



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0032771

(51)⁷ B03D 1/00

(13) B

(21) 1-2017-00869

(22) 15/09/2015

(86) PCT/EP2015/071003 15/09/2015

(87) WO 2016/041916 24/03/2016

(30) 14185418.2 18/09/2014 EP

(45) 25/08/2022 413

(43) 25/09/2017 354A

(73) Akzo Nobel Chemicals International B.V. (NL)

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) SMOLKO-SCHVARZMAYR, Natalija (LT); KLINGBERG, Anders (SE);

HENRIKSSON, Elisabeth (SE); NORDBERG, Henrik (SE).

(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)

(54) QUY TRÌNH TUYỂN NỔI VÀ CHẾ PHẨM TUYỂN NỔI SỬ DỤNG RƯỢU
MẠCH NHÁNH VÀ ALKOXYLAT CỦA CHÚNG LÀM CHẤT TUYỂN PHỤ

(57) Sáng chế đề cập đến việc sử dụng hợp chất trên cơ sở rượu béo phân nhánh được chọn từ nhóm bao gồm các rượu béo có 12 đến 16 nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và các alkoxylat của chúng với độ etoxyl hóa tối đa là 3, làm chất tuyển phụ để tuyển nổi bột quặng không sulfua, kết hợp với chất tuyển chính được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất hoạt động bề mặt lưỡng tính và anion.

Lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế liên quan đến việc sử dụng rượu mạch nhánh và/hoặc alkoxyrat của chúng làm chất tuyển phụ dùng cho tuyển nổi quặng không chứa lưu huỳnh, đặc biệt là quặng phosphat, kết hợp với chất tuyển chính là hợp chất hoạt động bề mặt anion hoặc lưỡng tính.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đá phosphat chứa các khoáng chất canxi phosphat phần lớn dưới dạng apatit, thường là cùng với các chất khoáng khác, ví dụ như khoáng silicat và khoáng cacbonat, như canxit. Apatit là tên chung của nhóm các chất khoáng canxi phosphat còn chứa các nguyên tố hoặc gốc khác, chẳng hạn như fluoapatit, cloapatit, hydroxylapatit, floapatit giàu cacbonat và hydroxyapatit giàu cacbonat.

Việc tách các chất khoáng phosphat có giá trị ra khỏi bùn quặng bằng quá trình tuyển nổi đã được biết rõ, trong đó các khoáng chất phosphat được làm giàu trong dòng tuyển nổi.

Quá trình tuyển nổi đạt hiệu quả cao là do kết hợp, một mặt là tách biệt tốt khoáng chất đáng giá ra khỏi bùn quặng bằng cách sử dụng chất tuyển chọn lọc và, mặt khác, đặc trưng của bột. Đặc trưng của bột bao gồm chiều cao và độ bền của bột. Điều quan trọng trong quá trình tuyển nổi là bột tan càng sớm càng tốt sau khi ngừng cung cấp không khí, vì điều này liên quan trực tiếp đến hiệu quả tuyển nổi. Bột quá bền sẽ gây ra vấn đề cuốn theo hạt và vấn đề bơm sản phẩm bột. Cuốn theo, đặc biệt là ở qui mô lớn, sẽ dẫn đến giảm tính chọn lọc (mức độ phân loại và thu hồi). Các vấn đề bơm sản phẩm bột sẽ khiến quy trình tuyển nổi không thể thực hiện được về mặt kỹ thuật.

Hiệu quả của chất tuyển có thể được cải thiện bằng cách sử dụng các tổ hợp chất tuyển gồm chất tuyển thứ nhất (chính) và chất tuyển thứ hai (phụ). Trong tài liệu này, thuật ngữ “chế phẩm chất tuyển” được dùng để chỉ các chế phẩm chứa cả chất tuyển thứ nhất lẫn chất tuyển thứ hai.

Trong nhiều thập kỷ, các chất tuyển phụ đã được sử dụng cùng với các chất tuyển ion chính trong tuyển nổi khoáng dạng muối để cải thiện hiệu quả của chất tuyển chính. Nonylphenol etoxylat là chất hoạt động bề mặt không ion được sử dụng phổ biến nhất với vai trò chất tuyển phụ (co-collector) kết hợp với các chất tuyển chính dạng sarcosin trong tuyển nổi apatit từ quặng chứa canxit.

SE 409291 đề cập đến phương pháp tuyển nổi bột khoáng chất chứa canxi phosphat, trong đó sử dụng hợp chất hoạt động bề mặt lưỡng tính làm chất tuyển chính. Khả năng tuyển nổi của chất tuyển chính có thể được tăng thêm bởi sự hiện diện của chất tuyển phụ, là chất được mô tả là hợp chất phân cực, không tan trong nước, kỵ nước có ái lực với các hạt khoáng chất đã được phủ chất tuyển chính. Ví dụ về các thành phần phân cực là xà phòng không tan trong nước, như xà phòng canxi, sản phẩm cộng alkylen oxit hoạt động bề mặt không tan trong nước, hợp chất phosphat hữu cơ, như tributyl phosphat, và este của axit cacbonic, như tributyl este của axit nitrilotriaxetic. Trong các ví dụ có thể chấp nhận được, nonylphenol đã được cho phản ứng với hai mol etylen oxit được dùng làm chất tuyển phụ.

Chất tuyển phụ được đề cập trong SE 209291 còn được xem là lựa chọn tốt khi xử lý quặng, vì nó tạo điều kiện đạt tỉ lệ thu hồi quặng loại P_2O_5 xuất sắc trên 30%. Tuy nhiên, do quan ngại về môi trường, việc khẩn trương tìm kiếm chất thay thế nonylphenol etoxylat đã và đang kéo dài.

