на применение модифицированного полиэфирамина, как описано здесь, в качестве коллектора для обогащения несulfидных минералов и руд.

В четвертом аспекте настоящее изобретение направлено на способ обратной флотации для обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд путем сбора (или накопления) примесей из несulfидных минералов и несulfидных руд в слое пены, включающий стадии:

- а) смешивание несulfидных минералов и несulfидных руд с водой для получения водной смеси;
- б) доведение рН водной смеси, полученной на стадии а), до желаемого уровня для получения водной смеси с установленным рН;
- в) необязательно, добавление депрессора к водной смеси;
- г) добавление по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина согласно любому аспекту настоящего изобретения к водной смеси с установленным рН;
- д) перемешивание водной смеси с установленным рН, полученной на стадии г), при нагнетании воздуха для образования пены;
- е) сбор примесей в слое пены;
- ж) извлечение несulfидных минералов и несulfидных руд.

Подробное описание изобретения

Перед описанием композиций и составов, заявленных в настоящем изобретении, следует понимать, что изобретение не ограничивается конкретными описанными композициями и составами, поскольку такие композиции и составы в любом случае могут варьироваться. Также следует принимать во внимание, что используемая здесь терминология не предназначена для целей ограничения, поскольку объем настоящего изобретения будет ограничен только прилагаемой формулой изобретения.

Если в дальнейшем или ниже определено, что группа изобретений включает по меньшей мере определенное количество вариантов осуществления, это означает, что она также включает группу изобретений, которая предпочтительно состоит только из этих вариантов осуществления. Кроме того, термины "первый", "второй", "третий" или "a", "b", "c" и т.д. и т.п. в описании и в формуле изобретения используются для различения подобных элементов, а необязательно для описания последовательного или хронологического порядка. Следует понимать, что используемые таким образом термины являются взаимозаменяемыми при соответствующих обстоятельствах и что описанные здесь варианты осуществления настоящего изобретения могут осуществляться в других последовательностях, чем здесь описанные или проиллюстрированные. В случае, если термины "первый", "второй", "третий" или "(A)", "(B)" и "(C)" или "(a)", "(b)", "(c)", "(d)", "i", "ii" и т.д. относятся к стадиям способа или применения или анализа, между стадиями не имеется согласованности по времени или временному интервалу, т.е. стадии могут выпол-

няться одновременно или между такими стадиями могут быть временные интервалы продолжительностью в секунды, минуты, часы, дни, недели, месяцы или даже годы, если иное не указано в описании заявки, как изложено выше или ниже.

Кроме того, диапазоны, определенные в описании, также включают конечные значения, т.е. диапазон от 1 до 10 подразумевает, что в этот диапазон включены как 1, так и 10. Во избежание сомнений, заявитель имеет право на любые эквиваленты в соответствии с действующим законодательством.

В следующем ниже раскрытии более подробно определены различные аспекты настоящего изобретения. Каждый аспект, определенный таким образом, может быть объединен с любым другим аспектом или аспектами, если явно не указано иное. В частности, любой признак, указанный как предпочтительный или выгодный, может быть объединен с любым другим признаком или признаками, указанными как предпочтительные или выгодные.

Ссылка в данном описании на "один вариант осуществления" или "вариант осуществления" означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные в связи с этим вариантом осуществления, включены по меньшей мере в один из вариантов осуществления настоящего изобретения. Таким образом, присутствие фраз "в одном варианте осуществления" или "в одном из вариантов осуществления" в различных местах данного описания необязательно относится к одному и тому же варианту осуществления, но может предполагаться.

Кроме того, конкретные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим способом, как будет очевидно специалисту в данной области техники из раскрытия в описании, в одном или нескольких вариантах осуществления изобретения. Кроме того, хотя некоторые варианты осуществления изобретения, описанные в данном документе, включают некоторые, но не другие признаки, включенные в другие варианты осуществления, подразумевается, что комбинации признаков различных вариантов осуществления находятся в пределах объема настоящего изобретения и образуют различные варианты его осуществления, как было бы понятно для специалистов в области изобретения. Например, в прилагаемой формуле изобретения любой из вариантов осуществления изобретения может использоваться в любой подходящей комбинации.

Используемый здесь термин "флотация" относится к разделению минералов на основе различий в их гидрофобности и их различной способности прилипать или прикрепляться к пузырькам воздуха. Целью флотации как процесса по переработке полезных ископаемых является селективное разделение определенных материалов. Флотация включает способы пенной флотации, такие как, например, прямая флотация или обратная флотация. Прямая флотация несulfидных минералов или руд относится к способам, в которых определенные несulfидные минералы или руды скапливаются или аккумулируются в слое пены, а примеси остаются в суспензии. Обратная флотация или инверсная флотация несulfидных минералов или руд относится к способам, в которых примеси в качестве нежелательных материалов сорбуются в слое пены, а несulfидные минералы или руды остаются в суспензии в качестве камерного продукта.

Используемый здесь термин "камерный продукт" имеет то же значение, что и продукт внутри камеры или суспензия, и означает продукт, остающийся в камере, в частности, в процессах обратной флотации.

Используемый здесь термин "пенный продукт" означает продукт, скапливаемый в слое пены, в частности, в процессах прямой флотации.

Используемый здесь термин "концентрат" имеет значение продукта флотации и относится к материалу, полученному в виде камерного продукта (ценный материал) в процессах обратной флотации, а также к пенному продукту в виде материала, полученного в слое пены (ценный материал) в процессах прямой флотации.

Используемый здесь термин "хвосты" или "хвосты флотации" понимается с экономической точки зрения и означает нежелательные продукты и примеси, которые удаляются в процессах прямой или обратной флотации.

Используемый здесь термин "коллектор" относится к веществам, способным адсорбироваться на частице минерала и делать частицу руды гидрофобной, чтобы частица руды могла прикрепляться к пузырькам воздуха во время флотации. Коллектор может включать, например, по меньшей мере один, два или три разных коллектора. Композиция или состав коллектора может включать компоненты коллектора, которые называются, например, основной, вспомогательный, третий коллектор, и могут влиять на свойства композиции или состава коллектора. Коллекторы, в частности, могут быть поверхностно-активными, могут обладать эмульгирующими свойствами, могут действовать в качестве смачивающего агента, могут быть усилителем растворимости и/или пенообразователем или регулятором пены.

