



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107442291 A

(43)申请公布日 2017. 12. 08

(21)申请号 201710572594.7

B03D 101/02(2006.01)

(22)申请日 2014.02.12

B03D 103/08(2006.01)

(30)优先权数据

13/798,965 2013.03.13 US

(62)分案原申请数据

201480013651.2 2014.02.12

(71)申请人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 德米特里·L·库兹内佐夫

刘建军 张金明

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 蔡胜有 冷永华

(51)Int. Cl.

B03D 1/016(2006.01)

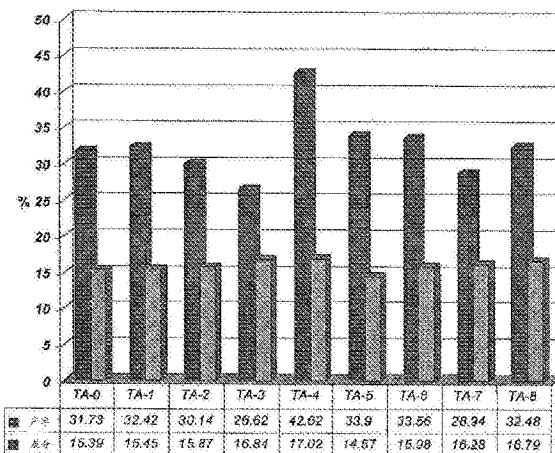
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

用于改进泡沫浮选的组合物和方法

(57)摘要

本发明提供了用于改进泡沫浮选的组合物和方法,具体地公开了一种组合物,其包含在介质中的浆料、至少一种表面活性剂,和含有至少一种不饱和羧酸物质与至少一种分子量为400至10,000道尔顿的烯烃聚合物的反应产物的组合物,其中所述至少一种不饱和羧酸物质选自一元羧酸,或其酸酐、酰卤、盐、酰胺或酯;多元羧酸,或其酸酐、酰卤、盐、酰胺或酯;或者这些中两种或更多种的共混物。



1. 一种组合物,包含在介质中的浆料、至少一种表面活性剂,和含有至少一种不饱和羧酸物质与至少一种分子量为400至10,000道尔顿的烯烃聚合物的反应产物的组合物,其中所述至少一种不饱和羧酸物质选自一元羧酸,或其酸酐、酰卤、盐、酰胺或酯;多元羧酸,或其酸酐、酰卤、盐、酰胺或酯;或者这些中两种或更多种的共混物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述不饱和羧酸物质选自月桂烯酸、肉豆蔻烯酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、中康酸、乌头酸和衣康酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸,或其任意组合。

3. 根据权利要求1或权利要求2的组合物,其中所述疏水性反应产物是选自以下的一种:马来酸化亚麻子油聚合物、热聚合亚麻子油、由妥尔油制备的低聚酸,或其任意组合。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述至少一种烯烃聚合物源自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯的任意异构体,或它们的任意组合。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其中所述至少一种烯烃聚合物是聚异丁烯基琥珀酸酐。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其中所述至少一种表面活性剂选自脂肪醇聚乙二醇醚、烷基酚聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇酯、脂肪酸酰胺聚乙二醇醚、脂肪胺聚乙二醇醚、烷氧基化甘油三酯、烷基寡聚葡萄糖苷、烯基寡聚葡萄糖苷、脂肪酸-N-烷基葡萄糖酰胺、蛋白质水解物、多元醇脂肪酸酯、糖酯、脱水山梨糖醇酯和聚山梨醇酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、醚酯、聚乙二醇脂肪酸酯;或其任意组合。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述蛋白质水解物为基于大豆的植物产品。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的组合物,还包括偶联剂。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述偶联剂选自醇;脂肪烃或芳香烃;酮;羧酸;羧酸酯;乙二醇醚;或其任意组合。

10. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述偶联剂是助溶剂。

11. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述脂肪烃或芳香烃选自链烷烃、异链烷烃和萘烯烃。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物,还包含基础液。

13. 根据权利要求12所述的组合物,其中所述基础液为柴油或煤油。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其中所述浆料包含粉碎煤。

用于改进泡沫浮选的组合物和方法

[0001] 本申请是申请日为2014年2月12日、申请号为201480013651.2、发明名称为“用于改进泡沫浮选的组合物和方法”(PCT/US2014/016003,进入国家阶段日期2015年9月10日)之申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于提高泡沫浮选选矿工艺的效率的新型方法、组合物和装置。在选矿过程中,利用化学和/或机械过程使共存于混合物(细料)中的两种或更多种材料相互分离。通常材料中的一种(精选矿(beneficiary))比其他材料(废矿)是更有价值或更期望的。

背景技术

[0003] 如例如在美国专利4,756,823、5,304,317、5,379,902、7,553,984、6,827,220、8,093,303、8,123,042和公开的美国专利申请2010/0181520 A1和2011/0198296中所描述,选矿的一种形式是泡沫浮选分离。在泡沫浮选分离中,细料与水混合形成浆料。然后对该浆料鼓泡以形成上升浮出浆料的气泡。更疏水的材料(富集矿)附着于气泡并与气泡一起上升,并且聚集在浆料上方的泡沫层中。然后使泡沫层沉积在流水槽上,富集矿在该处聚集。疏水性较低的材料(尾矿)在浆料中留下。

[0004] 浮选分离过程的两种常见的形式是直接浮选和反向浮选。在直接浮选过程中,富集矿是精选矿,而尾矿是废矿。在反向浮选过程中,废矿成分浮入富集矿中,而精选矿在浆料中留下。该浮选的目的是以尽可能高的浓度分离和回收尽可能多的一种或更多种有价值的细料成分,然后其可供用于进一步的下游处理步骤。