EP 0270933 A2 đề xuất hỗn hợp được dùng là chất tuyển nổi quặng không sulfua chứa alkyl hoặc alkenyl polyetylen glycol ete với đầu cuối được chắn với nhóm kỵ nước và chất hoạt động bề mặt anion. Alkyl hoặc alkenyl polyetylen glycol ete với đầu cuối được chắn trong các phương án dựa trên rượu béo, tốt hơn là rượu béo C12 đến C18. Trong Ví dụ so sánh trong EP 0270933, rượu béo với đầu cuối không bị chắn được sử dụng cùng với chất hoạt động bề mặt anion. Trong EP 0270933 không đề cập việc sử dụng rượu béo có mức độ phân nhánh từ 1 đến 3, và các phân tử được nêu ví dụ trong tài liệu, mặc dù thân thiện với môi trường hơn nonylphenol etoxylat, không hoạt động hiệu quả như các nonylphenol etoxylat với chức năng là chất tuyển để tuyển nổi quặng không sulfua về mặt thu hồi quặng ở mức cao như mong muốn.

Do đó, có nhu cầu đối với chất tuyển phụ có điều kiện môi trường tốt hơn nonylphenol etoxylat nhưng hiệu quả cũng cao tương tự.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất tuyển phụ, hoạt động kết hợp với chất tuyển chính loại lưỡng tính hoặc anion, để tuyển nổi bột quặng không sulfua để thu các oxit, cacbonat, phosphat và chất khoáng dạng muối khác, đặc biệt là chất khoáng chứa phosphat, trong đó hỗn hợp chất tuyển rất hiệu quả trong việc thu hồi apatit với sự hiện diện của các chất khoáng silicat và/hoặc cacbonat, và trong đó chất tuyển phụ có điều kiện môi trường tốt hơn nonylphenol etoxylat.

Điều đáng ngạc nhiên là việc sử dụng các rượu béo mạch nhánh có 12 đến 16, tốt hơn là 12-15, nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và các alkoxylat của chúng với độ etoxyl hóa tối đa là 3, tốt hơn là tối đa là 2,8, tốt hơn là đến 2,5, tốt hơn nữa là đến 2,3 và tốt nhất là đến 2, đóng góp vào hiệu quả cao hơn trong tuyển nổi bột quặng không sulfua, với chất hoạt động bề mặt anion hoặc lưỡng tính là chất tuyển chính, đặc biệt là để tuyển nổi bột các chất khoáng chứa canxi phosphat.

Các hợp chất béo mạch nhánh thân thiện hơn với môi trường theo sáng chế hoạt động hiệu quả một cách đáng ngạc nhiên, ít nhất cũng bằng nonyl phenol etoxylat là chất tiên tiến nhất hiện nay trong việc thu chất khoáng từ quặng, và tốt hơn các hỗn hợp chất tuyển có điều kiện môi trường tương tự như đã được mô tả trong phần tình trạng kỹ thuật của sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 trình bày kết quả đánh giá độ ổn định của bột

Fig. 2 là lưu đồ quy trình tuyển nổi

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế liên quan đến việc sử dụng các rượu béo mạch nhánh có từ 12 đến 16, tốt hơn là 12-15, nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và/hoặc các alkoxylat của chúng với độ etoxyl hóa tối đa là 3, tốt hơn là tối đa đến 2,8, tốt hơn nữa là tối đa đến 2,5, thậm chí tốt hơn nữa là tối đa đến 2,3 và tốt nhất là 2, làm chất tuyển phụ cho quá trình tuyển nổi bột quặng không sulfua, đặc biệt là để thu hồi các chất khoáng chứa canxi phosphat, như apatit, kết hợp với chất tuyển chính là chất hoạt động bề mặt lưỡng tính hoặc anion. Ví dụ về các chất khoáng có giá trị có thể thu hồi bằng cách sử dụng tổ hợp các chất tuyển chính và phụ này bao gồm scheelit, flospar, canxit và dolomit.

Thuật ngữ “độ phân nhánh” (DB) ở đây có nghĩa là tổng số nhóm methyl hiện diện trên mạch alkyl hoặc alkenyl của rượu hoặc alkoxylat của nó, trừ đi một.

Công thức phân tử của các chất tẩy phụ thích hợp là

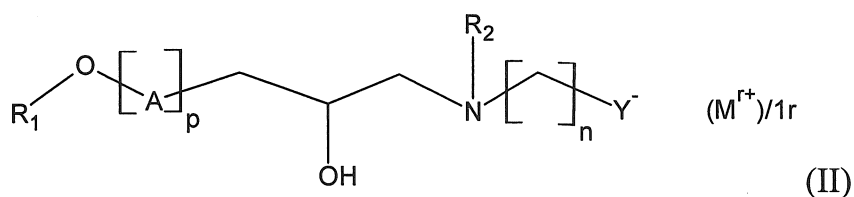


trong đó R là nhóm alkyl hoặc alkenyl có từ 12 đến 16, tốt hơn là 12 đến 15, nguyên tử cacbon, và trong đó nhóm alkyl hoặc alkenyl có độ phân nhánh từ 1 đến 3; PO là đơn vị propylenoxy và EO là đơn vị etylenoxy; x là số từ 0 đến 2, tốt hơn là 0, y là số từ 0 đến 3, tốt hơn là từ 0 đến 2,8, tốt hơn nữa là 0 đến 2,5, tốt hơn nữa là 0 đến 2,3 và tốt nhất là 0 đến 2, và z là số từ 0 đến 2, tốt hơn là 0.

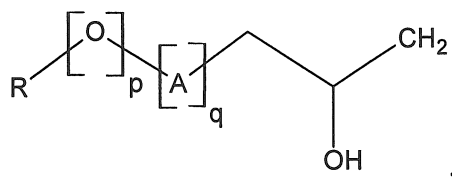
Rõ ràng là từ công thức (I), rượu như vậy, cũng như alkoxylat của chúng, có thể được sử dụng làm chất tẩy phụ. Sản phẩm alkoxyl hóa theo công thức (I) có thể được sản xuất bằng các quy trình đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế bằng cách cho rượu ban đầu thích hợp phản ứng với etylen oxit, hoặc propylen oxit và etylen oxit, với sự hiện diện của chất xúc tác thích hợp, ví dụ như chất xúc tác bazơ truyền thống, như KOH, hoặc chất được gọi là chất xúc tác phạm vi hẹp (xem, ví dụ như *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry in Surfactant Science Series* Tập 72, 1998, trang 1-37 và 87-107, biên tập bởi Nico M. van Os; Marcel Dekker, Inc). Nếu cả propylen oxit lẫn etylen oxit đều được sử dụng, alkoxit có thể được thêm dưới dạng khối theo thứ tự hoặc được thêm vào ngẫu nhiên. Sản phẩm thu được từ phản ứng trong đó chỉ có etylen oxit được ưu tiên nhất.

