



(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)



1-0041486

(51)⁷ B03D 1/008; B03D 1/012; B03D 1/01; (13) B
B03D 1/004

(21) 1-2018-03852

(22) 20/03/2017

(86) PCT/EP2017/056516 20/03/2017

(87) WO2017/162563 A1 28/09/2017

(30) 16161733.7 22/03/2016 EP

(45) 25/10/2024 439

(43) 25/12/2018 369A

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

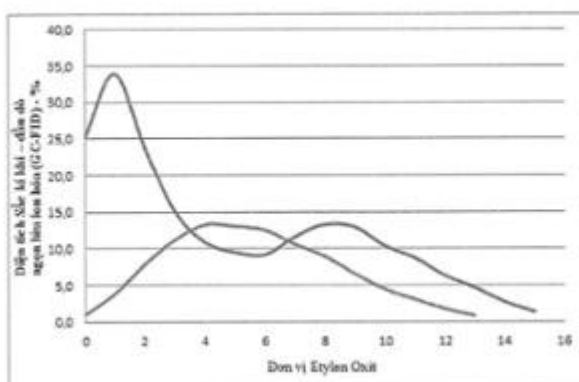
Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) NORDBERG, Henrik (SE); SMOLKO-SCHVARZMAYR, Natalija (LT);
SVENSSON, Magnus (SE).

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

(54) QUY TRÌNH TUYỂN NỔI QUẶNG KHÔNG SULFUA CÓ SỬ DỤNG CHẾ PHẨM CHẤT TUYỂN

(57) Quy trình tuyển nổi quặng không sulfua sử dụng chế phẩm chất tuyển bao gồm chất tuyển chính được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt lưỡng tính và anion, và chất tuyển phụ chứa hỗn hợp chứa ít nhất một hợp chất (i) được chọn từ nhóm bao gồm các alkoxylat của các rượu béo mạch nhánh có 12 đến 16 nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3,5, có độ etoxyl hóa tối đa đến 4 và ít nhất một hợp chất (ii) được chọn từ nhóm bao gồm các alkoxylat của các hợp chất hydrocacbon không ion, với độ etoxyl hóa trên 3, trong đó nếu cả hai hợp chất (i) và (ii) là rượu etoxyl hóa, hợp chất có phân bố độ etoxyl hai đỉnh.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến việc sử dụng các chất nhũ hóa trong chế phẩm chất tuyển phụ chứa rượu và/hoặc alkoxylat mạch nhánh và sử dụng các chế phẩm đó cho quá trình tuyển nổi quặng không sulfua, 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 khoáng canxi phosphat chủ yếu dưới dạng apatit, thường là cùng với các khoáng chất khác, ví dụ như khoáng silicat và khoáng cacbonat, như canxit. Apatit là tên chung của nhóm các khoáng canxi phosphat cũng chứa các nguyên tố hoặc gốc khác như floapatit, cloapatit, hydroxylapatit, floapatit giàu cacbonat và hydroxylapatit giàu cacbonat.

Người ta đã biết rõ việc tách các khoáng phosphat có giá trị ra khỏi đất phế (đất sau khi sàng lọc để lấy quặng) bằng cách sử dụng quá trình tuyển nổi, trong đó khoáng phosphat được làm giàu trong phần nổi (float).

Đạt được hiệu quả cao trong quá trình tuyển nổi bằng cách kết hợp, một mặt là tách khoáng có giá trị ra khỏi đất phế bằng cách sử dụng chất tuyển chọn lọc và mặt khác, các đặc trưng của bột. Đặc trưng của bột bao gồm cả số lượng và độ ổn định của bột. Điều quan trọng trong quá trình tuyển nổi là bột vỡ càng sớm càng tốt sau khi rời khoang tuyển nổi đến công đoạn tiếp theo của quá trình tăng lợi ích. Bột quá bền sẽ gây ra sự cuốn hạt và các vấn đề về bơm sản phẩm bột. Sự cuốn hạt, đặc biệt là ở quy mô lớn, sẽ dẫn đến kết quả là giảm tính chọn lọc (hạng, thu hồi). Các vấn đề về bơm sản phẩm bột sẽ khiến quá trình tuyển nổi trở thành bất khả thi 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 chính (chủ yếu) và chất tuyển phụ (chất cùng tuyển). Trong tài liệu này, thuật ngữ “chế phẩm chất tuyển” được dùng để mô tả các chế phẩm chứa cả chất tuyển chính lẫn chất tuyển phụ.

Trong nhiều thập kỷ, các chất tuyển phụ đã được sử dụng cùng với các chất tuyển ion chính trong tuyển khoáng loại muối để cải thiện hiệu quả của chất tuyển

chính. Nonylphenol etoxylat đã và đang là chất hoạt động bề mặt không ion thống trị được sử dụng làm chất cùng tuyển phối hợp với chất tuyển chính loại sarcosin trong tuyển nổi chọn lọc apatit từ quặng chứa canxit.

US 4,814,070 bộc lộ quá trình tuyển nổi quặng không sulfua trong đó alkyl sulfosuccinat gốc rượu béo C8-C22 propoxyl hóa và etoxyl hóa được sử dụng làm chất tuyển. Tuy nhiên, tài liệu này không đề cập rượu béo có độ phân nhánh cao và cũng không gợi ý rằng có thể sử dụng các chất đó mà không có nhóm chức sulfosuccinat.

