

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 032176

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.04.30

(21) Номер заявки
201791041

(22) Дата подачи заявки
2015.11.18

(51) Int. Cl. *B03D 1/01* (2006.01)
B03D 1/004 (2006.01)
B03D 101/02 (2006.01)
B03D 103/10 (2006.01)

(54) КОЛЛЕКТОР ДЛЯ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ КАЛИЕВЫХ РУД

(31) 14194236.7

(32) 2014.11.21

(33) EP

(43) 2017.10.31

(86) PCT/EP2015/076935

(87) WO 2016/079167 2016.05.26

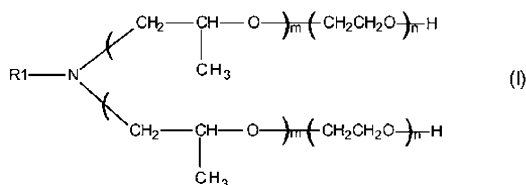
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АКЦО НОБЕЛЬ КЕМИКАЛЗ
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

(56) GB-A-1122390
DE-B-1068191
EP-A2-2444527
GB-A-2125058

(72) Изобретатель:
Густафссон Ян Олоф (SE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу флотации с целью удаления шлама из калиевых руд, в котором используется коллектор, представляющий собой пропоксированный этоксилированный жирный амин формулы (I), где R1 означает алкильную группу, состоящую из 8-24 атомов углерода, сумма всех m составляет в среднем 2-6 и сумма всех n составляет в среднем по меньшей мере 15, самое большее 100.



B1

032176

032176

B1

Область техники

Изобретение относится к способу удаления глинистого шлама из калиевых руд путем флотации по меньшей мере части указанного шлама с использованием в качестве коллектора одного или нескольких особых пропоксилированных этоксилированных первичных жирных аминов.

Уровень техники

Пенная флотация калиевой руды представляет собой обычный способ извлечения сильвина (KCl) из рудной пульпы. Примерами калиевых руд являются сильвинит, карналлит, лангбейнит и каинит.

Обычными безрудными минералами, помимо галита (NaCl), являются различные типы нерастворимых в воде мелкозернистых минералов, таких как глинистые минералы, силикатно-карбонатные минералы, ангидриты, оксиды железа и т.д., часто вместе именуемые шламом. Кремнистая пустая порода (глина) состоит из очень мелких частиц и обладает большой площадью поверхности, что негативно влияет на извлечение сильвина (KCl) из калиевой руды способом пенной флотации. Коллектор, используемый в ходе флотации, обычно адсорбируется на глине, что приводит к большому расходу коллектора и небольшому выходу по металлу. Глина затрудняет и другие процессы обогащения сильвина, такие как растворение.

Некоторые технические разработки были направлены на решение проблем, вызываемых присутствием шлама. Механические способы, такие как использование гидроциклонов, центрифуг, гидросепараторов и т.д., являются неселективными и приводят к потерям тонкодисперсных частиц сильвина. Некоторые патенты посвящены способу, в котором содержащие глину сильвинитовые руды очищают от шлама путем селективной флокуляции шлама (глины) и последующей пенной флотации шлама. В качестве флокулянтов используют главным образом полиакриламиды, некоторые соединения предложены в качестве коллекторов. Примерами коллекторов, описанных в литературе, являются оксиэтилированные первичные амины (US 3805951 и RU 2278739), смеси неионогенных и анионогенных коллекторов (US 4192737), оксиэтилированные жирные кислоты (US 1304893) и оксиэтилированный алкилфенол (RU 2237521).

В US 3805951 описан способ очистки от шлама сильвинитовых руд путем селективной флокуляции и последующей пенной флотации шлама. Этот способ включает обработку рудной пульпы акриламидным полимером с большим молекулярным весом с целью флокуляции шлама и затем катионогенным коллектором, который представляет собой, например, продукт конденсации от 1 до 10 молей этиленоксида с 1 молем первичного или вторичного алифатического амина C12-C18.