Chất tẩy chính dùng trong quá trình tẩy nổi bọt theo sáng chế có thể là chất hoạt động bề mặt lưỡng tính hoặc anion. Dưới đây là một số ví dụ về công thức của chất tẩy chính, nhưng cần lưu ý rằng chúng được xem là thích hợp cho sáng chế, và không có tính giới hạn.

Trong một phương án, chất tẩy chính dùng cho quá trình tẩy nổi bọt có công thức (II)

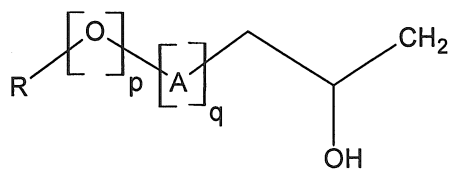


trong đó R_1 là nhóm hydrocacbyl có từ 8 đến 22, tốt hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon; A là nhóm alkyleneoxy có 2-4, tốt hơn là 2, nguyên tử cacbon; p là số 0 hoặc 1; q là số từ 0 đến 5, tốt hơn là 0; R_2 là nhóm hydrocacbyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1, hoặc R_2 là nhóm



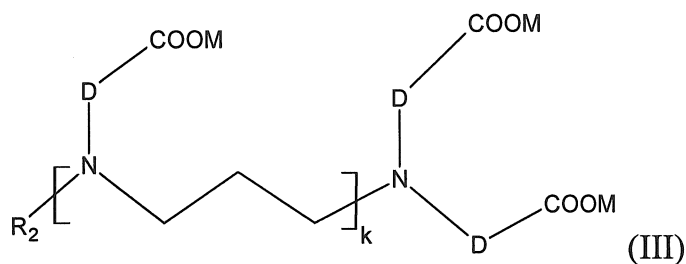
trong đó R_1 , A, p và q có nghĩa như trên; Y^- được chọn từ nhóm bao gồm COO^- và SO_3^- , tốt hơn là COO^- ; n là số 1 hoặc 2, tốt hơn là 1; M là cation, có thể có hóa trị một hoặc hóa trị hai, và vô cơ hoặc hữu cơ, và r là số 1 hoặc 2. Chất tẩy chính cũng có thể được sử dụng dưới dạng axit của nó, trong đó nitơ được proton hóa và không cần có cation bên ngoài.

Các hợp chất theo công thức (II) có thể được sáng chế dễ dàng với hiệu suất cao từ các vật tư ban đầu có sẵn trên thị trường bằng cách sử dụng các quy trình đã biết. US 4,358,368 đề xuất một số cách để sản xuất các hợp chất trong đó R_1 là nhóm hydrocacbyl có từ 8 đến 22 nguyên tử cacbon (cột 6, dòng 9 đến cột 7, dòng 52), và trong US 4,828,687 (cột 2, dòng 2 đến cột 2, dòng 31) có mô tả các hợp chất trong đó R_2 là



được gắn vào hợp chất có công thức (II) thông qua nhóm metylen.

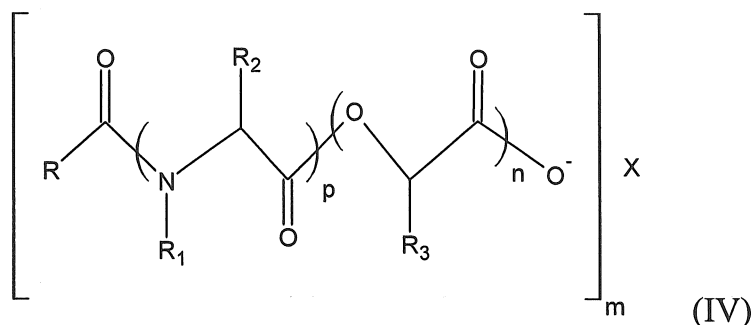
Trong phương án khác, chất tẩy chính có công thức



trong đó R_2 là nhóm hydrocacbyl có từ 8 đến 22, tốt hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon, D là $-CH_2-$ hoặc $-CH_2CH_2-$, k bằng 0 đến 4, tốt hơn là 0 đến 3, và tốt nhất là 0 đến 2, và M là hydro hoặc cation, như natri hoặc kali.

Các sản phẩm này đã được biết rõ và được sản xuất dạng thương phẩm bằng các phương pháp đã biết. Các sản phẩm trong đó D là $-\text{CH}_2-$ được điều chế bằng phản ứng giữa amin béo với axit cloaxetic hoặc muối của nó, và các sản phẩm trong đó D là $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ được điều chế bằng phản ứng giữa amin béo và axit acrylic acid hoặc este của nó, trong trường hợp sau, sau phản ứng có công đoạn trình thủy phân.

Trong phương án khác, chất tuyển chính được chọn từ các chất hoạt động bề mặt anion như axit béo (có nhóm axyl C8 đến C24), sulfonat, alkyl phosphat, alkyl sulfat và các hợp chất có công thức (IV)



trong đó R là nhóm hydrocacblyl có từ 7 đến 23, tốt hơn là 11 đến 21, nguyên tử cacbon, được thế tùy ý; R_1 là H hoặc CH_3 , tốt hơn là H; R_2 là H hoặc nhóm alkyl C1-C4, tốt hơn là H; R_3 là H hoặc CH_3 , tốt hơn là CH_3 ; n là số 1-20; p là số 1-3, tốt hơn là 1; X là H^+ hoặc cation hữu cơ hoặc vô cơ, và m thể hiện hóa trị của cation và là số 1 hoặc 2, tốt hơn là 1. Cation tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm cation kim loại kiềm, cation kim loại kiềm thổ, amoni, và nhóm amoni được thế có một hoặc nhiều nhóm alkyl và/hoặc hydroxyalkyl C_1 đến C_3 .