US 4,789,466 bộc lộ quá trình tuyển nổi quặng apatit với chế phẩm chất tuyển chứa hai thành phần, trong đó một là rượu béo etoxylat hóa và propoxyl hóa và một là chất hoạt động bề mặt cation, anion hoặc lưỡng tính, ưu tiên hơn là chất hoạt động bề mặt sulfosuccinamat. Chất hoạt động bề mặt là chất tuyển chính và rượu béo alkoxyl hóa là chất tuyển phụ trong quá trình tuyển nổi quặng apatit. Mức độ phân nhánh của rượu béo được sử dụng cũng không được bộc lộ hoặc rượu béo được sử dụng được biết là có độ phân nhánh bằng 1 hoặc thấp hơn. Hơn nữa, tài liệu này cũng không bộc lộ các hỗn hợp hai rượu alkoxyl hóa, trong đó một có độ phân nhánh tương đối cao và etoxyl hóa với 1 đến 4 nhóm etylen oxit và một có số nhóm etylen oxit cao hơn rượu alkoxyl hóa thứ nhất. Tài liệu này cũng không bộc lộ việc sử dụng những hỗn hợp như vậy với vai trò chất tuyển phụ trong quá trình tuyển nổi quặng apatit hoặc để xuất lợi ích của việc đó.

SE 409291 đề cập phương pháp tuyển nổi bột quặng chứa canxi phosphat, sử dụng hợp chất chất hoạt động bề mặt lưỡng tính làm chất tuyển chính. Khả năng tuyển nổi của chất tuyển chính có thể được tăng cường thêm bằng sự hiện diện của chất tuyển phụ, được mô tả là chất kỵ nước, không tan trong nước, phân cực có ái lực với hạt khoáng đã được chất tuyển chính bao phủ. Ví dụ về các thành phần phân cực là, ví dụ như 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 thực hiện sáng chế, nonylphenol đã phản ứng với hai mol etylen oxit được sử dụng làm chất tuyển phụ.

Chất tuyển phụ được bộc lộ trong SE'291 vẫn được xem là lựa chọn phù hợp khi xử lý quặng, vì nó tạo điều kiện để đạt độ thu hồi khoáng tuyệt vời theo P_2O_5 trên

30%. Tuy nhiên, do các quan ngại về môi trường, nghiên cứu mạnh mẽ để thay thế nonylphenol etoxylat đã và đang được tiến hành trong thời gian dài.

EP 0 270 933 A2 bộc lộ các hỗn hợp với vai trò chất tẩy cho quá trình tẩy nổi quặng không sulfua chứa alkyl hoặc alkenyl polyetylen glycol ete có đầu cuối được gắn mũ chụp (end-capped) bởi nhóm kỵ nước và chất hoạt động bề mặt anion. Ete alkyl hoặc alkenyl polyetylen glycol được gắn mũ chụp trong một số phương án có cơ sở là rượu béo, ưu tiên hơn là rượu béo C12 đến C18. Trong các Ví dụ so sánh của EP 0 270 933, rượu béo không gắn mũ chụp cũng được sử dụng cùng với chất hoạt động bề mặt anion. Trong EP 0 270 933 không có bộc lộ về việc sử dụng rượu béo có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và các phân tử được đưa ra minh họa trong tài liệu EP'933, mặc dù thân thiện với môi trường hơn nonylphenol etoxylat, không hiệu quả như các nonylphenol etoxylat đó trong vai trò chất tẩy dùng để tẩy nổi quặng không sulfua về mặt thu hồi khoáng chất loại tốt như mong muốn.

Do đó, vẫn có nhu cầu đối với các chất tẩy phụ có đặc trưng môi trường tốt hơn nonylphenol etoxylat và hiệu quả tương đương.

Đơn sáng chế đang cùng chờ xem xét PCT/EP2015/071003 bộc lộ việc sử dụng chất tẩy phụ, thích hợp để sử dụng với chất tẩy chính loại lưỡng tính hoặc anion, để tẩy nổi quặng không sulfua để thu hồi các oxit, cacbonat, phosphat và các khoáng chất dạng muối khác, đặc biệt là khoáng chứa canxi phosphat, trong đó chất tẩy phụ là hợp chất gốc rượu béo phân nhánh được chọn từ nhóm bao gồm rượu béo có 12 đến 16 nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và các alkoxylat của chúng với etoxyl hóa tối đa đến 3.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đã phát hiện trong sáng chế này rằng chất tẩy phụ có thể được sử dụng kết hợp với chất tẩy chính loại lưỡng tính hoặc anion cho quá trình tẩy nổi quặng không sulfua để thu hồi các oxit, cacbonat, phosphat và khoáng dạng muối khác, đặc biệt là khoáng chứa canxi phosphat, trong đó chất tẩy phụ là hỗn hợp chứa ít nhất một hợp chất (i) 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 3,5 và các alkoxylat của chúng với độ etoxyl hóa (DE) tối đa đến 4, và ít nhất một hợp chất (ii) được chọn từ nhóm bao gồm các alkoxylat của các hợp chất hydrocacbon không ion, chẳng hạn như amin béo, rượu

béo, (đi)etanolamit béo, axit béo, triglyxerit, với độ etoxyl hóa (DE) trên 3, và chất hoạt động bề mặt gốc cacbohydrat, dẫn đến hiệu quả tốt tương tự khi thu hồi apatit với sự hiện diện của các khoáng silicat và/hoặc cacbonat như khi sử dụng chất tẩy phụ chỉ chứa hợp chất (i), và có đặc điểm môi trường tốt tương tự đặc biệt là khi so sánh với nonylphenol etoxylat, nhưng hợp chất (ii) bổ sung có lợi ích là nó giúp nhũ tương hóa hợp chất (i) trong chế phẩm chất tẩy, khiến hợp chất (i) được sử dụng hiệu quả hơn, chẳng hạn như với lượng ít hơn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig 1 là đồ thị về phân bố độ etoxyl hóa trong hỗn hợp theo sáng chế