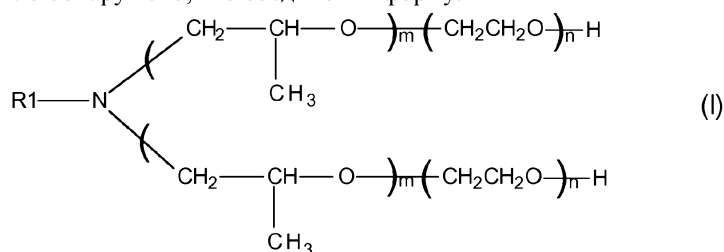
В DE 1068191 раскрывается способ флотации калиевых руд с использованием этоксилированных жирных аминов.

В RU 2278739 описан способ обогащения калиевых руд, который включает измельчение руды, удаление нерастворимых в воде глинисто-карбонатных примесей путем образования флотационной взвеси и последующей флотации хлорида калия. Соединениями, используемыми для образования флотационной взвеси, являются оксиэтилированные первичные амины с 15-50 этокси-группами на моль амина.

Однако все еще имеется потребность в более эффективных агентах для очистки от шлама калиевых руд, которые бы не оказывали негативного влияния на извлечение калия.

Описание изобретения

Неожиданно было обнаружено, что соединения формулы



где R1 означает углеводородную группу, состоящую из 8-24, предпочтительно 12-22, наиболее предпочтительно 16-22 атомов углерода, сумма всех m составляет в среднем 2-6, предпочтительно 2-5, сумма всех n составляет в среднем по меньшей мере 15, предпочтительно по меньшей мере 20, самое большее 100, предпочтительно самое большее 80, более предпочтительно самое большее 60, еще более предпочтительно самое большее 50, еще более предпочтительно самое большее 40, наиболее предпочтительно самое большее 35, являются очень эффективными коллекторами для удаления шлама из калиевых руд. Следует отметить, что соединения формулы (I) настоящего изобретения содержат две оксиалкильные цепочки, однако эти две цепочки не обязательно должны быть одинаковыми.

Кроме того, следует отметить, что поскольку эти соединения получают путем последовательного пропоксилирования жирного амина m эквивалентами пропоксилирующего реагента и этоксилирования n эквивалентами этоксилирующего реагента, оксипропильные группы находятся ближе к атому азота, чем оксиэтильные группы. Кроме того, благодаря тому, что пропоксилированные этоксилированные жирные амины могут быть получены таким способом, они не обязательно должны быть чистыми продуктами,

состоящими только из одного соединения, напротив, они также могут представлять собой композиции, содержащие различные пропоксированные этоксилированные жирные амины, которые удовлетворяют указанным выше средним величинам для m и n .

В немногих документах известного уровня техники описаны аналогичные соединения, соответствующие формуле (I). Например, в документе GB 1112390 раскрываются пропоксированные этоксилированные амины, являющиеся промежуточным соединением, вступающим в реакцию с гидроксизтансульфоновой кислотой или гидроксиропансульфоновой кислотой с целью получения таким образом содержащих функциональную группу сульфоновой кислоты поверхностно-активных соединений, которые, как утверждается, применимы для флотации руды. В EP 2444527 A2 раскрывается использование пропоксированного этоксилированного аминного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Ethopropomeer™ C18/18 в электроосаждении олова. Ни в одном из этих документов известного уровня техники не описывается или не предлагается использование пропоксированных этоксилированных аминов формулы (I) для удаления шлама из калиевых руд, не говоря уже о его преимуществах.

Таким образом, изобретение относится к способу флотации шлама из калиевых руд путем использования пропоксированных этоксилированных жирных аминов формулы (I) в качестве коллекторов. В этом способе коллекторы добавляют к рудной пульпе, подвергающейся обработке путем флотации.

Таким образом, в первом варианте своего осуществления настоящее изобретение относится к способу, в котором соединения формулы (I) используют в качестве коллекторов.

Один из предпочтительных вариантов осуществления изобретения представляет собой способ, в котором соединения формулы (I), причем R1 означает углеводородную группу, состоящую из 16-22 атомов углерода, сумма всех m составляет 2-5, сумма всех n составляет 15-50, используют в качестве коллекторов. Углеводородная группа R1 в предпочтительном варианте осуществления изобретения является алифатической группой, которая может представлять собой насыщенную алкильную или ненасыщенную алкенильную группу и линейную или разветвленную группу.

При использовании новых коллекторов возможно улучшение отделения нерастворимых в воде компонентов (шлама), а на извлечение сальвина предпочтительно не оказывается отрицательного влияния. Более предпочтительно извлечение сальвина повышается, когда используется способ настоящего изобретения, по сравнению со способом, в котором используется коллектор известного уровня техники.