Để sáng chế hợp chất có công thức (IV), xem phần mô tả trong WO 2015/000931 (ứng với PCT/EP2014/064014).

Sáng chế còn liên quan đến phương pháp tuyển nổi bột quặng không sulfua, đặc biệt là quặng phosphat, để thu hồi chất khoáng apatit, phương pháp này sử dụng hỗn hợp chất tuyển được mô tả trên đây.

Phương pháp tuyển nổi bột quặng phosphat như vậy thường bao gồm các công đoạn:

a) điều hòa quặng chứa phosphat đã chuyển thành bột nhão, trong đó quặng gồm các chất khoáng chứa phosphat, và các chất khoáng phế liệu, với lượng hiệu quả

của chế phẩm chất tuyển chứa chất tuyển chính và phụ được mô tả trên đây, và tùy ý có thêm các chất trợ tuyển nổi khác và

b) thực hiện quy trình tuyển nổi bọt để thu (các) chất khoáng chứa phosphat.

Sáng chế còn liên quan đến chế phẩm chất tuyển gồm chất tuyển chính như được định nghĩa trong bản mô tả này và chất tuyển phụ như được định nghĩa trong bản mô tả này.

Tỉ lệ khối lượng giữa chất tuyển chính và chất tuyển phụ tốt hơn là từ 15:85, tốt hơn nữa là 20:80, tốt nhất là 25:75 đến 99:1, tốt hơn là 98:2, tốt nhất là 97:3. Mọi tỉ lệ khối lượng ở đây chỉ tỉ lệ các hoạt chất, trừ khi ghi rõ khác.

Lượng chế phẩm chất tuyển được thêm vào quặng nói chung nằm trong phạm vi từ 10 đến 1000 g/tấn quặng khô, tốt hơn là trong phạm vi từ 20 đến 500, tốt hơn nữa là từ 100 đến 400 g/tấn quặng khô.

Các chất trợ tuyển nổi khác có thể hiện diện trong quá trình tuyển nổi là chất cản nổi, như polysacarit, tinh bột kiềm hóa hoặc dextrin, dầu pha loãng, chất điều hòa bọt, như dầu thông, MIBC (metylisobutyl carbinol) và rượu như hexanol và alcohol etoxylat/propoxylat, chất phân tán vô cơ, như natri silicat (thủy tinh lỏng) và natri cacbonat ash, và chất điều chỉnh pH.

pH trong quá trình tuyển nổi thường nằm trong phạm vi từ 8 đến 11.

Sáng chế sẽ được minh họa thêm bởi các ví dụ sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Mô tả bọt

Cột bọt là hệ thống các cột trong suốt nhiều cấp có đường kính trong 15 cm. Cột được lắp máy khuấy tuabin với tốc độ có thể thay đổi ở đáy để bọt nhão có thể được khuấy như trong buồng tuyển thực. Dòng không khí có định lượng đi vào cột qua ống ở giữa vùng xáo trộn gần cánh tuabin khuấy. Thể tích huyền phù được định ở mức 1,3 L và tỉ trọng bột nhão tương tự như trong các kiểm nghiệm tuyển nổi chuẩn. Vận tốc cánh tuabin khuấy và lưu lượng không khí được giữ không đổi trong các thử nghiệm. Cột còn có thêm thước tỉ lệ để đo chiều cao bọt. Quy trình kiểm nghiệm điển hình như sau: (1) điều hòa chế phẩm chất tuyển và huyền phù chất khoáng ở pH 11 trong 5 phút; (2) sục khí với lưu lượng không đổi là 3,0 L/phút; (3) theo dõi sự tạo

thành bột trong 10 phút hoặc đến khi đạt và ổn định chiều cao tối đa; và (4) theo dõi sự tạo thành bột và phá vỡ bột bằng cách chụp ảnh mỗi 20 giây trong từng quá trình.

Quặng phosphat được dùng chứa 8% apatit, 65% phlogopit, 22% cacbonat và 5% đia bazơ. Quặng được đập vỡ và nghiền đến kích thước tuyến nổi mong muốn ($K_{80}=255\mu\text{m}$).

Đối với mọi thí nghiệm, chất tuyến chính được dùng là Atrac 444 (của Akzo Nobel), là hỗn hợp của chất tuyến N-[2-hydroxy-3-(alkoxy C12 đến C16)propyl]-N-metyl glyxinat (natri sarcosinat C14-C15) và axit axetic, và chất tuyến phụ tương ứng như trong Bảng 1 dưới đây. 500 g quặng và 0,15 g hỗn hợp chất tuyến được dùng trong mỗi thí nghiệm, và trong hỗn hợp chất tuyến tỉ lệ khối lượng giữa chất tuyến chính và chất tuyến phụ là 65:35.

Kết quả

Chiều cao của bột

Bảng 1. chiều cao của bột được tạo thành trong thử nghiệm bột bằng cách sử dụng các alcohol etoxylat khác nhau

	B	chất tuyến phụ	Loại rượu	Chiều cao bột ở pH 11 với chất khoáng và chất tạo bột (texanol), mm
A	3	Exxal 13 + 1.5 EO	Mạch nhánh	320
B	2.2	Marlipal O + 1,5 EO	Mạch nhánh	340
C	NA	Berol 259 ¹	Mạch nhánh /thơm	350
D	0,6	Safol 23 + 1,5 EO	Hỗn hợp (mạch thẳng/ nhánh)	240
E	0	Alfol 12/14S + 1,5 EO	Mạch thẳng	170

¹Berol 259 (của AkzoNobel) là nonylphenol etoxylat có khoảng 2 mol EO.

Mọi rượu etoxyl hóa trong bảng trên đây có cùng độ ethoxyl hóa (DE), được định nghĩa ở đây là lượng mol etylen oxit đã được thêm vào trên mỗi mol rượu trong phản ứng etoxyl hóa. Rượu Exxal 13 (của Exxon), Marlipal O (của Sasol), Safol 23 (của Sasol) và Alfol 12/14S (của Sasol) đều được etoxyl hóa với 1,5 mol EO mỗi mol rượu.