Fig 2 là biểu đồ quy trình tuyển nổi

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế liên quan đến hỗn hợp (chất tẩy phụ) gồm ít nhất một hợp chất (i) 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 3,5 và các alkoxyat của chúng với độ etoxyl hóa tối đa đến 4, và ít nhất một hợp chất (ii) được chọn từ chất hoạt động bề mặt gốc cacbohydrat và các alkoxyat của các hợp chất hydrocacbon không ion với độ etoxyl hóa trên 3, chẳng hạn như các alkoxyat của các hợp chất hydrocacbon của nhóm gồm rượu béo, amin béo, etanolamit béo, dietanolamit béo, axit béo, triglyxerit với độ etoxyl hóa trên 3, trong đó khi cả hai hợp chất (i) và (ii) là rượu etoxyl hóa, hỗn hợp có phân bố độ etoxyl hóa hai đỉnh.

Cần lưu ý là hỗn hợp các hợp chất (i) và (ii) – trong các phương án trong đó cả hai hợp chất là hợp chất rượu etoxyl hóa – có phân bố độ etoxy hóa (DE) hai đỉnh (hai đỉnh có nghĩa là phân bố thống kê có hai cực đại). Nói cách khác, hỗn hợp không phải là hỗn hợp cố hữu trên một phân tử thu được khi một phản ứng etoxyl hóa được tiến hành với hợp chất hydrocacbon và trong đó các phân tử bị etoxyl hóa cao hơn và thấp hơn được tạo thành và trong đó phân bố DE sẽ là một đỉnh (tức là chỉ có một cực đại). Thay vào đó, trong sáng chế, hỗn hợp là hỗn hợp thu được bằng cách trộn hai hợp chất rượu etoxyl hóa (i) và (ii) riêng biệt.

Nếu cả hai hợp chất (i) và (ii) là hợp chất etoxyl hóa, ưu tiên hơn là độ etoxyl hóa của hợp chất (ii) cao hơn độ etoxyl hóa của hợp chất (i).

Ngoài ra, sáng chế liên quan đến việc sử dụng hỗn hợp của các hợp chất (i) và (ii) trên đây với chức năng chất tuyển phụ cho quá trình tuyển nổi quặng không sulfua, đặc biệt là để thu hồi khoáng chứa canxi phosphat, chẳng hạn như apatit, kết hợp với chất tuyển chính là chất hoạt động bề mặt lưỡng tính hoặc anion. Sáng chế còn liên quan đến chế phẩm chất tuyển chứa chất tuyển chính và chất tuyển phụ như vậy. Ví dụ về các chất khoáng có giá trị có thể được thu hồi bằng cách sử dụng tổ hợp chất tuyển chính và chất tuyển phụ này bao gồm selit (scheelite), flospa (fluorspar), canxit và dolomit.

Hơn nữa, sáng chế liên quan đến việc sử dụng hợp chất (ii) với vai trò chất tạo nhũ tương đối với hợp chất (i) trong chất lỏng, nổi bật nhất là chất mang dạng lỏng, trong đó hiện diện chế phẩm chất tuyển, hoặc trong phương án khác, sáng chế liên quan đến quy trình nhũ tương hóa hợp chất (i) trong chất lỏng. Quy trình nhũ tương hóa hợp chất (i) trong chất lỏng bao gồm công đoạn thêm hợp chất (i) vào chất lỏng và công đoạn thêm hợp chất (ii) vào chất lỏng, trong đó các bước có thể được thực hiện lần lượt hoặc đồng thời, tùy ý có thể trộn trước các hợp chất (i) và (ii). Trong quy trình ưu tiên, các hợp chất (i) và (ii) trước hết được trộn lẫn và hỗn hợp thu được được thêm vào chất mang dạng lỏng. Chất mang dạng lỏng dùng cho chế phẩm chất tuyển ưu tiên hơn là chất lỏng có nước.

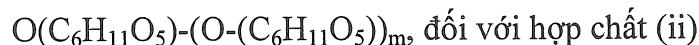
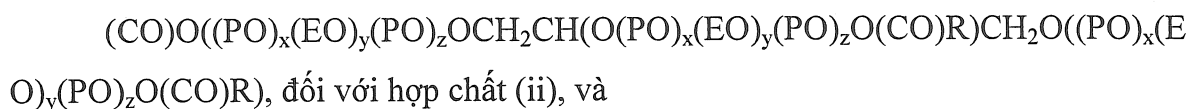
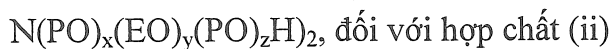
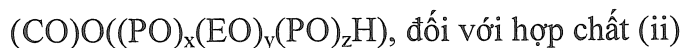
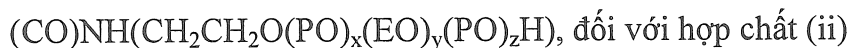
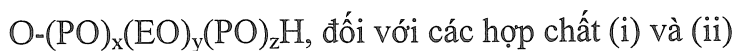
Trong các hợp chất ưu tiên, tỉ lệ giữa hợp chất (i) và hợp chất (ii) theo khối lượng là từ 30:70 đến 99:1, ưu tiên hơn là từ 40:60 đến 98:2, ưu tiên hơn là từ 50:50 đến 90:10.