Используемый здесь термин "степень" относится к содержанию желаемого минерала или ценного или целевого материала в полученном концентрате после обогащения посредством флотации.

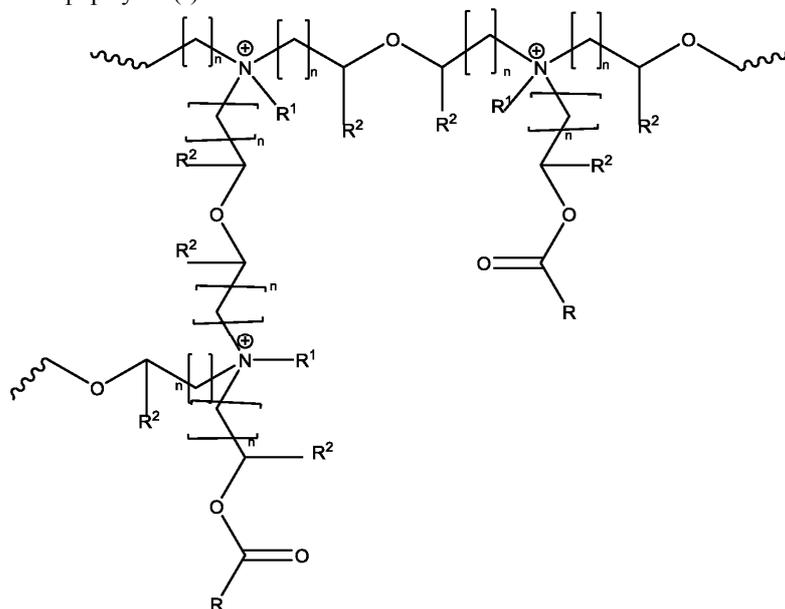
Используемый здесь термин "извлечение" относится к процентному содержанию ценного материала, извлеченного после обогащения посредством флотации. Зависимость степени (концентрации) от извлечения (количества) является мерой селективности пенной флотации. Селективность флотации увеличивается с увеличением значений степени и/или извлечения. С помощью селективности можно описать

эффективность/производительность пенной флотации.

Модифицированный полиэфирамин.

Продукт.

В варианте осуществления настоящего изобретения модифицированный полиэфирамин содержит повторяющиеся звенья формулы (I)



формула (I),

в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи,

R¹ представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил,

R² представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил,

n, одинаковый или разный, означает целое число в диапазоне от ≥ 1 до ≤ 4 .

В одном варианте R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи. Линейные или разветвленные алифатические радикалы, содержащие от 6 до 22 атомов углерода, включают линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкил, линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкенил и линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкинил.

В еще одном варианте осуществления линейные или разветвленные алифатические радикалы, включающие линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкил, линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкенил и линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкинил, представляют собой незамещенные или замещенные C₁-C₃-алкил и C₁-C₆-алкил, предпочтительно линейные или разветвленные алифатические радикалы, включающие линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкил, линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкенил и линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкинил, являются незамещенными C₁-C₃-алкилом и C₁-C₆-алкилом.

В одном варианте R представляет собой незамещенный линейный C₆-C₂₂-алкил, который выбран из группы, включающей гептил, октил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, гептадецил, октадецил, нонадецил и эйкозил.

В одном варианте R представляет собой незамещенный разветвленный C₆-C₂₂-алкил, который выбран из группы, включающей 2-этилгексил, 2-пропилгептил, 2-бутилоктил, 2-пентилнонил, 2-гексилдецил, изогексил, изогептил, изооктил, изононил, изодецил, изододецил, изотетрадецил, изогексадецил, изооктадецил и изоэйкозил.

В одном варианте R представляет собой линейный или разветвленный C₆-C₂₂-алкенил, имеющий по меньшей мере одну двойную связь C=C в любом положении, предпочтительно от 1 до 3 двойных связей C=C, более предпочтительно 1 или 2 двойные связи C=C, наиболее предпочтительно одну двойную связь C=C, где каждый из атомов углерода входит не более чем в одну двойную связь.

Типичные примеры C₆-C₂₂-алкенила включают 1-гексенил, 2-гексенил, 1-гептенил, 2-гептенил, 1-октенил, 2-октенил, 1-ноненил, 2-ноненил, 1-деценил, 2-деценил, 1-ундеценил, 2-ундеценил, 1-додеценил, 2-додеценил, 1-тридеценил, 2-тридеценил, 1-тетрадеценил, 2-тетрадеценил, 1-пентадеценил, 2-пентадеценил, 1-гексадеценил, 2-гексадеценил, 1-гептадеценил, 2-гептадеценил, 1-октадеценил, 2-октадеценил, 1-нонадеценил, 2-нонадеценил, 1-эйкозенил и 2-эйкозенил.

В одном варианте n является одинаковым или разным и означает 1, 2, 3 или 4; предпочтительно n является одинаковым или разным и означает 1, 2 или 3; более предпочтительно n является одинаковым или разным и означает 1 или 2; наиболее предпочтительно n равно 1.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения модифицированный полиэфирамин содержит повторяющиеся звенья формулы (I), в которой

R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R¹ является H;

R² представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил;

n, одинаковый или разный, означает целое число в диапазоне от ≥ 1 до ≤ 4 .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения модифицированный полиэфирамин содержит повторяющиеся звенья формулы (I), в которой

R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R¹ представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил;

R² представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил;

n, одинаковый или разный, означает целое число в диапазоне от ≥ 1 до ≤ 3 .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения модифицированный полиэфирамин содержит повторяющиеся звенья формулы (I), в которой

R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R¹ представляет собой H или линейный C₁-C₃-алкил;

R² представляет собой H или линейный C₁-C₆-алкил;

n, одинаковый или разный, означает 1 или 2.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения модифицированный полиэфирамин содержит повторяющиеся звенья формулы (I), в которой

R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R¹ представляет собой линейный C₁-C₃-алкил;

R² представляет собой H или линейный C₁-C₆-алкил;

n, одинаковый или разный, равен 1 или 2.