Một số thông số có tính chất quan trọng khi đưa kết quả tuyển nổi phòng thí nghiệm thành kết quả tuyển nổi quy mô lớn. Đó là loại, chiều cao và độ ổn định của bọt.

Loại và chiều cao của bọt: Lớp bọt quá mỏng thường cho thấy bọt đặc của nhiều bong bóng rất nhỏ thường dẫn đến hiện tượng kéo theo; do đó, tốt hơn là có bọt phòng hơn.

Kết quả trên Bảng 1 cho thấy sử dụng etoxylat rượu mạch nhánh làm chất tuyển phụ cho ra bọt phòng lớn hơn (Bảng 1; A & B), trong khi sử dụng etoxylat rượu mạch thẳng tạo ra bọt đặc hơn (Bảng 1; D & E).

Độ ổn định của bọt

Đã biết rõ rằng trong quá trình tuyển nổi qui mô lớn, bọt phải tan càng sớm càng tốt sau khi ngừng cung cấp không khí. Đây là yếu tố cốt yếu khi tuyển nổi qui mô lớn. Như có thể thấy từ kết quả trên Fig 1, sự giảm bọt bằng cách sử dụng etoxylat rượu mạch nhánh (Fig 1. A & B) nhanh hơn nhiều so với khi etoxylat rượu mạch thẳng được sử dụng (Fig 1. D & E). Điều đó có nghĩa là sử dụng etoxylat rượu mạch thẳng dẫn đến kết quả là bọt bền hơn, và điều này là nhược điểm trong quá trình tuyển nổi.

Ví dụ 2

Quy trình tuyển nổi chung

Quặng phosphat chứa 8% apatit, 65% phlogopit, 22% cacbonat và 5% diabazo được đập vỡ và nghiền đến kích thước tuyển nổi mong muốn ($K_{80}=255\mu\text{m}$).

500 g quặng được đưa vào khoang tuyển nổi Denver 1,4 L. Nước máy (nước công cộng tại Stenungsund với độ cứng 4°dH) được thêm đến mức đã đánh dấu trong khoang (1,4L) và bắt đầu trộn. pH của hỗn hợp tuyển nổi được điều chỉnh đến 11 với dung dịch NaOH 5% và hỗn hợp chất tuyển chính và phụ được thêm vào khoang tuyển nổi theo tỉ lệ 300g/tấn dưới dạng dung dịch 1% trong nước. Quá trình điều hòa được tiến hành ở 1,100 vòng/phút và nhiệt độ phòng trong 5 phút. Sau công đoạn điều hòa, chất tạo bọt được thêm vào, và quá trình tuyển nổi (900 vòng/phút, 3L/phút) được bắt đầu. Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($20\pm 1^{\circ}\text{C}$). Quá trình tuyển nổi thô hơn, theo sau là hai công đoạn làm sạch, được tiến hành. Mọi phân đoạn (đuôi,

giữa và đậm đặc) được thu và phân tích. Figure 2 là sơ đồ minh họa các công đoạn tuyển nổi được thực hiện và các phân đoạn khác nhau được thu lại.

Các chất tuyển phụ được trình bày trong Bảng 1 được dùng trong quy trình tuyển nổi trên đây, và kết quả tuyển nổi với các chất tuyển đó được thể hiện trên Bảng 2. Chất tuyển chính được dùng là Atrac 444 (của Akzo Nobel), là hỗn hợp của chất tuyển N-[2-hydroxy-3-(alkoxy C12 đến C16)propyl]-N-metyl glyxinat và axetic axit. Tỉ lệ khối lượng giữa chất tuyển chính và chất tuyển phụ là 65:35.

Bảng 2. Kết quả tuyển nổi được trình bày theo mức và loại P₂O₅ thu được

Mã	DB ²	Chất tuyển phụ	Đậm đặc thô hơn		Đậm đặc sạch hơn thứ 2	
			Thu hồi, %	Loại, %	Thu hồi, %	Loại, %
A	3	Exxal 13+1,5EO	96,5	15	81	33,5
B	2.2	Marlipal O+1,5EO	96,5	15,5	82	30,5
C	NA ³	Berol 259	97,6	17,1	81,8	33,0
D	0.6	Safol 23+1,5EO	95	17	45	32,5
E	0	Alfol 12/14+1,5EO	92	21	4	31,5

²DB có nghĩa là độ phân nhánh

³không áp dụng; Berol 259 là nonylphenol etoxylat với khoảng 2 mol EO

Bảng 2 cho thấy kết quả tuyển nổi phù hợp khá tốt với dữ liệu thu được khi đo bọt trong Ví dụ 1. Kết quả bọt ổn định hơn dẫn đến kết quả mà tăng tổn thất apatit trong các công đoạn làm sạch. Kết quả cho thấy rõ ràng rằng sự phân nhánh của mạch đóng vai trò cốt yếu trong quá trình tuyển nổi. Safol 23 etoxyl hóa (là hỗn hợp rượu đơn mạch thẳng và nhánh) với chất tuyển chính đạt tỉ lệ thu hồi cao hơn ở mức độ nhất định so với rượu mạch thẳng hoàn toàn được etoxyl hóa trong tổ hợp với chất tuyển chính. Thu được kết quả tốt nhất trong vai trò chất tuyển phụ là các rượu mạch nhánh etoxyl hóa với DB từ 1 đến 3 so với sản phẩm tiên tiến nhất hiện nay, tức là nonylphenol etoxylat có điều kiện kém ưu tiên hơn về mặt môi trường.

Ví dụ 3

Quy trình tuyển nổi chung

Quặng phosphat chứa 20 đến 25% apatit, 30-40% silicat và khoảng 20% sắt oxit được đập và nghiền đến kích thước tuyến nổi mong muốn ($K_{80}=110\mu\text{m}$).