Thuật ngữ “độ phân nhánh” (DB, degree of branching) được sử dụng ở đây có nghĩa là tổng số nhóm metyl hiện diện trên mạch alkyl hoặc alkenyl của rượu hoặc alkoxylat của rượu, trừ đi một. Giá trị trung bình của số nhóm metyl trong phân tử của mẫu có thể được xác định dễ dàng bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR). Cần phải hiểu là độ phân nhánh (DB) trong rượu béo C12-C16 có phân nhánh thể hiện mạch alkyl hoặc alkenyl phân nhánh đối với hợp chất (i) là độ phân nhánh trung bình đối với rượu béo được sử dụng. Rượu béo thường có sẵn hoặc được sử dụng dưới dạng hỗn hợp nhiều thành phần và do đó DB không phải là số nguyên. Do đó, độ phân nhánh đối với hợp chất (i) là độ phân nhánh trung bình, trong đó độ phân nhánh trung bình là trung bình thống kê độ phân nhánh của các nguyên tử của mẫu.

Trong phương án ưu tiên, DB trong hợp chất (i) cao hơn 1, ưu tiên hơn là trên 1,5, ưu tiên nhất là trên 2. Trong phương án ưu tiên khác, DB dưới 3,2, ưu tiên nhất là 3 hoặc thấp hơn. Công thức phân tử của các hợp chất là chất tuyến phụ (i) và (ii) trong phương án ưu tiên là



trong đó đối với hợp chất (i) R là nhóm alkyl hoặc alkenyl có từ 12 đến 16, ưu tiên hơn là 12 đến 15, nguyên tử cacbon và khi nhóm alkyl hoặc alkenyl có độ phân nhánh từ 1 đến 3, và trong đó đối với hợp chất (ii) R là nhóm alkyl, aryl hoặc alkenyl bất kỳ phân nhánh hoặc mạch thẳng có từ 8 đến 24 nguyên tử cacbon; A được chọn từ các nhóm:



trong đó đối với hợp chất (i) PO là đơn vị propylenoxy và EO là đơn vị etylenoxy; x là số từ 0 đến 2, ưu tiên hơn là 0, y là số từ 0 đến 4, ưu tiên hơn là 0 đến 3, ưu tiên hơn là 0 đến 2,5, ưu tiên hơn là 0 đến 2,3 và ưu tiên nhất là 0 đến 2, và z là số từ 0 đến 2, ưu tiên hơn là 0, và trong đó đối với hợp chất (ii) PO là đơn vị propylenoxy và EO là đơn vị etylenoxy; x là số từ 0 đến 20, ưu tiên hơn là 0, y là số từ trên 3 đến 30, ưu tiên hơn là 4 đến 20, ưu tiên hơn là 5-15, ưu tiên hơn là 7 đến 12, z là số từ 0 đến 20, ưu tiên hơn là 0, và m là số nguyên từ 0 đến 5.

Hỗn hợp có thể có thêm các thành phần khác, chẳng hạn như một chất lỏng. Trong các phương án ưu tiên, chất lỏng là chất lỏng có nước, ưu tiên hơn là chất lỏng chứa trên 95% là nước. Trong hỗn hợp như vậy, hợp chất (ii) đóng vai trò chất nhũ hóa đối với hợp chất (i).

Rõ ràng là từ công thức (I) đối với hợp chất (i), các rượu như vậy, cũng như các alkoxyolat của chúng, có thể được sử dụng trong hỗn hợp chất tẩy phụ.

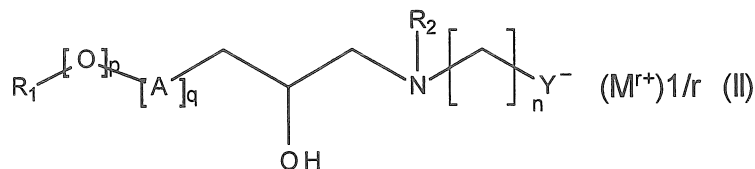
Sản phẩm alkoxy hóa theo công thức (I) có thể được sản xuất bằng các quy trình đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế bằng cách cho rượu, axit, amit, amin hoặc triglycerit bắt đầu thích hợp phản ứng với etylen oxit, hoặc propylen oxit và etylen oxit, với sự hiện diện của chất xúc tác thích hợp, ví dụ như chất xúc tác bazơ truyền thống, chẳng hạn như KOH, hoặc chất xúc tác được gọi là chất xúc tác phạm vi hẹp (xem, ví dụ như *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry in Surfactant Science Series* quyển 72, 1998, trang 1-37 và 87-107, nxb Nico M. van Os; Marcel Dekker, Inc). Nếu cả propylen oxit và etylen oxit được sử dụng, alkoxyt có thể được thêm vào dạng khối theo thứ tự bất kỳ, hoặc có thể được thêm vào ngẫu nhiên. Sản phẩm thu được từ phản ứng chỉ có etylen oxit được ưu tiên nhất.