[0005] 泡沫浮选分离可以用于使固体与固体分离(例如矿石成分),或使液体与固体或其他液体分离(例如沥青与油砂的分离)。当用于固体时,泡沫分离还包括使固体粉碎(通过例如干磨、湿磨等的技术磨碎)。在固体被粉碎之后,其更容易分散在浆料中,并且小的固体疏水性颗粒可以更容易地附着于鼓动气泡。

[0006] 存在许多可以添加以提高泡沫浮选分离效率的添加剂。捕集剂是附着于富集矿颗粒表面并且增强其总体疏水性的添加剂。然后气泡优先附着于疏水化的富集矿,该疏水化的富集矿比其他疏水性较低或亲水性的成分更容易从浆料中移出。因此,捕集剂有效地将特定成分提出浆料,同时剩余的不被捕集剂修饰的尾矿留在浆料中。该过程还可以使用或可以改为使用化学品,所述化学品提高选定材料的亲水性以留在浆料内。捕集剂的实例包括煤油、柴油燃料、油性产品例如燃油、焦油、动物油和疏水性聚合物。其他添加剂包括起泡剂、调节剂、抑制剂(减活剂)和/或活化剂,其提高浮选步骤的选择性并且有助于从浆料中移出富集矿。

[0007] 遗憾的是,这些捕集剂中的许多都过于昂贵,或需要非常巨大的体积,使得其作为“主力”型捕集剂是不切实际的。因此清楚地,改进的用作泡沫分离浆料中的捕集剂的方法、组合物和装置存在确切的效用。在本节中描述的技术无意于承认对本文提及的任何专利、公开或其他信息是本发明的“现有技术”,除非特别地如此指明。此外,本节不应理解为意味

着已进行了检索或不存在37CFR§1.56(a)所限定的其他有关信息。

发明内容

[0008] 为了满足上文所示的长期存在但未解决的需求,本发明的至少一个实施方案涉及一种提高介质中浆料的泡沫浮选分离的性能的方法。该方法包括以下步骤:i)向浆料中添加组合物,所述组合物包含疏水性反应产物、表面活性剂、ii)任选的稀释剂和任选的偶联剂,和iii)通过对浆料鼓泡来从浆料中移出富集矿。该浆料可以包含粉碎煤。

[0009] 疏水性反应产物是以下反应的结果:作为不饱和一元和多元羧酸、其前体、酸酐、酰卤、盐、酰胺、酯或其混合物的部分与以下的至少一种的反应:天然来源的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯;合成来源的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯,包括甘油三酯油;和至少一种分子量约为400至约10,000道尔顿的聚烯烃。

[0010] 该部分可以是以下的至少一种:月桂烯酸、肉豆蔻烯酸、棕榈油酸(palmitoleic acid)、油酸、芥酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、中康酸、乌头酸、衣康酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸、其酯、酸酐、酰卤及其酯,或其共混物,及其任意组合。脂肪酸可以选自:具有直链或支化碳链的C6-C24不饱和脂肪酸、棕榈油酸(palmitoleic acid)、油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸、桐酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸,及其任意组合。

[0011] 疏水性反应产物可以是选自以下的一种:马来酸化亚麻子油聚合物、热聚合亚麻子油、由妥尔油制备的寡聚羧酸,及其任意组合。疏水性反应产物可以通过使不饱和多元羧酸、其酯、酸酐、酰卤及其酯,或其组合与烯烃聚合物反应而制得。烯烃聚合物可以是选自以下的一种:乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、戊烯、己烯和庚烯的任何异构体,及其任意组合,并且可以包括或包含聚异丁烯基琥珀酸酐。表面活性剂可以是以下之一:脂肪醇聚乙二醇醚、烷基酚聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇酯、脂肪酸酰胺聚乙二醇醚、脂肪胺聚乙二醇醚、烷氧基化甘油三酯、烷(烯)基寡聚葡萄糖苷、脂肪酸-N-烷基葡萄糖酰胺、蛋白质水解物(更特别地基于大豆的植物产品)、多元醇脂肪酸酯、糖酯、脱水山梨糖醇酯和聚山梨醇酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、醚酯、聚乙二醇脂肪酸酯;聚乙二醇脂肪酸酯,及其任意组合。

[0012] 稀释剂或偶联剂可以是选自以下的一项:助溶剂(solvatropes)、偶联剂;水和油可混溶的有机溶剂;醇;酮;羧酸;羧酸酯;脂肪烃、芳香烃、萜烯烃、链烷烃、异链烷烃和烯烃;醇和乙二醇醚;及其任意组合。

[0013] 该方法还可以包括以下步骤:iv)以形成期望的组合物与基础液的比率的方式来混合组合物与基础液,然后将其添加至浆料,v)测量富集矿移出的速率,和vi)调节比率以提高富集矿移出的速率。

[0014] 本文描述了另外的特征和优点,其将由以下具体实施方式而明显。

附图说明

[0015] 本发明的具体实施方式在下文中具体参照附图进行描述,其中:

[0016] 图1是示出本发明有效性的图。

[0017] 图2是示出本发明对产量的有效性的图。

[0018] 图3是示出本发明对回收率的有效性的图。

[0019] 图4是示出本发明对灰分%的有效性的图。

[0020] 为了本公开的目的,在附图中相同的附图标记是指相同的特征,除非另行指出。附图仅是本发明原理的示例,而无意将本发明限制于所示的特定实施方案。

具体实施方式

[0021] 提供以下定义以确定在本申请中术语如何使用,特别是如何解读权利要求书。定义的目的仅是为了方便,而无意将任何定义限制于任何特定的类别。

[0022] “捕集剂”表示选择性地附着于细料的特定成分,并且有助于特定成分附着于微气泡的物质组合物,所述微气泡由对带有细料的浆料鼓泡而产生。

[0023] “粉碎”表示磨碎、打碎、碾碎或以其他方式变成细固体颗粒。

[0024] “富集矿”表示细料的通过浮选与浆料分离并且在泡沫层内收集的部分。

[0025] “基本由...组成”表示方法和组合物可以包括另外的步骤、组分、成分等,但前提是另外的步骤、组分和/或成分不会实质上改变要求保护的方法和组合物的基本特征和颖特征。