500 g quặng được cho vào buồng tuyển nổi Denver 1,4 L, 500 ml nước máy (nước máy vùng Stenungsund có độ cứng 4°dH) được thêm vào và bắt đầu khuấy trộn. Sau đó điều hòa 5 phút với dung dịch tinh bột 1%(khối lượng/khối lượng) theo tỉ lệ 1,000g/tấn được tiến hành, chất tuyển (hoặc hỗn hợp chất tuyển chính và chất tuyển phụ) với tỉ lệ 500 g/tấn dưới dạng huyền phù 1%(khối lượng/khối lượng) trong nước được thêm vào buồng tuyển nổi và quá trình điều hòa được tiếp tục trong 2,5 phút. Sau công đoạn điều hòa, nước máy được thêm vào để tổng thể tích đạt được là 1,4L, pH của hỗn hợp tuyển nổi được điều chỉnh đến 9,5 với dung dịch NaOH 10% và quá trình tuyển nổi được bắt đầu. Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($20\pm 1^\circ\text{C}$). Quá trình tuyển nổi thô hơn, theo sau là ba công đoạn rửa, được thực hiện. Mọi phân đoạn (đuôi, giữa và đậm đặc) được thu và phân tích.

Bảng 3. Kết quả tuyển nổi được thể hiện dưới dạng thu hồi P_2O_5 loại 34%.

	Lượng, g/tấn		Tỉ lệ P_2O_5 thu hồi loại 34%, %
	Este axit lactic của N-acyl glycin ⁴	Exxal 13+1.5EO	
Đối chứng	300	-	62,5
Sáng chế	225	75	70

⁴Nhóm Acyl dẫn xuất từ axit béo dầu gỗ thông; xem mô tả chi tiết của sản phẩm này trong Ví dụ 1 của WO 2015/000931 (PCT/EP2014/064014)

Bảng 3 trên đây cho thấy sự hiện diện của chất tuyển phụ theo sáng chế giúp tăng tỉ lệ thu hồi apatit 7,5%. Điều này cho thấy loại chất tuyển phụ này có thể được sử dụng trong quá trình tuyển nổi quặng không sulfua cùng với nhiều chất tuyển chính anion hoặc lưỡng tính khác nhau.

Ví dụ 4

Quy trình tuyển nổi chung

Mẫu vật tư tuyển nổi thô quặng phosphat được dùng chứa 11% apatit, 69% canxit, 18% dolomit, 1% silicat và 1% sắt oxit. Kích thước hạt $K_{80}=350\mu\text{m}$.

400 g mẫu quặng được cho vào buồng tuyển nổi Denver 2,8L, 800 ml nước máy (nước máy vùng Stenungsund có độ cứng 4°dH) được thêm vào và bắt đầu khuấy trộn. pH của bột nhão được điều chỉnh đến 10,6 với dung dịch NaOH 10%. Sau đó,

sau khi điều hòa 5 phút với dung dịch tinh bột iốt hóa 1%(khối lượng/khối lượng) theo tỉ lệ 150 g/tấn, chất tẩy (hỗn hợp chất tẩy chính và chất tẩy phụ) với tỉ lệ 72 g/tấn dưới dạng dung dịch 1%(khối lượng/khối lượng) trong nước được thêm vào buồng tẩy nổi và điều hòa tiếp tục trong 2 phút. Sau các công đoạn điều hòa, nước máy được thêm vào để tổng thể tích đạt 2,8 L, và quá trình tẩy nổi được bắt đầu. Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($21\pm 1^{\circ}\text{C}$). Quá trình tẩy nổi thô hơn, theo sau là ba công đoạn rửa, được thực hiện. Mọi phân đoạn (đuôi, giữa và đậm đặc) được thu và phân tích.

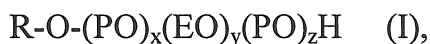
Bảng 4. Kết quả tẩy nổi được thể hiện dưới dạng thu hồi P_2O_5 loại 36%.

	Lượng, g/tấn			Tỉ lệ P_2O_5 thu hồi loại 36% (%)
	Chất tẩy chính Như trong Ví dụ 2	Lial 111 (của Sasol)	Exxal 13 (của Exxon)	
Đối chứng	47	25	-	70
Sáng chế	47	-	25	88

Bảng 4 cho thấy rượu Exxal 13 với vai trò chất tẩy phụ có hiệu quả cao hơn rượu Lial 111. Rượu Lial 111 chủ yếu chứa undecylic alcol, 50% là mạch thẳng, và có $\text{DB} < 1$. Exxal 13 chủ yếu là tridecyl/dodecyl alcol, 100% mạch thẳng, và có DB bằng 3.

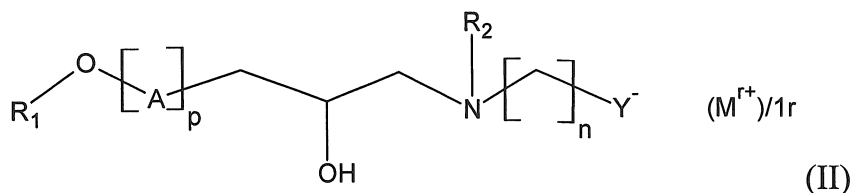
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tuyển nổi bọt quặng không sulfua sử dụng chế phẩm tuyển nổi bao gồm chất tuyển chính được chọn từ nhóm bao gồm các chất hoạt động bề mặt anion và lưỡng tính, và chất tuyển phụ được chọn từ nhóm bao gồm các rượu béo mạch nhánh có từ 12 đến 16 nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và các alkoxyat của chúng có độ etoxyl hóa tối đa là 3, có công thức phân tử là:

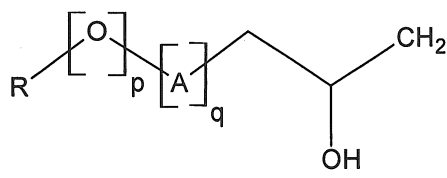


trong đó R là nhóm alkyl hoặc alkenyl có 12 đến 16 nguyên tử cacbon, và nhóm alkyl hoặc alkenyl có độ phân nhánh từ 1 đến 3; PO là đơn vị propylenoxy và EO là đơn vị etylenoxy; x là số từ 0 đến 2, tốt hơn là 0, y là số từ 0 đến 3 và z là số từ 0 đến 2, tốt hơn là 0.