Các hợp chất ưu tiên (i) là các alkoxyolat của rượu với độ etoxy hóa tối đa đến 3. Các hợp chất ưu tiên (ii) là các alkoxyolat của rượu với độ etoxy hóa trên 3, ưu tiên hơn nữa là trên 4. Trong một phương án, độ etoxy hóa của chúng tối đa đến 30, ưu tiên hơn là đến 20. Đối với cả hai hợp chất (i) và (ii), ưu tiên hơn là chúng có độ propoxy hóa dưới 2, ưu tiên hơn là dưới 1, ưu tiên nhất là khoảng 0.

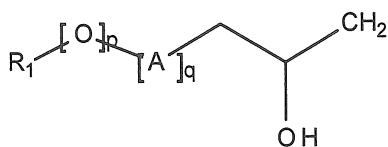
Chất hoạt động bề mặt gốc cacbohyđrat, còn được gọi trên đây là chất có công thức $R-O-(C_6H_{11}O_5)$ trong phương án ưu tiên, là các chất hoạt động bề mặt nói chung là không ion và trong phương án ưu tiên chứa ít nhất một đơn vị được chọn từ nhóm bao gồm các cacbohyđrat, chẳng hạn như sorbitol (sorbitan), glucoza (glycosit), saccaroza và/hoặc các este, amit của chúng.

Các chất tẩy chính được sử dụng trong quá trình tẩy nổi theo sáng chế có thể là chất hoạt động bề mặt lưỡng tính hoặc anion. Dưới đây là một số ví dụ về chất tẩy chính, cần lưu ý là chúng chỉ được xem như thích hợp với sáng chế và không có tính chất giới hạn sáng chế.

Trong một phương án chất tẩy chính cho quy trình tẩy nổi nêu trên có công thức (II)

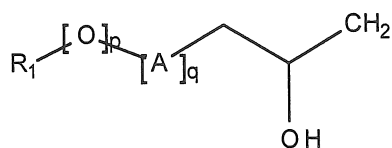


trong đó R_1 là nhóm hydrocacbyl với từ 8 đến 22, ưu tiên hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon; A là nhóm alkylenoxy có từ 2 đến 4, ưu tiên hơn là 2, nguyên tử cacbon; p là số 0 hoặc 1; q là số từ 0 đến 5, ưu tiên hơn là 0; R_2 là nhóm hydrocacbyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là 1, hoặc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



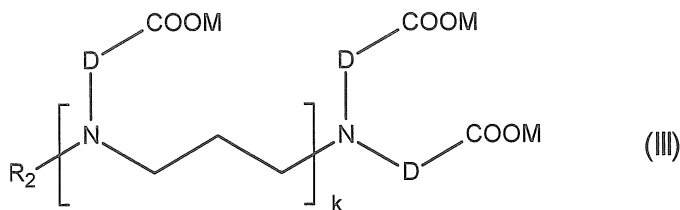
trong đó R_1 , A, p và q có ý nghĩa tương tự như trên; Y^- được chọn từ nhóm bao gồm COO^- và SO_3^- , ưu tiên hơn là COO^- ; n là số 1 hoặc 2, ưu tiên hơn là 1; M là cation, có thể là hóa trị một hoặc hóa trị hai, và vô cơ hoặc hữu cơ, và r là số 1 hoặc 2. Chất tuyển chính cũng có thể được sử dụng dưới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

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



điều chế gắn vào hợp chất có công thức (II) nhờ nhóm metylen.

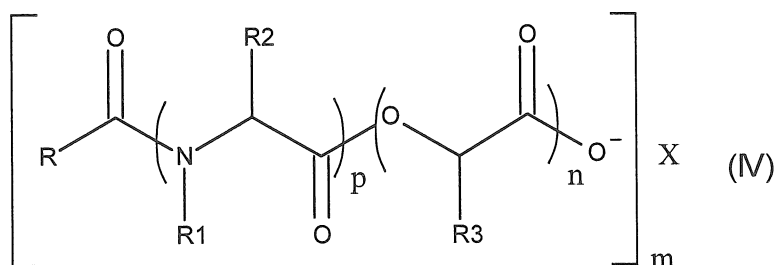
Trong phương án khác, chất tuyển chính có công thức (III)



trong đó R_2 là nhóm hydrocacbyl với từ 8 đến 22, ưu tiên hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon, D là $-\text{CH}_2-$ hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, k là 0 đến 4, ưu tiên hơn là 0 đến 3, và ưu tiên 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 sáng chế quy mô lớn bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Các sản phẩm trong đó D là $-\text{CH}_2-$ được điều chế bằng phản ứng giữa amin béo và axit cloaxetic hoặc muối của nó, và sản phẩm trong đó D là $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ được điều chế bằng phản ứng giữa amin béo và axit acrylic hoặc este của nó, trong trường hợp sau, sau phản ứng là quá trình thủy phân.