Способ настоящего изобретения типично включает стадии:

a) образование пульпы измельченной калиевой руды, содержащей калиевый минерал и глинистый компонент, в водной среде, которая типично является насыщенным соевым раствором, предпочтительно соевым раствором, насыщенным растворенной калиевой рудой из реального рудного месторождения;

b) кондиционирование рудной пульпы флокулянт и коллектором формулы (I), как определено выше;

c) введение воздуха в кондиционированную рудную пульпу;

d) снятие образовавшейся пены.

Коллектор настоящего изобретения добавляют в водную суспензию, содержащую руду, в количестве, эффективном для достижения флотации шлама из руды. Эффективное количество обычно представляет собой от 5 до 500 г коллектора на 1000 кг твердой руды. Предпочтительно использовать от 15 до 50 г коллектора на 1000 кг твердой руды. Во время флотации глинистый компонент накапливается в пене, благодаря чему продукт флотационной камеры обедняется глинистым компонентом.

Флокулянты, пригодные для описанного выше способа, это такие соединения, известные специалистам в данной области, которые способны флокулировать частицы глинистого минерала в минеральной пульпе, например, помимо прочего, полиакриламиды и сополимеры акриламида с другими этиленненасыщенными мономерами, такими как акриловая кислота.

На стадии кондиционирования флокулянт предпочтительно добавляют к рудной пульпе до добавления коллектора формулы (I).

Получаемый обогащенный сальвином продукт флотационной камеры затем, как правило, дополнительно очищают на второй стадии флотации, при этом флотируют сальвин.

Таким образом, еще один вариант осуществления настоящего изобретения также относится к способу, в котором первая обработка, соответствующая изобретению, сопровождается дополнительной стадией, которая включает флотацию сальвина с использованием другого коллектора. Этот другой коллектор предпочтительно представляет собой жирный амин.

Настоящее изобретение дополнительно поясняется нижеследующими примерами со ссылкой на прилагаемый чертеж.

Краткое описание чертежа

На чертеже графически представлены результаты, полученные в примере, описанном ниже. Извлечение нерастворимых в воде компонентов (W.I.) в пенном продукте (%) представлено как функция числа звеньев пропиленоксида (PO) в коллекторах.

Примеры.

Описание эксперимента.

Процедура флотации.

Способ.

При реализации изобретения на практике калиевую руду измельчили до подходящего для флотации размера частиц и промыли в воде, насыщенной растворенной калиевой рудой из реального рудного месторождения. Затем пульпу загрузили во флотационную машину и разбавили до надлежащей концентрации. Машину включили и добавили надлежащее количество флокулирующего полимера в виде 0,1-0,5% водного раствора. В примерах использовали 20 г полиакриламида на 1000 кг руды. Затем добавили разведенный в воде коллектор, пульпу кондиционировали несколько минут. Включили подачу воздуха, образовавшуюся пену, содержащую шлам (нерастворимые в воде компоненты) сняли как флотационные хвосты.

Продукт флотационной камеры (не флотирующийся), также известный как нижний продукт, содержит концентрированную калиевую руду, готовую для дальнейшей обработки.

Образцы пенной фракции, содержащие главным образом шламовый продукт, и нижний продукт сушили и анализировали на содержание KCl и нерастворимых в воде компонентов (W.I.) в обеих фракциях. Для оценки полученных результатов рассчитывали материальный баланс, т.е. извлечение KCl и W.I. Содержание KCl и W.I. в сырье флотации (образце руды, подвергнутой флотационной обработке) рассчитывали как сумму зафиксированного содержания в пенном продукте и нижнем продукте для каждого испытания. При сравнении с общим анализом имеются некоторые различия, которые могут быть объяснены как небольшие вариации в образце руды и вариации между разными анализами. Результаты испытаний приведены в нижеследующих таблицах.

В пенном продукте величина содержания и извлечения KCl должна быть низкой, а величина содержания и извлечения W.I. должна быть высокой. Если это условие выполняется, это означает, что флотация эффективна и селективна, а потери ценного минерала KCl небольшие. Нижний продукт должен содержать W.I. лишь в малой степени. Показатель селективности (извлечение KCl/извлечение W.I.) рассчитан, чтобы проиллюстрировать селективность, эта величина должна быть низкой. Все величины процентного содержания приведены в весовых процентах.