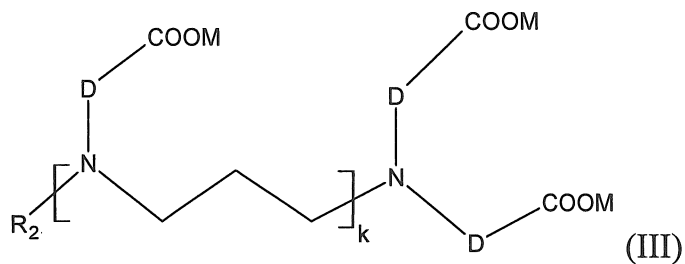
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất tuyển chính là chất hoạt động bề mặt lưỡng tính được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất có công thức (II):



trong đó R_1 là nhóm hydrocacbyl có 8 đến 22, tốt hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon; A là nhóm alkylenoxy có 2 đến 4 nguyên tử cacbon; p là số 0 hoặc 1; q là số từ 0 đến 5, tốt hơn là 0; R_2 là nhóm hydrocacbyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1, hoặc R_2 là nhóm:

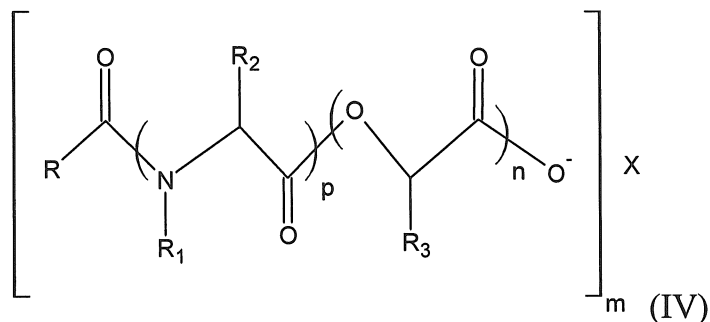


trong đó R_1 , A, p và q có nghĩa như trên, Y^- được chọn từ nhóm bao gồm COO^- và SO_3^- , tốt hơn là COO^- ; n là số 1 hoặc 2, tốt hơn là 1; M là cation, có thể có hóa trị một hoặc hóa trị hai, và vô cơ hoặc hữu cơ, và r là số 1 hoặc 2; hoặc trong đó hợp chất (II) tồn tại dưới dạng proton hóa có tính axit của nó mà không có cation ngoài (M^{r+}) 1/r; và các hợp chất có công thức (III):



trong đó R_2 là nhóm hydrocacblyl có 8 đến 22, tốt hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon, D là $\text{---CH}_2\text{---}$ hoặc $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, k bằng 0 đến 4, tốt hơn là 0 đến 3, và tốt nhất là 0 đến 2, và M là hydro hoặc cation, như natri hoặc kali; và các hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất tuyển chính là chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ nhóm bao gồm axit béo, sulfonat, alkyl phosphat, alkyl sulfat và các hợp chất có công thức (IV):



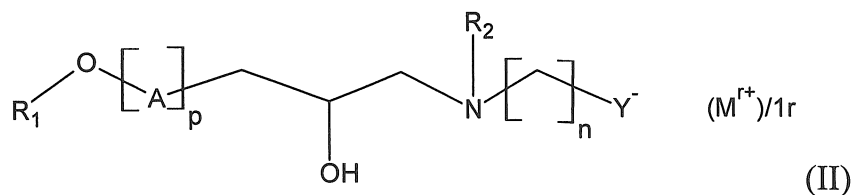
trong đó R là nhóm hydrocacblyl có từ 7 đến 23, tốt hơn là 11 đến 21, nguyên tử cacbon, được thể tùy ý; R_1 là H hoặc CH_3 , tốt hơn là H; R_2 là H hoặc nhóm alkyl C1-C4, tốt hơn là H; R_3 là H hoặc CH_3 , tốt hơn là CH_3 ; n là số từ 1 đến 20; p là số từ 1 đến 3, tốt hơn là 1; X là H^+ hoặc cation vô cơ hoặc hữu cơ, và m thể hiện hóa trị của cation và là số 1 hoặc 2, tốt hơn là 1.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó tỉ lệ khối lượng giữa chất tuyển chính và chất tuyển phụ là từ 15:85 đến 99:1.

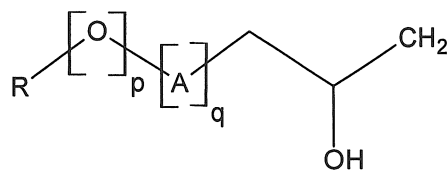
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó quặng không sulfua là quặng chứa phosphat.

6. Quy trình theo điểm 5 bao gồm các công đoạn: a) điều hòa quặng chứa phosphat nghiền nhỏ, trong đó quặng gồm chất khoáng chứa phosphat, và các chất khoáng bùn quặng, với lượng hiệu quả của chế phẩm tuyển nổi, trong đó chế phẩm tuyển nổi tùy ý có thêm các chất trợ tuyển nổi khác và b) tiến hành quy trình tuyển nổi để thu hồi (các) chất khoáng chứa phosphat.

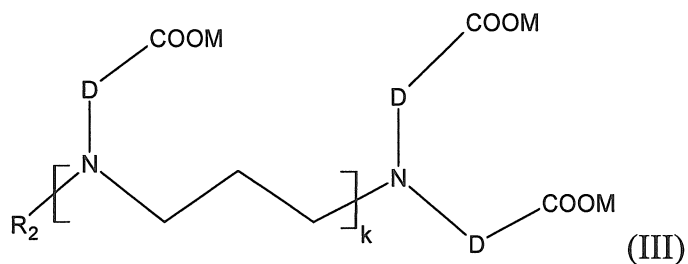
7. Chế phẩm tẩy nổi bao gồm chất tẩy chính hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm axit béo, sulfonat, alkyl phosphat, alkyl sulfat, hợp chất có công thức (II):