Trong phương án khác, chất tuyến chính được chọn từ chất hoạt động bề mặt anion chẳng hạn 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 hydrocacbyl có từ 7 đến 23, ưu tiên hơn là 11 đến 21, nguyên tử cacbon, được thể tùy chọn; R_1 là H hoặc CH_3 , ưu tiên hơn là H; R_2 là H hoặc nhóm alkyl C1-C4, ưu tiên hơn là H; R_3 là H hoặc CH_3 , ưu tiên hơn là CH_3 ; n là số từ 1 đến 20; p là số từ 1 đến 3, ưu tiên hơn là 1; X là H^+ hoặc cation hữu cơ hoặc vô cơ, và m là hóa trị của cation và là số từ 1 đến 2, ưu tiên hơn là 1. Cation ưu tiên hơn là được chọn từ nhóm bao gồm cation kim loại kiềm, cation kim loại kiềm thổ, amoni, và nhóm amoni có thể có một hoặc nhiều alkyl từ C_1 đến C_3 và/hoặc nhóm hydroxyalkyl.

Để sản xuất các hợp chất có công thức (IV), xem phần mô tả trong tài liệu WO 2015/000931 (tương ứng với đơn PCT/EP2014/064014).

Cũng có thể sử dụng các hỗn hợp của các hợp chất trên đây làm chất tuyển chính. Trong trường hợp trộn lẫn chất hoạt động bề mặt lưỡng cực và anion làm chất tuyển chính, tốt hơn là có tối đa đến 20 % khối lượng chất hoạt động bề mặt anion tính trên lượng chất hoạt động bề mặt lưỡng cực.

Về khía cạnh khác, sáng chế liên quan đến phương pháp tuyển nổi quặng không sulfua, đặc biệt là quặng phosphat, để thu hồi khoáng apatit, trong phương pháp này hỗn hợp chất tuyển như mô tả trên đây được sử dụng.

Phương pháp tuyển nổi quặng phosphat như vậy thường bao gồm các bước:

a) điều hòa quặng đã nghiền nhỏ, trong đó quặng chứa khoáng chứa phosphat, và các khoáng vật mạch trong môi trường có nước, tùy chọn, điều hòa hỗn hợp với chất trợ tuyển nổi (trong một số phương án là chất triet bột); và tùy chọn, điều chỉnh pH

b) thêm chế phẩm có nước (trong một số phương án là nhũ tương có nước) chứa chất tuyển chính và chất tuyển phụ đã được mô tả trên đây, và, tùy chọn, điều chỉnh pH

c) tùy chọn, thêm chất tạo váng; và

d) thực hiện quá trình tuyển nổi để thu hồi (các) khoáng chứa phosphat.

Khía cạnh khác của sáng chế liên quan đến chế phẩm chất tuyển bao gồm hỗn hợp chất tuyển chính và chất tuyển phụ như đã định nghĩa trên đây.

Tỉ lệ khối lượng giữa chất tuyển chính và chất tuyển phụ trong cả chế phẩm chất tuyển lẫn quá trình tuyển ưu tiên hơn là từ 15:85, ưu tiên hơn là 20:80, ưu tiên nhất là 25:75 đến 99:1, ưu tiên hơn là 98:2, ưu tiên nhất là 97:3. Mọi tỉ lệ khối lượng ở đây là tỉ lệ giữa các chất hoạt động, trừ khi nêu rõ khác.

Lượng chế phẩm chất tuyển được thêm vào quặng nói chung nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 g/tấn quặng khô, ưu tiên hơn là trong phạm vi từ 20 đến 500, ưu tiên hơn 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 các chất triet bột, chẳng hạn như polysaccarit, tinh bột hoặc dextrin kiềm hóa, dầu pha loãng, chất tạo váng/chất điều hòa tuyển nổi, chẳng hạn như dầu thông, MIBC (metylisobutyl carbinol) và rượu chẳng hạn như hexanol và rượu etoxylat/propoxylat,

chất phân tán vô cơ, chẳng hạn như silicat natri (thủy tinh lỏng) và natri cacbonat, và chất điều chỉnh pH.

pH trong quá trình tuyển nổi ưu tiên hơn là trong phạm vi từ 8 đến 11.

Sáng chế được minh họa cụ thể hơn với các ví dụ sau đây.

Ví dụ thực hiện của sáng chế

Ví dụ 1

Quy trình tuyển nổi chung

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

Ba các alkoxylat được điều chế bằng cách cho rượu Exxal 13 (của Exxon), có DB bằng 3, phản ứng với etylen oxit với lượng lần lượt là 1,5, 5 và 8,5 đương lượng, tính trên lượng mol của rượu.

500 g quặng được cho vào khoang tuyển nổi Denver 1,4 l, 500 ml nước xử lý (25mg/l Ca^{2+} , 40mg/l Mg^{2+}) được thêm vào và quá trình trộn được bắt đầu. Sau đó điều hòa trong 5 phút với 1000g/tấn dung dịch tinh bột 1%(khối lượng) trong nước, chất tuyển (600g/tấn (hoặc hỗn hợp chất tuyển chính acylglycit và các chất tuyển phụ)) được thêm vào khoang tuyển nổi dưới dạng dung dịch 1% trong nước và quá trình điều hòa được tiếp tục trong 2,5 phút. Sau các công đoạn điều hòa, nước máy được thêm vào để đạt tổng thể tích 1,4 l, pH của hỗn hợp tuyển nổi được điều chỉnh đến 9,5 với dung dịch 10% NaOH trong nước và quá trình tuyển nổi được bắt đầu. Thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng ($20\pm 1^\circ\text{C}$). Tiến hành tuyển nổi thô, sau đó là ba công đoạn làm sạch. Mọi phân đoạn (phế thải, phần giữa và quặng tuyển) được thu hồi và phân tích. Figure 2 minh họa quy trình chung đã được tiến hành.