Характеристика продукта.

В варианте осуществления настоящего изобретения модифицированный полиэфирамин имеет по меньшей мере одно повторяющееся звено полиэфираминполиола, которое имеет средневесовую молекулярную массу M_w в диапазоне от ≥ 150 до ≤ 500000 г/моль, предпочтительно в диапазоне от ≥ 300 до ≤ 100000 г/моль, более предпочтительно в диапазоне от ≥ 500 до ≤ 50000 г/моль, еще более предпочтительно в диапазоне от ≥ 500 до ≤ 30000 г/моль, наиболее предпочтительно в диапазоне от ≥ 500 до ≤ 10000 г/моль, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием гексафторизопропанола/0,05% калиевой соли трифторуксусной кислоты в качестве подвижной фазы с полиметилметакрилатом в качестве стандарта и рефрактометром в качестве детектора.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения модифицированный полиэфирамин имеет средневесовую молекулярную массу M_w в диапазоне от ≥ 100 до ≤ 500000 г/моль, предпочтительно в диапазоне от ≥ 100 до ≤ 300000 г/моль, более предпочтительно в диапазоне от ≥ 100 до ≤ 200000 г/моль, еще более предпочтительно в диапазоне от ≥ 100 до ≤ 200000 г/моль, наиболее предпочтительно в диапазоне от ≥ 100 до ≤ 100000 г/моль, особенно предпочтительно в диапазоне от ≥ 100 до ≤ 70000 г/моль, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием гексафторизопропанола/0,05% калиевой соли трифторуксусной кислоты в качестве подвижной фазы с полиметилметакрилатом в качестве стандарта и рефрактометром в качестве детектора.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один полиэфираминполиол имеет полидисперсность (M_w/M_n) в диапазоне от 1,1 до 10, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии. Более предпочтительно по меньшей мере один полиэфираминполиол имеет полидисперсность (M_w/M_n) в диапазоне от 1,1 до 5, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии. Наиболее предпочтительно по меньшей мере один полиэфираминполиол имеет полидисперсность (M_w/M_n), равную 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии.

Процесс синтеза.

В варианте осуществления настоящего изобретения синтез модифицированного полиэфирамина осуществляется в соответствии со следующими этапами процесса:

Синтез разветвленного полиэфираминполиола.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, перегонным мостиком, трубкой для подачи газа и внутренним термометром, загружают 1500 г триэтанолamina ("ТЭА") и 20 г 50% водного раствора H₃PO₄ и полученную смесь нагревают в атмосфере азота до 200°C. Реакционную смесь перемешивают при 200°C в течение 15,5 ч, во время которых конденсат, образовавшийся в реакции, удаляют с помощью умеренного потока N₂ в качестве отпарного газа через перегонный мостик. К концу указанного времени

реакции температуру понижают до 140°C и удаляют остаточные продукты с низкой молекулярной массой под давлением 100 мбар. Затем реакционную смесь охлаждают до температуры окружающей среды и получают разветвленный полиэфираминполиол.

Этерификация.

В стеклянном реакторе емкостью 1 л смешают 600 г олеиновой кислоты и 0,9 г 50% гипофосфористой кислоты и нагреют до 60°C. Затем загружают 276 г разветвленного полиэфираминполиола, всю смесь выдерживают под вакуумом 50 мбар и постепенно нагревают до 170°C. Во время нагревания воду из реакции этерификации перегоняют, и вакуум медленно увеличивают до 10 мбар. Весь процесс занимает 8 ч, и достигнутое конечное кислотное число составляет 3 мг КОН/г, а содержание азота - 2,348 мкВ/г.

Кватернизация.

700 г сложного эфира, полученного в предыдущей реакции, разбавляют 100 г изопропанола в стеклянном реакторе объемом 1 л и нагревают до 65°C. В этот момент медленно добавляют 197 г диметилсульфата в течение 2 ч. По завершении реакции кватернизации добавляют 284 г изопропанола, чтобы сделать продукт более жидким.

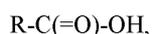
Наряду с этим существует несколько других способов синтеза разветвленного полиэфираминполиола, которые описаны в WO 2009/047269, WO 2009/060060, WO 2009/1112379, US 2011/0168064.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один полиэфираминполиол представляет собой продукт поликонденсации по меньшей мере одного три-C₂-C₄-алканоламина.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения три-C₂-C₄-алканоламин выбран из группы, включающей метилдиэтанолламин, триизопропиламин, моноэтанолламин, диэтанолламин и триэтанолламин.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения три-C₂-C₄-алканоламин представляет собой триэтанолламин.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из соединений общей формулы (II)



в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из смесей жирных кислот, сформированных из триглицеридов, полученных из природных источников, таких как талловое масло, в частности, путем гидролиза триглицеридов (жиров и масел) растительного происхождения, таких как соевое масло, кокосовое масло, пальмовое масло, пальмоядровое масло, льняное масло, подсолнечное масло, масло из рисовых отрубей, масло виноградных выжимок или жиры животного происхождения, такие как жир или масляный жир, и их фракции.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из смесей жирных кислот, которые присутствуют в полностью или частично гидрогенизированной форме.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из группы, состоящей из капроновой кислоты, каприловой кислоты, 2-этилгексановой кислоты, каприновой кислоты, лауриновой кислоты, изотридекановой кислоты, миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, олеиновой кислоты, элаидиновой кислоты, петрозелиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, элестеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, бегеновой кислоты и эруковой кислоты, а также смесей этих кислот.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения жирная кислота выбрана из группы, состоящей из капроновой кислоты, каприловой кислоты, каприновой кислоты, лауриновой кислоты, миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, олеиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, арахидиновой кислоты.

В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения жирная кислота выбрана из группы, состоящей из стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, олеиновой кислоты, линолевой кислоты и линоленовой кислоты.

В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения жирная кислота представляет собой олеиновую кислоту.

Особенно предпочтительны также жирные кислоты таллового масла (TOFA). Талловое масло может быть получено как побочный продукт из древесной массы. Талловое масло включает, например, смесь жирных кислот, состоящую из олеиновой кислоты, линолевой кислоты, конъюгированной линолевой кислоты, стеариновой кислоты и, например, других жирных кислот и/или других компонентов.