[0026] “细料”表示包含较需要的材料(精选矿)和较不需要的材料(废矿)的混合物的物质组合物。

[0027] “起泡剂”表示增加微气泡的形成和/或保持所形成的微气泡带有疏水部分的物质组合物,所述微气泡由对浆料鼓泡而产生。

[0028] “HLB”表示乳化剂的亲水-亲脂平衡性,其为亲水性或亲脂性的程度的量度,可以由以下方程确定:

[0029] $HLB = 20 * Mh / M$

[0030] 其中Mh是分子的亲水部分的分子量,M是整个分子的分子量,给出在0至20的标度上的结果。HLB值为0对应于完全亲脂/疏水性分子,而值为20对应于完全亲水/疏脂分子。HLB值表征为:

[0031] $HLB < 10$: 脂溶性(不溶于水)

[0032] $HLB > 10$: 水溶性(不溶于脂质)

[0033] 4至8的HLB表示消泡剂

[0034] 7至11的HLB表示W/O(油包水)乳化剂

[0035] 12至16的HLB表示O/W(水包油)乳化剂

[0036] 11至14的HLB表示润湿剂

[0037] 12至15的HLB表示洗涤剂

[0038] 16至20的HLB表示增溶剂或助水溶剂。

[0039] “促进剂”表示被设计为提高捕集剂性能的成分。

[0040] “浆料”表示包含液体介质的混合物,细料(其可以是液体和/或细分固体)分散或悬浮在其内,当对浆料鼓泡时,尾矿保留在浆料中,并且至少一些富集矿附着于鼓动气泡并且升至浆料外进入浆料上方的泡沫层,液体介质可以完全是水,部分是水,或可以根本不包含任何水。

[0041] “表面活性剂”是广义的术语,其包括阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、

阳离子型表面活性剂和两性离子表面活性剂。表面活性剂的使用说明在Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 第8卷, 第900-912页和McCutcheon's Emulsifiers and Detergents中有述, 二者均通过引用并入本文。

[0042] “鼓泡”表示将气体引入液体中, 用于产生多个在液体中向上迁移的气泡的目的。

[0043] 如果在本申请中其他地方所述的上述定义或说明与在字典中通常使用的或在通过引用并入本申请的来源中所述的含义(明示或暗示)不一致, 本申请、特别是权利要求术语应理解为根据本申请的定义或说明而不是根据常见定义、字典定义或通过引用并入的定义来解释。鉴于上述内容, 如果术语仅在由字典解释时才可以理解, 如果该术语由Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第5版, (2005) (Wiley, John&Sons, Inc. 出版) 定义, 那么该定义应该以权利要求中如何定义该术语为准。

[0044] 在至少一个实施方案中, 泡沫浮选分离过程通过将发明组合物添加至浆料来增强。发明组合物包含三种成分: 1) 源自天然和合成来源的有机基质的疏水性反应产物。疏水性反应产物可以占组合物的60%至95%, 2) 一种或更多种表面活性剂。该一种或更多种表面活性剂可以占组合物的0.1%至40%。3) 一种或更多种稀释剂和/或偶联剂。稀释剂和/或偶联剂可以占组合物的5%至40%。

[0045] 在至少一个实施方案中, 适于作为成分1的疏水性反应产物可以通过使(A1) 不饱和一元和多元羧酸、其前体、其酯、其酸酐、酰卤及其酯、盐、酰胺、酯或其共混物与以下中的至少一种反应来制备:

[0046] (A2) 天然或合成来源的不饱和脂肪酸及其酯, 包括甘油三酯油, 和/或(A3) 分子量为约400至约10,000道尔顿的聚烯烃。

[0047] 在至少一个实施方案中, 不饱和羧酸(A1) 的每个分子包含至少一个可置换的氢原子。优选的是例如月桂烯酸、肉豆蔻烯酸、棕榈油酸、油酸和芥酸的不饱和一元羧酸。合适的多元羧酸是马来酸、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、中康酸、乌头酸和衣康酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸、其前体、其酯、酸酐、酰卤及其酯, 或其共混物。

[0048] 脂肪酸(A2) 可以包括具有直链或支化碳链的C6-C24不饱和脂肪酸。特别优选的是棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸、桐酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸等。可以使用上文列出的不饱和一元酸的任何组合。在本材料的合成中, 脂肪酸还可以作为其与C1-C4醇的酯使用, 包括但不限于甲基酯或乙基酯。此外, 脂肪酸的天然酯可以用作反应物A2, 其包括植物或动物来源的粗制甘油三酯油或加工过的甘油三酯油, 例如大豆油、亚麻子油、蓖麻油、脱水蓖麻油、玉米油、红花油、向日葵油、芥花油、鱼油、猪油、牛油、奥气油、桐油、妥尔油、或其组合。脂肪酸和油的实用性与脂肪酸链的双键密度直接相关。

[0049] 在至少一个实施方案中, 疏水性化合物通过马来酸酐与不饱和脂肪酸或其酯(包括植物和动物来源的甘油三酯油) 的反应产生。本领域技术人员公知, 这种马来酸化反应在热和/或压力的存在下形成缩合产物。根据反应的酸酐的量, 马来酸化反应可以以若干步骤进行。第一摩尔酸酐的加成可以通过“烯”反应进行, 其可以导致将琥珀酸酐基团添加至脂肪链的烯丙基官能团。对于在脂肪链中具有多于一个双键的油(和脂肪酸), 例如亚麻子油或大豆油, 可以在第一步之后将脂肪链的双键重排成共轭体系并且第二摩尔的酸酐通过狄尔斯-阿尔德反应加成。此外, 升高的温度还可以导致在甘油三酯油(特别是富含多不饱和碳链的天然油例如亚麻子油、桐油和鱼油) 的脂肪酸链之间的直接分子间“烯”反应和狄尔