Kết quả tuyển nổi và thành phần của chế phẩm chất tuyển được sử dụng được trình bày trên Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả tuyển nổi được trình bày như là sự thu hồi và phân lớp P_2O_5 .

	Lượng rượu + XEO, g/tấn			Mức độ ethoxy 1 hóa trung bình	Lượng acylglycit , g/tấn	Quặng tuyển sạch hơn 2		Quặng tuyển sạch hơn 3	
	1,5E O	5EO	8,5E O			Thu hồi, %	Phân lớp, %	Thu hồi, %	Phân lớp, %
So sánh 1	0	0	0	0	600	82,8	32,7	78,6	34,1
Sáng chế	150	0	150	5	300	81,6	33,2	79,5	34,2
So sánh 2	0	300	0	5	300	76,6	33,4	72,4	35,0

Bảng 1 cho thấy kết quả tuyển nổi có thể được cải thiện chỉ khi sử dụng hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt không ion làm chất tuyển phụ. Trên Figure 1, phân bố độ etoxyl hóa của chế phẩm theo sáng chế và chế phẩm so sánh 2 được thể hiện dạng hình ảnh. Các kết quả cho thấy rõ ràng là phân bố hai đỉnh đóng vai trò thiết yếu trong quá trình tuyển nổi. Trong tổ hợp với chất tuyển chính, hỗn hợp hai rượu etoxyl hóa với độ etoxyl hóa lần lượt bằng 1,5 và 8,5, tạo điều kiện thu hồi tốt hơn một rượu etoxyl hóa với độ etoxyl hóa bằng 5.

Ví dụ 2

Chế phẩm nhũ tương và độ bền được kiểm nghiệm bằng cách điều chế các dung dịch 5% khối lượng trong nước như sau: năm (5) g chất hoạt động bề mặt hoặc hỗn hợp chất hoạt động bề mặt được thêm vào cốc bệse 150 ml, pha loãng với 95 g nước và khuấy trộn mạnh. Ngừng khuấy trộn sau 5 phút. Tiến hành quan sát các dung dịch được điều chế bằng mắt thường sau 1, 2, 3, 4, 5, 10 và 60 phút.

Kết quả được trình bày trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2 Kết quả tạo thành nhũ tương và độ bền của hỗn hợp của hai rượu etoxyl hóa

Tỉ lệ khối lượng 1,5EO:8,5EO	Đang trộn	1 phút	2 phút	3 phút	4 phút	5 phút	10 phút	60 phút
100:0	2 p	2 p	2 p	2 p	2 p	2 p	2 p	2 p
90:10	Em	Em	2 p	2 p	2 p	2 p	2 p	2 p
80:20	Em	Em	Em	Em	2 p	2 p	2 p	2 p
50:50	Em	Em	Em	Em	Em	Em	Em	2 p

Ghi chú: Em: nhũ tương, 2 p: 2 pha

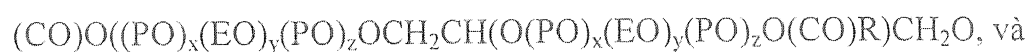
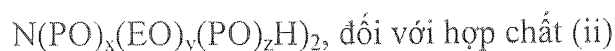
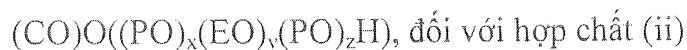
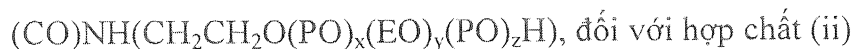
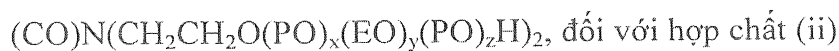
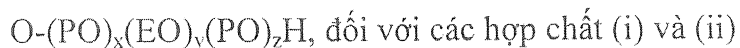
Bảng 2 cho thấy việc thêm hợp chất có độ etoxyl hóa trên 3 vào rượu etoxyl hóa chỉ có độ etoxyl hóa bằng 1,5 hữu dụng đáng kể cho quá trình tạo thành nhũ tương. Thêm sản phẩm etoxyl hóa cao hơn vào đó chẳng hạn như đến 50 % khối lượng khiến nhũ tương bền hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tuyển nổi quặng không sulfua sử dụng chế phẩm chất tẩy bao gồm chất tẩy chính được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt lưỡng tính và anion, và chất tẩy phụ chứa hỗn hợp chứa ít nhất một hợp chất (i) được chọn từ nhóm bao gồm các alkoxylat của các rượu béo mạch nhánh có 12 đến 16 nguyên tử cacbon có độ phân nhánh từ 1 đến 3,5, có độ etoxyl hóa tối đa đến 4 và ít nhất một hợp chất (ii) được chọn từ nhóm bao gồm các alkoxylat của các hợp chất hydrocacbon không ion, với độ etoxyl hóa trên 3, trong đó nếu cả hai hợp chất (i) và (ii) là rượu etoxyl hóa, hỗn hợp có phân bố độ etoxyl hai đỉnh.
2. Quy trình tuyển nổi quặng không sulfua theo điểm 1, trong đó hợp chất (ii) được chọn từ nhóm bao gồm các alkoxylat của các hợp chất hydrocacbon không ion từ nhóm bao gồm rượu béo, amin béo, etanolamit béo, dietanolamit béo, axit béo, và triglyxerit có độ etoxyl hóa trên 3.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2 trong đó công thức phân tử của hợp chất (i) và (ii) là công thức (I)