В варианте осуществления настоящего изобретения, в случае когда R¹ представляет собой линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил, кватернизация осуществляется по меньшей мере одним алкили-

рующим агентом, который выбран из группы алкилгалогенидов, диалкилсульфатов и диалкилкарбонатов.

В варианте осуществления настоящего изобретения, в случае когда R^1 представляет собой линейный или разветвленный C_1 - C_3 -алкил, кватернизация осуществляется по меньшей мере одним алкилирующим агентом, который выбран из группы, состоящей из метилхлорида, диметилсульфата, диэтилсульфата, диметилкарбоната и диэтилкарбоната.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, в случае когда R^1 представляет собой линейный или разветвленный C_1 - C_3 -алкил, кватернизация осуществляется по меньшей мере одним алкилирующим агентом, представляющим собой диметилсульфат.

Процессы флотации.

Обратная флотация.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на способ обратной флотации для обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд путем сбора примесей из несulfидных минералов и несulfидных руд в слое пены, включающий стадии:

a) измельчение несulfидной руды до желаемого гранулометрического состава с использованием известного специалистам измельчающего оборудования, такого как шаровая мельница или стержневая мельница;

b) разбавление измельченной рудной суспензии большим количеством воды для получения водной смеси;

c) доведение pH водной смеси, полученной на стадии b), до желаемого уровня для получения водной смеси с установленным pH;

d) необязательно, добавление депрессора к водной смеси;

e) добавление по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина формулы (I) к водной смеси с установленным pH;

f) перемешивание водной смеси с установленным pH, полученной на стадии e), при нагнетании воздуха для образования пены;

g) сбор примесей в слое пены;

h) извлечение несulfидных минералов из камерного продукта.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на способ обратной флотации для обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд путем сбора примесей из несulfидных минералов и несulfидных руд в слое пены, включающий стадии:

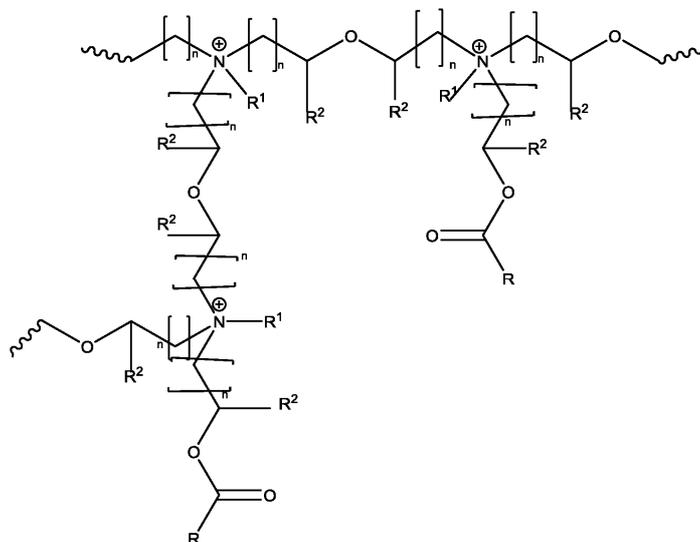
a) измельчение несulfидной руды до желаемого гранулометрического состава с использованием известного специалистам измельчающего оборудования, такого как шаровая мельница или стержневая мельница;

b) разбавление измельченной рудной суспензии большим количеством воды для получения водной смеси;

c) доведение pH водной смеси, полученной на стадии b), до желаемого уровня для получения водной смеси с установленным pH;

d) необязательно, добавление депрессора к водной смеси;

e) добавление в качестве коллектора по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина формулы (I)



в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R^1 представляет собой H или линейный или разветвленный C_1 - C_3 -алкил;

R^2 является Н и

n , одинаковый или разный, означает целое число в диапазоне от ≥ 1 до ≤ 2 ;

до водной смеси с установленным рН;

f) перемешивание водной смеси с установленным рН, полученной на стадии e), при нагнетании воздуха для образования пены;

g) сбор примесей в слое пены и

h) извлечение несulfидных минералов из камерного продукта.

Прямая флотация.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение направлено на способ прямой флотации для обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд, включающий стадии:

a) измельчение несulfидной руды до желаемого гранулометрического состава с использованием известного специалистам измельчающего оборудования, такого как шаровая мельница или стержневая мельница;

b) разбавление измельченной рудной суспензии большим количеством воды для получения водной смеси, регулирующей рН водной смеси, полученной на стадии a), до желаемого уровня для получения водной смеси с установленным рН;

c) необязательно, добавление депрессора к водной смеси;

d) добавление в качестве коллектора по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина к водной смеси с установленным рН;

e) перемешивание водной смеси с установленным рН, полученной на стадии d), при нагнетании воздуха для образования пены;

f) сбор несulfидных минералов в слое пены.

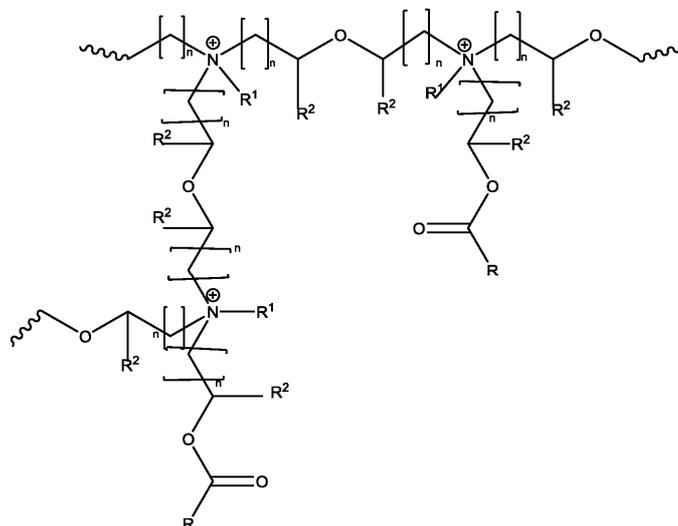
В другом варианте осуществления настоящее изобретение направлено на способ прямой флотации для обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд, включающий стадии:

a) измельчение несulfидной руды до желаемого гранулометрического состава с использованием известного специалистам измельчающего оборудования, такого как шаровая мельница или стержневая мельница;

b) разбавление измельченной рудной суспензии большим количеством воды для получения водной смеси, регулирующей рН водной смеси, полученной на стадии a), до желаемого уровня для получения водной смеси с установленным рН;

c) необязательно, добавление депрессора к водной смеси;

d) добавление в качестве коллектора по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина формулы (I)