斯-阿尔德反应。这样的“烯”反应和狄尔斯-阿尔德反应还可以交联不饱和脂肪酸的片段，形成饱和的或不饱和的五原子环或六原子环，这提高了本发明材料的促进剂性能。烯反应和由其产生的材料的实例在美国专利3,819,660、3,219,666、3,172,892、3,272,746、和8,242,287中有述。

[0050] 在制备本发明的疏水性产物时，反应条件还可以设置为诱发在单不饱和一元羧酸与多不饱和一元羧酸（例如在妥尔油-木浆制造的Kraft工艺的副产物一中的那些）之间的直接分子间和分子内“烯”反应。这些烯反应可以交联不饱和脂肪酸片段以形成有用的二聚、三聚和其他寡聚物质，或在多不饱和脂肪酸片段的情况下一包含饱和的或不饱和的五原子环或六原子环的寡聚和多聚物质，发现其会改善本发明材料对浮选的效果。

[0051] “烯”反应和狄尔斯-阿尔德反应的产物可以被进一步交联以产生用于本发明的更高分子量的物质。这种交联可以通过羧基官能团与多元醇的酯化反应来实现。为了这个目的，本领域技术人员可以使用单-、双-和三-甘油、季戊四醇、山梨糖醇、聚乙烯醇、 α -甲基-0-葡萄糖苷和聚烯丙基醇。有用的多元醇可以是由选自但不限于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧戊烷和环氧己烷，及其任意组合的至少一个单元衍生的双官能二醇或聚(亚烷基)二醇。

[0052] 由上述方法制备的材料的实例是来自Cargill Inc.的Falkwood 51YZ马来酸化亚麻子油聚合物，合适材料的另一实例是同样来自Cargill Inc.的VOM 25和VOS 70热聚合亚麻子油。合适材料的其他实例是由可得自Arizona Chemical的妥尔油制备的Unidyme和Century低聚酸。

[0053] 本发明的成品疏水材料可以包含约50%至90%的平均分子量为500至10,000道尔顿的物质，和约10%至50%的分子量在10,000至100,000道尔顿的物质，分子量通过凝胶渗透色谱法测定。

[0054] 在至少一个实施方案中，疏水性材料可以通过使不饱和多元羧酸A1与烯烃聚合物(A3)反应来产生。

[0055] 合适的烯烃聚合物可以通过包含至多7个碳原子的烯烃的聚合反应制备。可以使用由单烯烃和二烯烃两者衍生的聚合物。合适的单烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯和戊烯、己烯和庚烯（包括所有异构体）。二烯烃可以是共轭的或非共轭的；合适的共轭二烯烃包括丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯和1,3-己二烯，合适的非共轭二烯烃包括1,4-戊二烯、1,4-己二烯和1,5-己二烯，及其任意组合。

[0056] 合适的聚合物是由单烯烃，特别为单-1-烯烃，更特别为C2-6单-1-烯烃例如乙烯、丙烯和丁烯，及其任意组合衍生的那些。均聚物和互聚物是合适的，并且互聚物可以是普通链互聚物或接枝互聚物。优选的聚合物是由尺寸相差至多约2个碳原子的单体的混合物衍生的均聚物和互聚物，例如乙烯-丙烯互聚物和聚丁烯，其在下文更完整地描述。

[0057] 合适的烯烃聚合物可以包含比例较小的脂环族或芳族碳原子，其可以源自单体例如环戊烯、环己烯、亚甲基环戊烯、亚甲基环己烯、1,3-环己二烯、降冰片烯、降冰片二烯、环戊二烯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯，及其任意组合。

[0058] 烯烃聚合物可以包含约30至300、优选约50至250个碳原子。通过凝胶渗透色谱法测定的聚合物的数均分子量通常为约420至10,000，特别是约700至5,000，更特别为约750至3,000。

[0059] 一类特别优选的烯烃聚合物包含聚丁烯,其通过1-丁烯、2-丁烯和异丁烯中一种或更多种的聚合反应制备。特别期望的是包含很大比例的由异丁烯衍生的单元的聚丁烯。聚丁烯可以包含少量的丁二烯,其可以或不可以被引入聚合物中。通常异丁烯单元占聚合物中单元的80%,优选至少90%。这些聚丁烯可容易地得自市售材料。

[0060] 在至少一个实施方案中,使用烯烃聚合物(A3)产生的材料是聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA),其在例如通过引用并入本文的美国专利第3445386、3912764、4110349和5041622号中有述。这种例如源自分子量为1000和1300的聚丁烯的材料可购自Chevron Oronite Company, TX,其商品名分别为OL0A 15500和OL0A 15667。合适的PIBSA材料还可以购自Lubrizol Corporation, OH,其商品名为Addconate H、Addconate S、Lubrizol 5620等,及其任意组合。

[0061] 合适作为成分2的表面活性剂可以是离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、或离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂的混合物,及其任意组合。

[0062] 在本发明的组合物中的表面活化剂通常以约0.1重量%至40重量%,优选约0.5重量%至约20重量%,更优选约1重量%至约20重量%的量使用。

[0063] 优选的表面活性剂是可以单独存在或与离子型表面活性剂混合存在的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的典型实例是脂肪醇聚乙二醇醚、烷基酚聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇酯、脂肪酸酰胺聚乙二醇醚、脂肪胺聚乙二醇醚、烷氧基化甘油三酯、烷(烯)基寡聚葡萄糖苷、脂肪酸-N-烷基葡萄糖酰胺、蛋白质水解物(更特别地基于大豆的植物产品)、多元醇脂肪酸酯、糖酯、脱水山梨糖醇酯和聚山梨醇酯,及其任意组合。