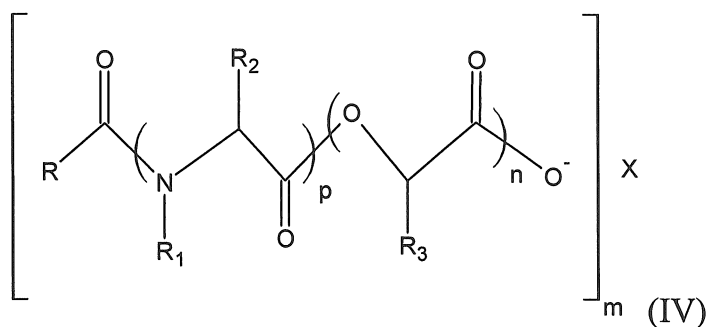
trong đó R_1 là nhóm hydrocacblyl có từ 8 đến 22, tốt hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon; A là nhóm alkylenoxy có 2-4 nguyên tử cacbon; p là số 0 hoặc 1; q là số từ 0 đến 5, tốt hơn là 0; R_2 là nhóm hydrocacblyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1, hoặc R_2 là nhóm



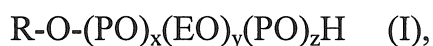
trong đó R_1 , A, p và q có nghĩa như trên, Y^- được chọn từ nhóm bao gồm COO^- và SO_3^- , tốt hơn là COO^- ; n là số 1 hoặc 2, tốt hơn là 1; M là cation, có thể có hóa trị một hoặc hóa trị hai, và vô cơ hoặc hữu cơ, và r là số 1 hoặc 2; hoặc trong đó hợp chất (II) tồn tại dưới dạng proton hóa có tính axit của nó mà không có cation ngoài (M^{r+}) 1/r; các hợp chất có công thức (III)



trong đó R_2 là nhóm hydrocacblyl có từ 8 đến 22, tốt hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon, D là $-\text{CH}_2-$ hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, k bằng 0 đến 4, tốt hơn là 0 đến 3, và tốt nhất là 0 đến 2, và M là hydro hoặc cation, như natri hoặc kali; và các hợp chất có công thức (IV):



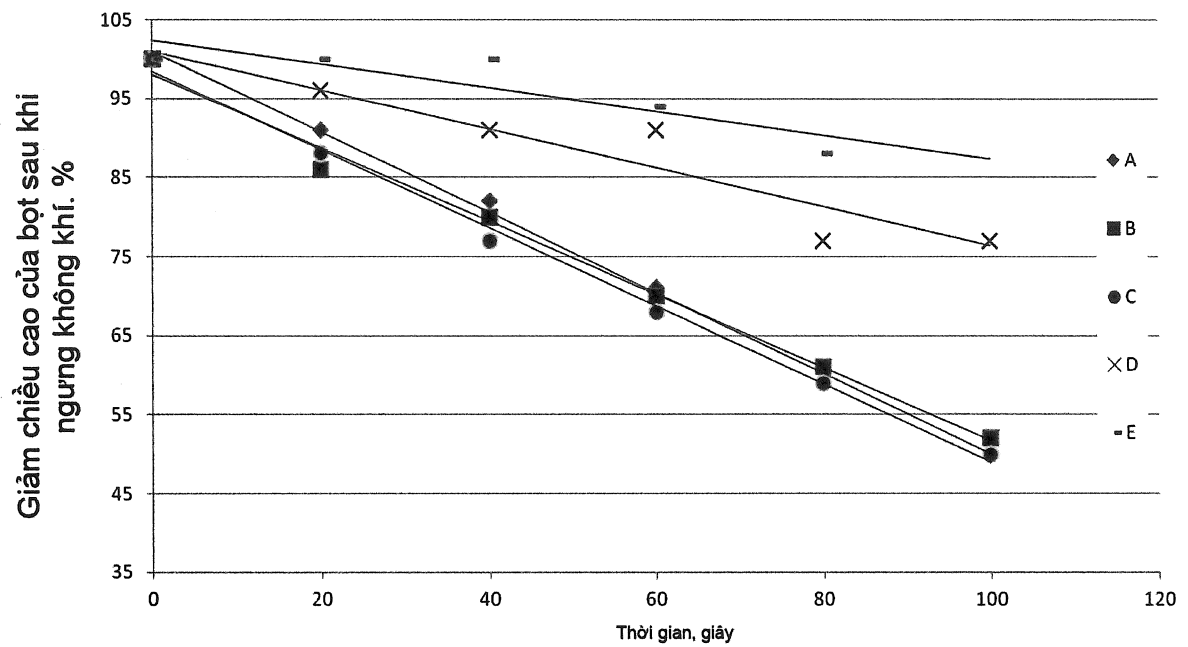
trong đó R là nhóm hydrocacblyl có từ 7 đến 23, tốt hơn là 11 đến 21, nguyên tử cacbon, được thế tùy ý; R₁ là H hoặc CH₃, tốt hơn là H; R₂ là H hoặc nhóm alkyl C1-C4, tốt hơn là H; R₃ là H hoặc CH₃, tốt hơn là CH₃; n là số 1-20; p là số 1-3, tốt hơn là 1; X là H⁺ hoặc cation vô cơ hoặc hữu cơ, và m thể hiện hóa trị của cation và là số 1 hoặc 2, tốt hơn là 1; và các hỗn hợp của chúng; và chất tuyển phụ được chọn từ nhóm bao gồm các rượu béo mạch nhánh có 12 đến 16 nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và các alkoxyat của chúng với độ etoxyl hóa tối đa là 3 có công thức:



trong đó R là nhóm alkyl hoặc alkenyl có 12 đến 16 nguyên tử cacbon, và nhóm alkyl hoặc alkenyl có độ phân nhánh từ 1 đến 3; PO là đơn vị propylenoxy và EO là đơn vị etylenoxy; x là số từ 0 đến 2, tốt hơn là 0, y là số từ 0 đến 3 và z là số từ 0 đến 2, tốt hơn là 0.

8. Chế phẩm theo điểm 7, trong đó tỉ lệ khối lượng giữa chất tuyển chính và chất tuyển phụ nằm trong phạm vi từ 15:85 đến 99:1.

Fig. 1



A - Exxal 13+1.5EO (theo sáng chế); B - Marlipal O +1.5EO (theo sáng chế);
 C – Berol259 (đối chứng), D - Safol 23+1.5EO (đối chứng);
 E - Alfol 12/14S+1.5EO (đối chứng)).

Fig. 2