Пример.

В данном примере шлам флотировали из калиевой руды, содержащей, в среднем, 30,5 вес.% (% вес./вес.) KCl и 5,0-5,5% вес./вес. нерастворимых в воде компонентов (W.I.). Полиакриламид (Асcoфлос А110, молекулярный вес $1,9 \times 10^6$ D) присутствовал в качестве флокулянта в количестве 20 г/1000 кг руды.

Использованные коллекторы перечислены в табл. 1.

Таблица 1

Коллекторы	
Соединение А (для сравнения)	талловый алкиламин - 30 ЕО
Соединение В	талловый алкиламин - 2 РО - 30 ЕО
Соединение С	талловый алкиламин - 4 РО - 30 ЕО
Соединение D	талловый алкиламин - 4 РО - 35 ЕО
Соединение E	талловый алкиламин - 4 РО - 40 ЕО
Соединение F	талловый алкиламин - 5,2 РО - 30 ЕО
Соединение G	талловый алкиламин - 5,2 РО - 35 ЕО
Соединение H	талловый алкиламин - 5,2 РО - 40 ЕО

Во всех испытаниях дозировка коллектора (А-Н) составляла 35 г/1000 кг руды.

Было определено содержание KCl и W.I. в пенном продукте и нижнем продукте. На основании этих величин и удельного извлечения пенного продукта и нижнего продукта рассчитывали общее содержание KCl и W.I. в образце руды, использованном для флотации (см. табл. 2В). Затем, определяя показатель селективности для пенного продукта, рассчитали величину извлечения KCl и W.I. в пенном продукте для всех флотационных испытаний. Результаты представлены в табл. 2А.

Таблица 2А

Испытание №	PO ¹⁾	EO ²⁾	Пенный продукт флотации шлама						K _{селект} ивности	Нижний продукт фл.	
			Удельн. извлече -ние, %	Содержани е, %		Извлечени е, %		Содержани е, %		W.I.	
				KCl	W.I.	KCl	W.I.				
1 Сравнение А	0	30	10,8	23,1	28,8	9,1	61,5	0,148	31,5	2,20	
2 Соединение В	2	30	11,8	24,7	27,2	9,5	62,9	0,151	31,7	2,15	
3 Соединение С	4	30	11,4	23,6	29,0	8,8	63,5	0,138	31,4	2,15	
4 Соединение D	4	35	12,8	25,5	26,8	10,7	64,9	0,165	31,1	2,10	
5 Соединение Е	4	40	12,7	25,1	26,6	10,5	64,2	0,163	31,3	2,15	
6 Соединение F	5,2	30	10,6	23,9	30,4	8,2	62,0	0,133	31,4	2,20	
7 Соединение G	5,2	35	11,8	24,4	28,2	9,5	62,5	0,151	31,3	2,25	
8 Соединение Н	5,2	40	11,2	24,1	29,2	8,9	62,1	0,144	31,0	2,25	

¹⁾ Молей РО на моль таллового алкиламина.

²⁾ Молей ЕО на моль таллового алкиламина или пропоксированного таллового алкиламина.

Таблица 2В

	Образец руды, рассчитанное содержание (%)	
	КСl	W.I.
1 (Сравнение)	30,9	5,1
2	30,9	5,1
3	30,5	5,2
4	30,4	5,3
5	30,5	5,3
6	30,6	5,2
7	30,5	5,3
8	30,2	5,2

При использовании той же дозировки извлечение W.I. было выше для эксперимента по флотации, осуществленного с пропоксированным и этоксилированным первичным (талловым алкил)амином в соответствии с изобретением, нежели с этоксилированным первичным амином (30 ЕО), который использовали в качестве примера известного уровня техники.