[0064] 非离子型表面活性剂包括通过环氧乙烷的加聚反应制备的环氧乙烷缩合表面活性剂,包括醚例如聚氧乙烷烷基醚和聚氧乙烷烷基苯基醚;醚酯例如聚乙二醇脂肪酸酯;和酯例如聚乙二醇脂肪酸酯,及其任意组合;特别地,POE(10)单月桂酸酯,POE(10、25、40、45或55)单硬脂酸酯、POE(21或25)月桂基醚、POE(15、20、23、25、30或40)十六烷基醚、POE(20)硬脂基醚、POE(2、3、5、7、10、15、18或20)壬基苯基醚,其中POE表示聚氧乙烷,括号内的数字是所添加的环氧乙烷的摩尔数。

[0065] 最优选的非离子型表面活性剂是购自Nalco company, IL, USA的聚乙二醇脂肪酸酯、购自Uniqema, NJ, USA的Tween和SPAN脱水山梨糖醇脂肪酸酯、购自Dow Chemical Company, MI, USA的Tergitol伯醇和仲醇乙氧基化物。

[0066] 在至少一个实施方案中,离子型表面活性剂的特征在于亲脂性的、优选包含8至18个碳原子的直链烷基或亚烷基,和优选附接于其末端的在水中离解的离子基团。阴离子基团可以是例如硫酸根、磺酸根、磷酸根或羧酸根基团,及其任意组合。

[0067] 离子型表面活性剂优选阴离子型表面活性剂。阴离子型表面活性剂的典型实例有烷基苯磺酸盐、烷烃磺酸盐、烯烃磺酸盐、烷基醚磺酸盐、甘油醚磺酸盐、 α -甲基酯磺酸盐、磺基脂肪酸、烷基硫酸盐、单甘油酯(醚)硫酸盐、脂肪酸酰胺(醚)硫酸盐、单烷基磺基琥珀酸酯和二烷基磺基琥珀酸酯、单烷基磺基琥珀酰胺酸盐和二烷基磺基琥珀酰胺酸盐、磺基甘油三酯、酰胺皂、醚羧酸及其盐、脂肪酸羟乙基磺酸盐、脂肪酸肌氨酸盐、脂肪酸牛磺酸盐、酰基乳酸盐、酰基酒石酸盐、酰基谷氨酸盐、酰基天冬氨酸盐、烷基寡聚葡萄糖苷硫酸盐、蛋白质脂肪酸缩合物(更特别地基于小麦的植物产品)和烷基(醚)磷酸盐,及其任意组合。如果阴离子型表面活性剂包含聚乙二醇醚链,其可以具有常规的同系物分布,但是其优选具有

窄的同系物分布。优选的阴离子型表面活性剂是烷基硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐、烷烃磺酸盐和/或醚羧酸,脂肪醇醚硫酸盐是特别优选的。

[0068] 成分3可以选自助溶剂或偶联剂,例如水和油可混溶的有机溶剂例如醇、酮、羧酸或羧酸酯,及其任意组合。在制剂被添加至浆料时,成分3的存在有助于乳液形成,其还降低了组合物的凝固点。

[0069] 成分3可以选自脂肪烃、芳香烃、萜烯烃、链烷烃、异链烷烃和烯烃;醇和乙二醇醚,及其任意组合。

[0070] 公知许多燃煤厂充当处理来自不同矿和库的煤的“收费”(toll)浮选操作者。煤的可浮性的天然差异迫使浮选操作者每次当煤源改变时调节试剂的消耗。在常见的情况下,操作者降低或提高柴油或煤油捕集剂流至其室的流量。有时,甚至柴油或煤油捕集剂流速的最高可能的增加都无法使特定煤产生可接受的浮选产率和回收率。在至少一个实施方案中,组合物与烃基础液(例如但不限于柴油或煤油)直接在现场混合。在至少一个实施方案中,进料装置被构造和布置为根据特定煤进料的消耗需求来调节混合比。

[0071] 实施例

[0072] 前文可以参照以下实施例更好地理解,其出于说明的目的而给出,而无意限制本发明的范围。

[0073] 多种用于添加至浮选分离的组合物的制剂如表1中所列而制备。来自印度矿的粉碎煤矿在所列样品之一被添加至浆料的情况下经历浮选分离。该制剂以每吨煤270克的比率添加。浮选时间为2.5分钟。测量了富集矿的收率和由富集矿的燃烧产生的灰分两者。非浮选分离矿的燃烧导致材料的约31%成为灰分,所以浮选材料具有灰分含量低于31%的程度是浮选分离有效性的量度。图1、2、3和4示出这些制剂的有效性。

[0074] 表1

[0075]

样品名称	% #2 柴油	% Escald	% 亚麻子油	% 马来酸化亚麻子油	% C20ASA	% PIBSA Addconate S	% PIBSA Addconate H	% PIBSA Lubrizol 5625	% 磷酸酯
TA-0	100	-	-	-	-	-	-	-	-
TA-1	-	70	30	-	-	-	-	-	-
TA-2	-	70	-	30	-	-	-	-	-
TA-3	-	70	-	-	30	-	-	-	-
TA-4	-	70	-	-	-	-	-	30	-
TA-5	-	70	20	-	-	-	-	-	10
TA-6	-	70	-	20	-	-	-	-	10
TA-7	-	70	-	-	20	-	-	-	10
TA-8	-	70	-	-	-	-	-	20	10
TA-9	70	-	-	-	-	30	-	-	-
TA-10	70	-	-	-	-	-	30	-	-
TA-11	70	-	-	-	-	-	-	30	-

[0076] 在另一实例中,用于添加至浮选分离的组合物的两种制剂如表2中所列而制备。

[0077]

样品名称	% #2 柴油	% 马来酸化亚麻子油	% 大豆脂肪酸甲基酯	% 直馏中间馏分	% 丁醇终馏	产率 %	灰分 %	回收率 %
TA-0	100	-	-	-	-	40.6	9.3	63.6
TA-67	-	15	80	-	5	45.0	11.1	68.4
TA-68	-	15	40	40	5	45.6	11.2	68.9