в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R^1 представляет собой Н или линейный или разветвленный C_1 - C_3 -алкил;

R^2 является Н и

n , одинаковый или разный, означает целое число в диапазоне от ≥ 1 до ≤ 2 ;

до водной смеси с установленным рН;

e) перемешивание водной смеси с установленным рН, полученной на стадии d), при нагнетании воздуха для образования пены;

f) сбор несulfидных минералов в слое пены.

Минералы.

Вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу обратной пенной флотации

несульфидных руд, содержащих силикаты в качестве примесей, особенно фосфатных руд для извлечения апатитовых минералов, в котором описанные выше соединения или композиция используются в качестве коллектора. В контексте настоящего изобретения термин "несульфидная руда" означает руды, в которых ценный минерал не находится в форме сульфида, и включает любую руду, которая традиционно классифицируется как несульфидная, в том числе барит, каламин, кальцит, магнезит, касситерит, уголь, полевой шпат, пироклор, флюорит, стеклянный песок, графит, оксиды тяжелых металлов, железные руды, каолиновая глина, фосфат, слюда, калий, пироклор, кварц, силикаты, шеелит и тальк.

В варианте осуществления настоящего изобретения несульфидная руда выбрана из группы, состоящей из железных руд, фосфатных руд, кальцита, пироклора, кварца, каолина, слюды, полевого шпата и других силикатов.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения количество композиции коллектора находится в диапазоне от 10 г до 10 кг на 1000 кг несульфидных минералов и несульфидных руд; более предпочтительно от 10 г до 8 кг на 1000 кг несульфидных минералов и несульфидных руд; еще более предпочтительно от 50 г до 5 кг на 1000 кг несульфидных минералов и несульфидных руд; наиболее предпочтительно от 50 г до 3 кг на 1000 кг несульфидных минералов и несульфидных руд; и особенно предпочтительно от 50 г до 1 кг на 1000 кг несульфидных минералов и несульфидных руд.

Вспомогательные агенты.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ флотации, как прямой, так и обратный, включает предварительную стадию добавления одного или нескольких модификаторов, и/или одного или нескольких пенообразователей, и/или одного или нескольких депрессоров (депрессантов).

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения модификаторы выбирают из группы, состоящей из модификаторов pH, таких как серная кислота, фосфорная кислота, соляная кислота, гексафторкремниевая кислота, аммиак, гидроксид натрия, карбонат натрия.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения депрессанты/диспергаторы выбираются из группы, состоящей из силиката натрия, силиката калия, полиакрилата натрия, (ди)гидрофосфата натрия, пирофосфата натрия, метаполифосфата натрия, крахмала (прямого или желатинизированного с NaOH), других природных полисахаридов, таких как гуаровая камедь, декстрин, лигнин сульфат, природные танины, например экстракт квебрахо, сульфированные дубильные вещества, поли(этилен)оксиды и т.д.

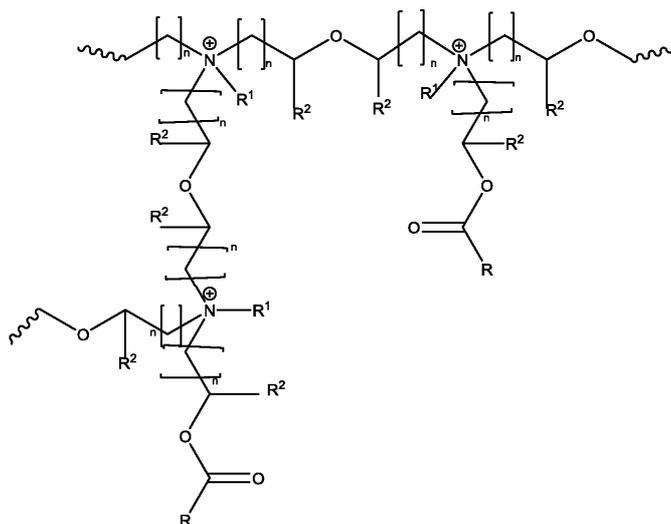
В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пенообразователи выбирают из группы, состоящей из соснового масла, алифатических спиртов, таких как МВС (метилизобутилкарбинол), полигликолей, простых полигликолевых эфиров, простых эфиров полипропиленгликоля, полиоксипарафинов, крезоловой кислоты (ксиленола), остатков дистиллятов 2-этилгексанола, 2-этилгексанола, н-бутанола, 2-метил-2-бутанола, изононилового спирта, изодецилового спирта, продуктов гидроформилирования пропена и их смесей. Более предпочтительно вспенивающий агент представляет собой МВС (метилизобутилкарбинол), полигликоли, простые полигликолевые эфиры, простые эфиры полипропиленгликоля, 2-этилгексанол, остатки дистиллята 2-этилгексанола.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения депрессанты выбирают из группы, состоящей из поли(этилен)оксида, простых эфиров поликарбоксилата, полиакрилата натрия, полисахаридов, крахмала, производных целлюлозы и дубильной кислоты.

Ниже приводится список вариантов осуществления изобретения для дополнительной иллюстрации настоящего раскрытия без намерения ограничить его перечисленными ниже конкретными вариантами осуществления изобретения.

Варианты осуществления изобретения

1. Модифицированный полиэфирамин, содержащий повторяющиеся звенья формулы (I)



формула (I),

в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R¹ представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил;

R² представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил;

n, одинаковый или разный, означает целое число в диапазоне от ≥1 до ≤4.

2. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 1, в котором R представляет собой линейный алифатический радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи, R¹ представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил, R² представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил и n, одинаковый или разный, означает 1 или 2.

3. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 1 или 2, в котором R представляет собой линейный алифатический радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и 0, 1 или 2 двойные связи, R¹ представляет собой H или линейный C₁-C₃-алкил, R² представляет собой H или линейный C₁-C₃-алкил и n, одинаковый или разный, равен 1 или 2.

4. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 1 по 3, в котором R представляет собой линейный алифатический радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и 0, 1 или 2 двойные связи и R¹ представляет собой метил, R² представляет собой H и n равно 1.

5. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 1 по 4, в котором модифицированный полиэфираминполиол имеет средневесовую молекулярную массу M_w в диапазоне от ≥1000 до ≤500000 г/моль, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии.

6. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 1 по 5, в котором по меньшей мере один модифицированный полиэфирамин, содержащий повторяющиеся звенья формулы (I), получен путем взаимодействия по меньшей мере одного полиэфираминполиола, содержащего по меньшей мере одну гидроксильную группу, по меньшей мере с одной жирной кислотой и дальнейшей модификации путем кватернизации по меньшей мере одной C₁-C₃-алкильной группой.

7. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 6, в котором по меньшей мере один полиэфираминполиол представляет собой по меньшей мере один разветвленный полиэфираминполиол.

8. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 6 или 7, в котором повторяющееся звено по меньшей мере одного полиэфираминполиола имеет средневесовую молекулярную массу M_w в диапазоне от ≥100 до ≤50000 г/моль, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии.

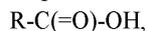
9. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 8, в котором по меньшей мере один полиэфираминполиол имеет полидисперсность (M_w/M_n) в диапазоне от 1,1 до 5, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии.

10. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 9, в котором по меньшей мере один полиэфираминполиол имеет гидроксильное число (или число OH-групп) в диапазоне от ≥100 до ≤1000 мг КОН/г.

11. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 10, в котором по меньшей мере один полиэфираминполиол представляет собой продукт поликонденсации по меньшей мере одного три-C₂-C₄-алканоламина.

12. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 11, в котором по меньшей мере один три- C_2 - C_4 -алканоламин представляет собой триэтаноламин.

13. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 12, в котором по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из соединений общей формулы (II)



в котором R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи.

14. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 13, в котором по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из группы, состоящей из смеси жирных кислот, полученных из природных масел и жиров, полностью или частично гидрогенизированных жирных кислот, очищенных жирных кислот и синтетических жирных кислот.

15. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 14, в котором по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из смесей жирных кислот, сформированных из триглицеридов, полученных из природных источников, таких как талловое масло, в частности, в результате гидролиза триглицеридов растительного происхождения (жиров и масел), таких как соевое масло, кокосовое масло, пальмовое масло, пальмоядровое масло, льняное масло, подсолнечное масло, масло из рисовых отрубей, масло из виноградных выжимок или жиры животного происхождения, такие как жир или масляный жир, и их фракции.

16. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 15, в котором по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из смесей жирных кислот, которые присутствуют в полностью или частично гидрогенизированной форме.

17. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 16, в котором по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из группы, состоящей из капроновой кислоты, каприловой кислоты, 2-этилгексановой кислоты, каприновой кислоты, лауриновой кислоты, изотридекановой кислоты, миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, олеиновой кислоты, элаидиновой кислоты, петрозелиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, элеостеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, бегеновой кислоты и эруковой кислоты.

18. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 17, в котором кватернизацию осуществляют с помощью по меньшей мере одного алкилирующего агента, выбранного из группы алкилгалогенидов, диалкилсульфатов и диалкилкарбонатов.

19. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 18, в котором по меньшей мере один алкилирующий агент выбран из группы, состоящей из метилхлорида, диметилсульфата, диэтилсульфата, диметилкарбоната и диэтилкарбоната.

20. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 19, в котором молярное отношение гидроксильных групп по меньшей мере в одном полиэфираминполиоле к карбоксильной группе по меньшей мере одной жирной кислоты находится в диапазоне от $\geq 0,7$ до $\leq 1,0$.

21. Модифицированный полиэфирамин согласно любому варианту осуществления с 6 по 20, в котором по меньшей мере один модифицированный полиэфирамин получен путем:

(a) поликонденсации по меньшей мере одного три- C_2 - C_4 -алканоламина с образованием разветвленного полиэфираминполиола;

(b) этерификации разветвленного полиэфираминполиола по меньшей мере одной жирной кислотой;

(c) кватернизации по меньшей мере одним алкилирующим агентом.

22. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 21, в котором по меньшей мере одна жирная кислота представляет собой олеиновую кислоту.

23. Модифицированный полиэфирамин согласно варианту осуществления 21, в котором по меньшей мере один алкилирующий агент представляет собой диметилсульфат.

24. Применение по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина согласно любому варианту осуществления с 1 по 23 в качестве коллектора в процессе обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд.

25. Применение согласно варианту осуществления 24, в котором несulfидные минералы и несulfидные руды выбраны из группы, состоящей из железных руд, фосфатных руд, кальцита, кварца, каолина, слюды, полевого шпата и силикатов.

26. Применение согласно варианту осуществления 24, в котором несulfидный минерал представляет собой кальцит.

27. Способ обратной флотации для обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд путем сбора примесей из несulfидных минералов и несulfидных руд в слое пены, включающий стадии:

a) измельчение несulfидной руды до желаемого гранулометрического состава с использованием известного специалистам измельчающего оборудования, такого как шаровая мельница или стержневая мельница;

b) разбавление рудной суспензии дополнительным количеством воды для получения водной смеси;

- с) доведение рН водной смеси, полученной на стадии b), до желаемого уровня для получения водной смеси с установленным рН;
- d) необязательно, добавление депрессора к водной смеси;
- e) добавление по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина по любому из пунктов 1-23 к водной смеси с установленным рН;
- f) перемешивание водной смеси с установленным рН, полученной на стадии e), при нагнетании воздуха для образования пены;
- g) сбор примесей в слое пены;
- h) извлечение несурьфидных минералов в камерный продукт.

28. Способ согласно варианту осуществления 27, в котором по меньшей мере один модифицированный полиэфирмин добавляют в количестве от ≥ 50 до ≤ 2000 г/1000 кг исходя из общей массы несурьфидных минералов или несурьфидных руд.