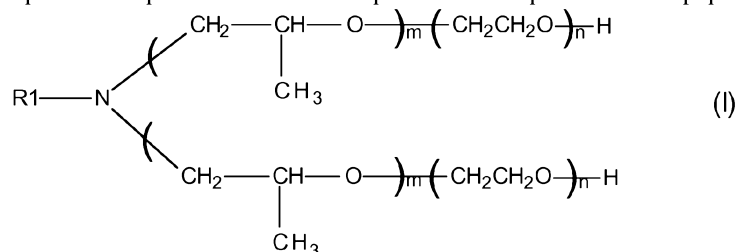
Показатель селективности указывает на то, что во всех испытаниях, и для сравнения, и примеров изобретения, селективность была подобной. Это означает, что продукт, соответствующий изобретению, более эффективен, чем вещество сравнения в процессе флотации шламового продукта из калиевой руды и не увеличивает потери КSl.

Увеличение извлечения также показано на чертеже, где полученные результаты по извлечению нерастворимых в воде компонентов (W.I.) в пенном продукте (%) нанесены на график как функция числа звеньев пропиленоксида (РО) в коллекторах.

Очевидно, что эти результаты демонстрируют улучшение по сравнению с продуктом, содержащим 0 РО и 30 молей ЕО на моль амина. Неожиданно оказалось, что введение РО в соответствии с изобретением повышает извлечение нерастворимых в воде компонентов при данной дозировке коллектора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение пропоксированного этоксилированного жирного амина формулы



где R1 означает углеводородную группу, состоящую из 8-24 атомов углерода, сумма всех m составляет в среднем 2-6 и сумма всех n составляет в среднем по меньшей мере 15 и самое большее 100, в качестве коллектора в процессе пенной флотации для удаления шлама из калиевых руд.

2. Применение по п.1, в котором R1 означает углеводородную группу, состоящую из 12-22 атомов углерода.

3. Применение по п.1 или 2, в котором сумма всех n составляет в среднем по меньшей мере 20.

4. Применение по любому из пп.1-3, в котором сумма всех m составляет в среднем 2-5.

5. Применение по любому из пп.1-4, в котором сумма всех n составляет самое большее 80.

6. Применение по любому из пп.1-5, в котором пропоксилированный этоксилированный жирный амин имеет формулу (I), в которой R1 означает углеводородную группу, состоящую из 12-22 атомов углерода, сумма всех m составляет 2-5, сумма всех n составляет 15-50.

7. Применение по п.6, в котором пропоксилированный этоксилированный жирный амин имеет формулу (I), в которой R1 и сумма всех m являются такими, как описано в п.6, и сумма всех n составляет 20-40.

8. Применение по п.7, в котором пропоксилированный этоксилированный жирный амин имеет формулу (I), в которой R1 означает углеводородную группу, состоящую из 16-22 атомов углерода.

9. Способ пенной флотации для удаления шлама из калиевых руд с использованием коллектора, имеющего формулу (I), описанную в любом из пп.1-8.

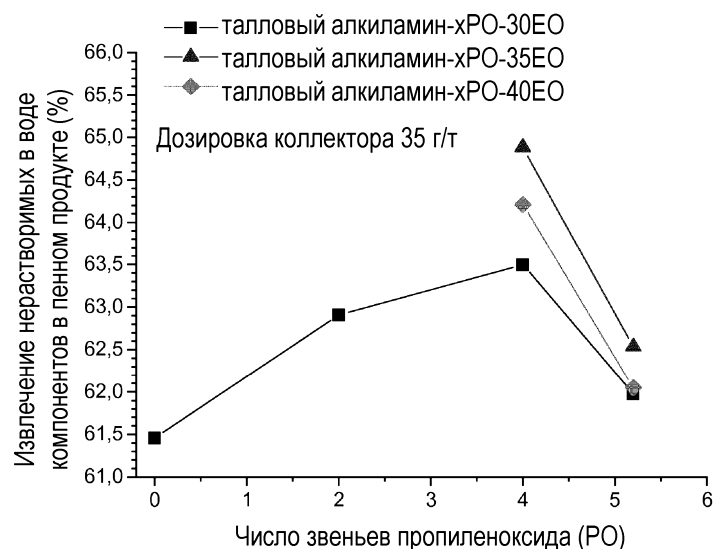
10. Способ по п.9, который включает стадии:

а) образование пульпы измельченной калиевой руды, содержащей калиевый минерал и глинистый компонент, в водной среде;

б) кондиционирование рудной пульпы флокулянтom и коллектором, имеющим формулу (I), описанную в любом из пп.1-8;

с) введение воздуха в кондиционированную рудную пульпу;

д) снятие образовавшейся пены.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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