[0078] 来自北美矿的粉碎煤在所列样品之一被添加至浆料的情况下经历浮选分离。该制剂以每吨煤200克的比率添加。浮选时间为45秒。测量了富集矿的收率和由富集矿的燃烧产生的灰分两者。使用柴油#2浮选的浮选富集矿的回收率为63.6%，当使用本发明的产品时其上升至68.4%和68.9%。

[0079] 实施例的结果表明，发明组合物在促进煤浮选方面至少与柴油一样有效，在一些情况下更好。该结果还表明柴油可以用一种或更多种成分稀释，而不损失有效性。这表示用户可以基于例如对具有特定性质的特定矿石样品的性能、成本和/或可得性的条件来调节柴油或其他材料的比率。结果中的低灰分含量表明制剂不仅引起浆料的显著质量的浮选分离，而且该分离恰当地选择了浆料中的煤而不是非可燃性材料。

[0080] 尽管本发明可以体现为许多不同的形式，但本文详细描述了本发明的特定优选实施方案。本公开是本发明的原理的示例，并且无意将本发明限制于所述的特定实施方案。本文提及的所有专利、专利申请、科学论文和任何其他参考材料通过引用全文并入。此外，本发明涵盖本文所述和/或并入本文的各种实施方案中的一些或全部的任何可能组合。此外，本发明涵盖还特别排除了本文所述和/或并入本文的各种实施方案中任何一个或一些的任何可能组合。

[0081] 上述公开旨在说明而非穷举。本说明将对本领域普通技术人员建议很多改变和替代方案。所有这些替代方案和修改旨在被包括于权利要求的范围内，其中术语“包含”表示“包括但不限于”。熟悉本领域的人员可以了解本文所述的特定实施方案的其他等效方案，这些等效方案也旨在被涵盖于权利要求中。

[0082] 本文所公开的所有范围和参数应理解为包括其中所包含的任何和所有子范围，和在端点之间的每个数字。例如，指定范围“1至10”应当被认为包括介于（且包含）最小值1和最大值10之间的任何和所有子范围；即，以最小值1或更大开始（例如1至6.1）并以最大值10或更小结束（例如2.3至9.4、3至8、4至7）的所有子范围，最后是包含在该范围内的各个数字1、2、3、4、5、6、7、8、9和10。除非另行指出，本文中所有百分比、比率和比例按重量计。

[0083] 本发明的优选和替代实施方案的说明到此结束。本领域技术人员可以了解本文所述的特定实施方案的其他等效方案，这些等效方案旨在涵盖于所附的权利要求中。

[0084] 以下内容对应于母案申请中的原始权利要求书，现作为说明书的一部分并入此处：

[0085] 1. 一种提高介质中浆料的泡沫浮选分离性能的方法，所述方法包括以下步骤：

[0086] 向所述浆料中添加组合物，所述组合物包含疏水性反应产物、表面活性剂和任选的稀释剂以及任选的偶联剂，以及

[0087] 通过向所述浆料鼓泡来从所述浆料移出富集矿。

- [0088] 2. 根据项1所述的方法,其中所述疏水性反应产物是以下反应的结果:
- [0089] 作为不饱和一元羧酸和多元羧酸、其前体、酸酐、酰卤、盐、酰胺、酯、或其共混物的部分与以下的至少一者的反应:天然来源的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯;合成来源的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯,包括甘油三酯油;和至少一种分子量为约400至约10,000道尔顿的聚烯烃。
- [0090] 3. 根据项2所述的方法,其中所述不饱和酸部分是以下的至少一种:月桂烯酸、肉豆蔻烯酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、中康酸、乌头酸和衣康酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸、它们的酯、酸酐、酰卤及其酯,或其混合物,及其任意组合。
- [0091] 4. 根据项2所述的方法,其中所述脂肪酸选自:具有直链或支化碳链的C₆-C₂₄不饱和脂肪酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸、桐酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸,及其任意组合。
- [0092] 5. 根据项1所述的方法,其中所述疏水性反应产物是选自以下的一种:马来酸化亚麻子油聚合物、热聚合亚麻子油、由妥尔油制备的低聚酸,及其任意组合。
- [0093] 6. 根据项1所述的方法,其中所述疏水性反应产物通过使不饱和多元羧酸、它们的酯、酸酐、酰卤及其酯,或其组合与烯烃聚合物反应而制得。
- [0094] 7. 根据项6所述的方法,其中所述烯烃聚合物是选自以下的一种:乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、戊烯、己烯和庚烯的任意异构体,及它们的任意组合。
- [0095] 8. 根据项6所述的方法,其中所述烯烃聚合物是聚异丁烯基琥珀酸酐。
- [0096] 9. 根据项1所述的方法,其中所述表面活性剂是选自以下的一种:脂肪醇聚乙二醇醚、烷基酚聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇酯、脂肪酸酰胺聚乙二醇醚、脂肪胺聚乙二醇醚、烷氧基化甘油三酯、烷(烯)基寡聚葡萄糖苷、脂肪酸-N-烷基葡萄糖酰胺、蛋白质水解物(更特别地基于大豆的植物产品)、多元醇脂肪酸酯、糖酯、脱水山梨糖醇酯和聚山梨醇酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、醚酯、聚乙二醇脂肪酸酯;聚乙二醇脂肪酸酯,及其任意组合。
- [0097] 10. 根据项1所述的方法,其中所述稀释剂或偶联剂是选自以下的一项:助溶剂;偶联剂;水和油可混溶的有机溶剂;醇;酮;羧酸;羧酸酯;脂肪烃、芳香烃、萜烯烃、链烷烃、异链烷烃和烯烃;醇和乙二醇醚;及其任意组合。
- [0098] 11. 根据项1所述的方法,还包括以下步骤:
- [0099] 以形成期望的组合物与基础液的比率的方式混合所述组合物与基础液,然后将其添加至浆料,
- [0100] 测量所述富集矿移出的速率,以及
- [0101] 调节所述比率以增加所述富集矿移出的速率。
- [0102] 12. 根据项1所述的方法,其中所述浆料包含粉碎煤。