29. Способ согласно варианту осуществления, 27 в котором несурьфидный минерал представляет собой кальцит.

Несмотря на то, что настоящее изобретение было описано с точки зрения его конкретных вариантов осуществления, определенные модификации и эквиваленты будут очевидны специалистам в данной области техники и предназначены для включения в объем настоящего изобретения.

Примеры

Настоящее изобретение подробно проиллюстрировано следующими неограничивающими рабочими примерами. В частности, указанные ниже методы испытаний являются частью общего описания изобретения и не ограничиваются данными конкретными рабочими примерами.

Пример 1.

Синтез коллектора.

Синтез разветвленного полиэфираминполиола.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, перегонным мостиком, трубкой для подачи газа и внутренним термометром, загружают 1500 г триэтанолamina ("ТЭА") и 20 г 50% водного раствора H_3PO_2 и полученную смесь нагревают в атмосфере азота до 200°C. Реакционную смесь перемешивают при 200°C в течение 15,5 ч, во время которых конденсат, образовавшийся в реакции, удаляют с помощью умеренного потока N_2 в качестве отпарного газа через перегонный мостик. К концу времени реакции температуру снижают до 140°C и удаляют остаточные продукты с низкой молекулярной массой под давлением 100 мбар.

Реакционную смесь охлаждают до температуры окружающей среды с получением разветвленного полиэфираминполиола.

$M_n=4935$ г/моль, $M_w=8130$ г/моль.

$M_w/M_n=1,6$.

Число ОН-групп: 620 мг КОН/г.

Аминное число: 431 мг КОН/г.

Номер цвета в единицах Хазена = 363 АРНА.

Динамическая вязкость при 60°C: 431 мПа·с.

Число ОН-групп измеряют в соответствии со стандартом DIN 53240, часть 2.

M_n , M_w и M_w/M_n определяют методом гель-проникающей хроматографии с использованием гексафторизопранола/0,05%-ной калиевой соли трифторуксусной кислоты в качестве подвижной фазы с полиметилметакрилатом в качестве стандарта и рефрактометра в качестве детектора.

Этерификация.

В стеклянном реакторе емкостью 1 л смешивают 600 г олеиновой кислоты и 0,9 г 50% гипофосфористой кислоты и нагревают до 60°C. Затем загружают 276 г Lupasol EO и всю смесь выдерживают под вакуумом 50 мбар и постепенно нагревают до 170°C. Во время нагревания воду из реакции этерификации перегоняют и вакуум медленно увеличивают до 10 мбар.

Весь процесс занимает 8 ч, и достигнутое конечное кислотное число составляет 3 мг КОН/г, а содержание азота - 2348 мкВ/г.

Кватернизация.

700 г сложного эфира, полученного в предыдущей реакции, разбавляют 100 г изопропанола в стеклянном реакторе объемом 1 л и нагревают до 65°C. В этот момент медленно добавляют 197 г диметилсульфата в течение 2 ч. После завершения реакции кватернизации добавляют 284 г изопропанола, чтобы сделать продукт более жидким.

Пример 2.

Определение молекулярной массы.

Молекулярную массу определяют с помощью гель-проникающей хроматографии.

Растворитель: гексафторизопропанол (HFIP).

Приготовление образцов.

12,4 мг образца растворяют в 4 мл элюента (HFIP + 0,05 мас.% ацетата трифтораммония) в течение

ночи. Все растворы образцов фильтруют через фильтр Millipore Millex FG (0,2 мкм) перед впрыском. Запечатанные флаконы с образцами помещают в автоматический пробоотборник.

Условия эксперимента.

Используется система ВЭЖХ Agilent 1200, состоящая из изократического насоса, вакуумного дегазатора, автоматического пробоотборника и термостата для колонок. Кроме того, система Agilent содержит в качестве детекторов дифференциальный рефрактометр или детектор показателя преломления (DRI) и ультрафиолетовый детектор с изменяемой длиной волны (UVW). Сбор данных и обработка обычных данных SEC выполняется Win G. PC Unichrom 8.31, сборка 8485, PSS (Polymer Standard Services). Комбинация из четырех колонок PL Mixed Bed A (7,5×300 мм, 20 мкм) Agilent помещается последовательно. В качестве элюента используются гексафторизопропанол + 0,05 мас.% ацетата трифторамина при скорости потока 1 мл/мин. Из каждого образца отбирается и вводится 100 мкл раствора. Калибровка осуществляется с использованием стандартов ПММА с узким распределением молярной массы (Polymer Standard Services), имеющим диапазон молярных масс от $M=800$ до $M=2200000$ г/моль. Молярные массы вне этого диапазона экстраполированы.

Молекулярная масса кватернизованного полиэфирамина:

$M_w=49200$ г/моль.

Пример 3.

Процесс флотации.

Материалы.

Коллектор 1: Lupromin® FP 18 AS - полимерный катионный коллектор, поставляемый BASF и получаемый этерификацией триэтаноламина, олеиновой кислоты и адипиновой кислоты в молярном соотношении приблизительно 1:1:1, с использованием гипофосфорной кислоты и при постоянном удалении воды процесса дистилляции и последующей стадией кватернизации с использованием диметилсульфата в молярном соотношении 0,97 моль DMS на 1 моль триэтаноламина, используемого на стадии 1.

Коллектор 2: модифицированный полиэфирамин формулы (I) согласно примеру 1.

Пенообразователь: не используется.

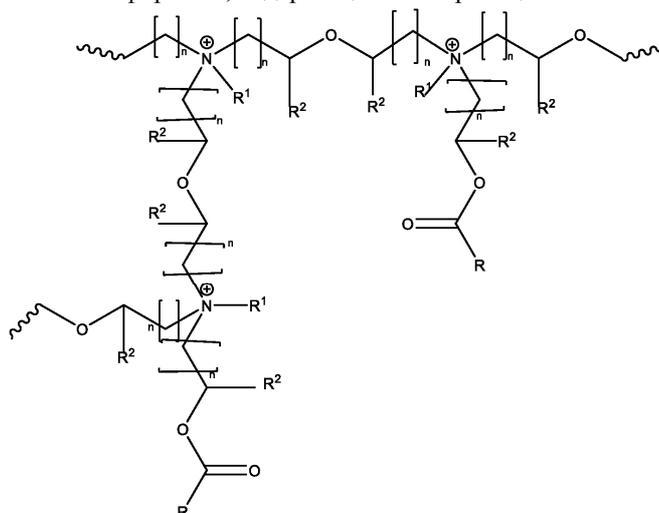
Флотационная камера: флотационная камера Denver.