图1

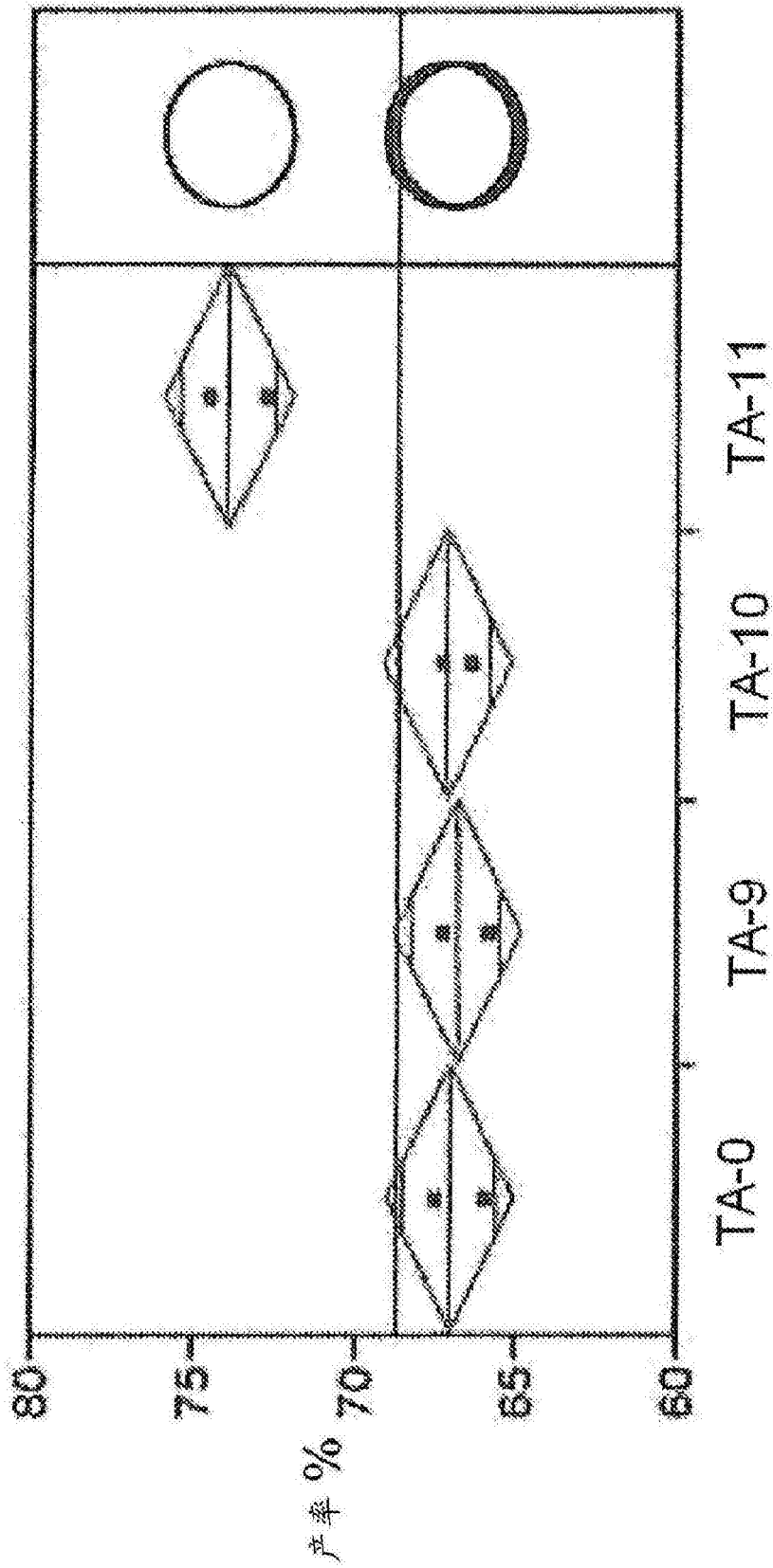


图2

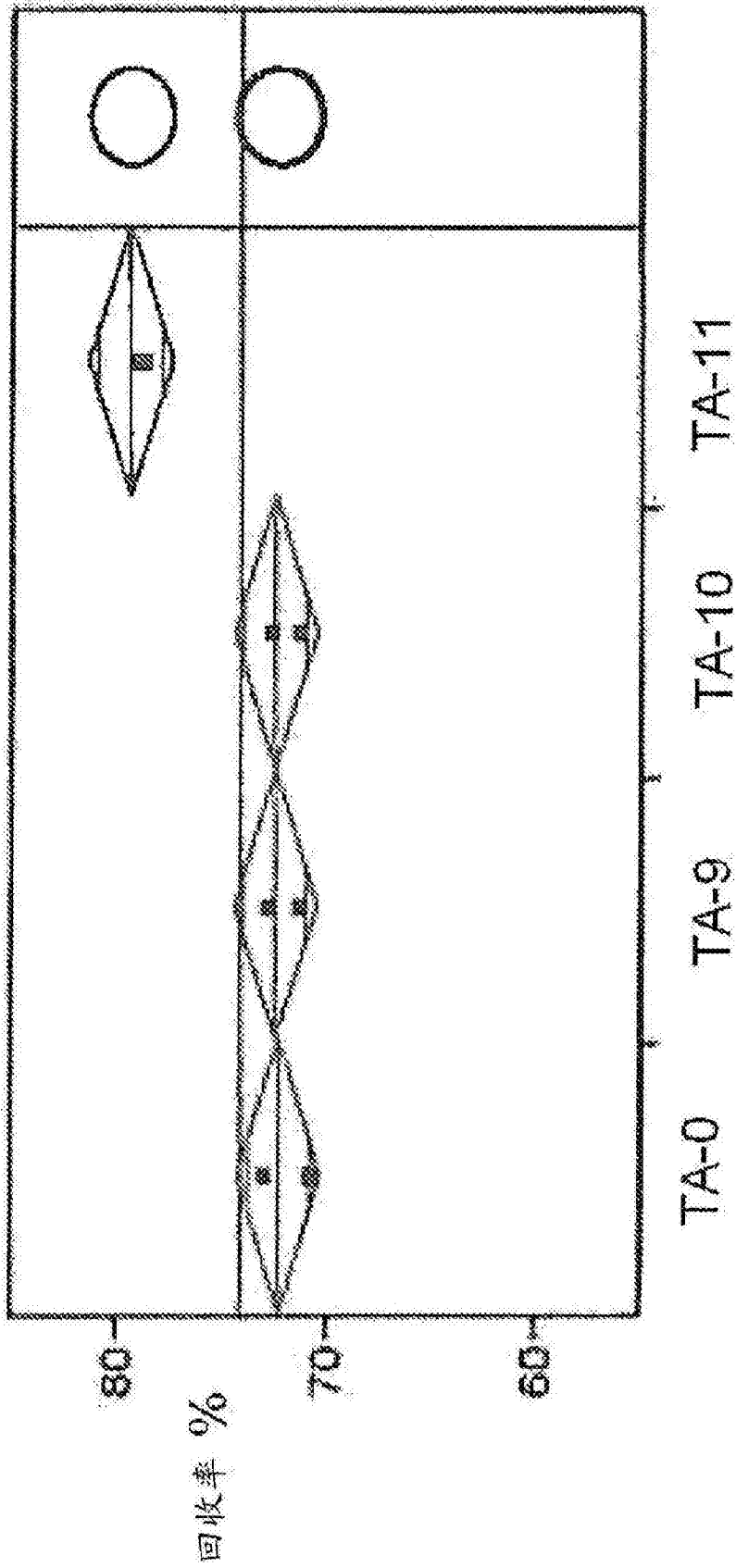


图3

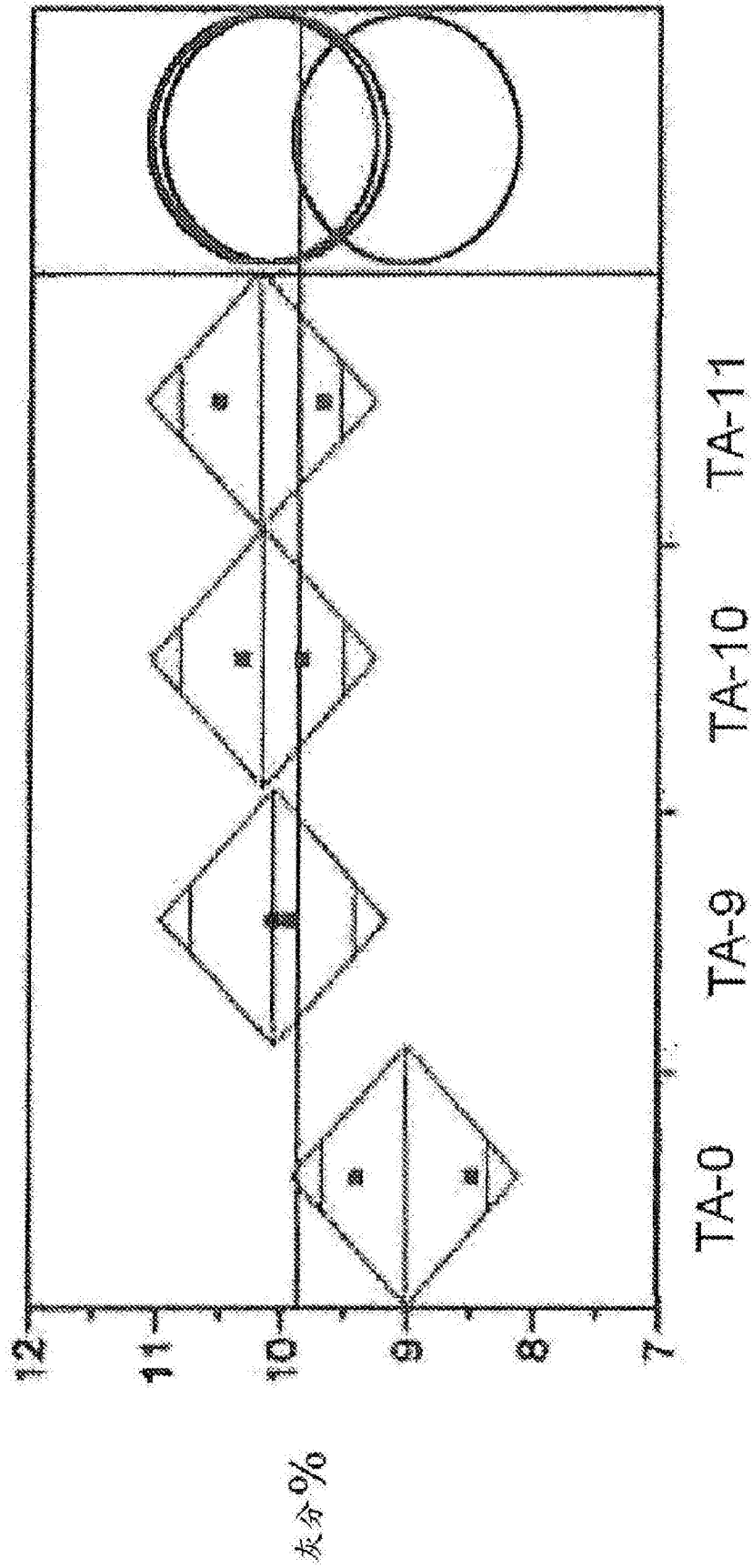


图4