Карбонатная порода с месторождений Центральной Европы, содержащая ~5% SiO_2 и незначительные цветные примеси, измельчают на 100% до <80 мкм. Суспензию с 25% твердых веществ переносят во флотационную машину Denver с камерой объемом 2,5 л, кондиционируют с помощью коллектора, добавляемого в виде 10% водного раствора (дозировка см. таблицу) в течение 1 мин, и флотируют до завершения процесса. Затем вновь добавляют половину первоначального количества коллектора и флотацию повторяют. Объединенные пенные фракции и камерные фракции обезвоживают, сушат и взвешивают, после этого анализируют кальцит, на не растворимое в кислотах содержащее и белизну (метод Таппи). Результаты приводятся в таблице.

Коллектор	Доза (г/т)	Не растворимое в кислотах содержащее	Потери $CaCO_3$ в хвостах	Белизна
Lupromin® FP 18 AS	200+100	2,96	3,2	90,31
	300+150	1,55	2,2	92,18
	400+200	0,58	8,1	93,70
Модифицированный полиэфирамин	200+100	1,71	3,9	90,59
	300+150	1,02	4,4	91,54
	400+200	0,24	5,0	93,28

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модифицированный полиэфирамин, содержащий повторяющиеся звенья формулы (I)



формула (I),

в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи;

R¹ представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил;

R² представляет собой H или линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил;

n является одинаковым или разным и означает целое число в диапазоне от ≥1 до ≤4.

2. Модифицированный полиэфирамин по п.1, в котором R представляет собой линейный алифатический радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и 0, 1 или 2 двойные связи, R¹ представляет собой H или линейный C₁-C₃-алкил, R² представляет собой H или линейный C₁-C₃-алкил и n, одинаковый или разный, равен 1 или 2.

3. Модифицированный полиэфирамин по любому из пп.1 или 2, в котором R представляет собой линейный алифатический радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и 0, 1 или 2 двойные связи, R¹ означает метил, R² означает H и n равно 1.

4. Модифицированный полиэфирамин по любому из пп.1-3, где модифицированный полиэфирамин имеет средневесовую молекулярную массу M_w в диапазоне от ≥100 до ≤500000 г/моль, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии.

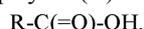
5. Модифицированный полиэфирамин по любому из пп.1-4, в котором по меньшей мере один модифицированный полиэфирамин, содержащий повторяющиеся звенья формулы (I), получен взаимодействием по меньшей мере одного полиэфираминполиола, содержащего по меньшей мере одну гидроксильную группу, по меньшей мере с одной жирной кислотой и дальнейшей модификацией посредством кватернизации по меньшей мере с одним водородом или C₁-C₃-алкильной группой.

6. Модифицированный полиэфирамин по п.5, в котором по меньшей мере один полиэфираминполиол представляет собой по меньшей мере один разветвленный полиэфираминполиол.

7. Модифицированный полиэфирамин по п.5 или 6, в котором по меньшей мере один полиэфираминполиол имеет полидисперсность (M_w/M_n) в диапазоне от 1,1 до 5, определенную с помощью гель-проникающей хроматографии.

8. Модифицированный полиэфирамин по любому из пп.5-7, в котором по меньшей мере один полиэфираминполиол представляет собой продукт поликонденсации по меньшей мере одного три-C₂-C₄-алканоламина.

9. Модифицированный полиэфирамин по любому из пп.5-8, в котором по меньшей мере одна жирная кислота выбрана из соединений общей формулы (II)



в которой R представляет собой линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 6 до 22 атомов углерода и 0, 1, 2 или 3 двойные связи.

10. Модифицированный полиэфирамин по любому из пп.5-9, в котором, в случае когда R¹ представляет собой линейный или разветвленный C₁-C₃-алкил, кватернизация осуществлена по меньшей мере одним алкилирующим агентом, выбранным из группы алкилгалогенидов, диалкилсульфатов и диалкилкарбонатов.

11. Применение модифицированного полиэфирамина по любому из пп.1-10 в качестве коллектора в процессе обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд.

12. Применение по п.11, в котором несulfидные минералы и несulfидные руды выбраны из

группы, состоящей из железных руд, фосфатных руд, кальцита, кварца, каолина, слюды, полевого шпата и силикатов.

13. Применение по п.12, в котором несulfидный минерал представляет собой кальцит.

14. Способ обратной флотации для обогащения несulfидных минералов и несulfидных руд путем сбора примесей из несulfидных минералов и несulfидных руд в слое пены, включающий стадии:

а) измельчение несulfидной руды до заданного гранулометрического состава с использованием измельчающего оборудования;

б) разбавление измельченной суспензии дополнительным количеством воды для получения водной смеси;

с) доведение рН водной смеси, полученной на стадии б), до заданного уровня для получения водной смеси с установленным рН;

е) добавление по меньшей мере одного модифицированного полиэфирамина по любому из пп.1-10 к водной смеси с установленным рН;

ф) перемешивание водной смеси с установленным рН, полученной на стадии е), при нагнетании воздуха для образования пены;

г) сбор примесей в слое пены;

h) извлечение целевых несulfидных минералов в камерный продукт.

15. Способ по п.14, в котором по меньшей мере один модифицированный полиэфирмин добавляют в количестве от ≥ 50 до ≤ 2000 г/1000 кг исходя из общей массы несulfидных минералов или несulfидных руд.

16. Способ по п.14 или 15, в котором измельчающее оборудование выбирают из шаровой мельницы или стержневой мельницы.

17. Способ по любому из пп.14-16, дополнительно включающий стадию d) добавления депрессора к водной смеси.