trong đó đối với hợp chất (i) R là nhóm alkyl hoặc alkenyl có 12-16, ưu tiên hơn là 12-15, nguyên tử cacbon, và trong đó nhóm alkyl hoặc alkenyl có độ phân nhánh từ 1 đến 3 và trong đó đối với hợp chất (ii) R là nhóm alkyl, aryl hoặc alkenyl bất kỳ phân nhánh hoặc mạch thẳng có 8-24 nguyên tử cacbon; A được chọn từ các nhóm



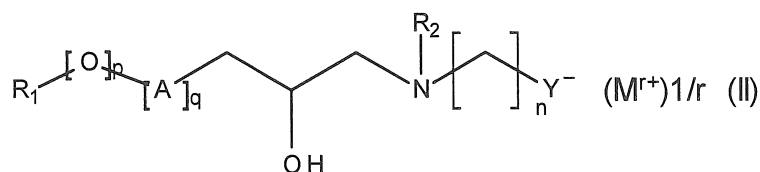
trong đó PO là đơn vị propylenoxy và EO là đơn vị etylenoxy và đối với hợp chất (i); x là số từ 0 đến 2, ưu tiên hơn là 0, y là số từ 0 đến 4, ưu tiên hơn là 0 đến 3, ưu tiên hơn là 0 đến 2,5, ưu tiên hơn là 0 đến 2,3 và ưu tiên nhất là 0 đến 2, và z là số từ 0 đến 2, ưu tiên hơn là 0, và đối với hợp chất (ii) x là số từ 0 đến 20, ưu tiên hơn là 0, y là số từ trên 3 đến 30, ưu tiên hơn là 4 đến 20, ưu tiên hơn là 5 đến 15, ưu tiên hơn là 7 đến 12, và z là số từ 0 đến 20, ưu tiên hơn là 0.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, bao gồm các công đoạn

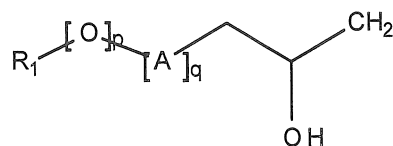
i) xử lý quặng không sulfua nghiền nhỏ, trong đó quặng bao gồm khoáng chứa phosphat, và các khoáng vật mạch, với chế phẩm chất tuyển, và tùy ý các chất trợ tuyển nổi và

ii) tiến hành quá trình tuyển nổi để thu hồi (các) khoáng chứa phosphat.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất tuyển chính là hợp chất hoạt động bề mặt lưỡng tính được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất có công thức (II)



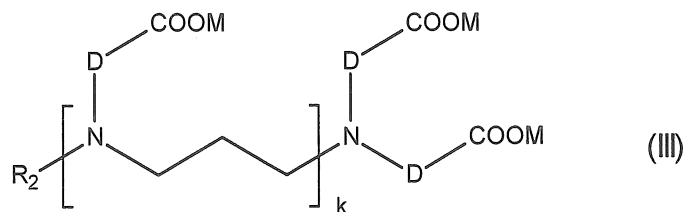
trong đó R_1 là nhóm hydrocacbyl có 8 đến 22, ưu tiên hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon; A là nhóm alkylenoxy có 2 đến 4 nguyên tử cacbon; p là số 0 hoặc 1; q là số từ 0 đến 5, ưu tiên hơn là 0; R_2 là nhóm hydrocacbyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là 1, hoặc R_2 là nhóm



trong đó R_1 , A, p và q có ý nghĩa tương tự như trên, Y^- được chọn từ nhóm bao gồm COO^- và SO_3^- , ưu tiên hơn là COO^- ; n là số 1 hoặc 2, ưu tiên hơn là 1; M là cation có thể hóa trị một hoặc hóa trị hai và vô cơ hoặc hữu cơ,

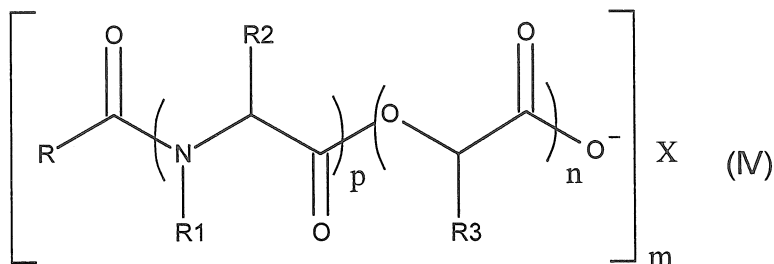
và r là số 1 hoặc 2; hoặc trong đó hợp chất (II) ở dạng axit được proton hóa mà không có cation ngoại vi (M^{r+}) $1/r$; và

các hợp chất có công thức (III)



trong đó R_2 là nhóm hydrocacbyl có 8 đến 22, ưu tiên hơn là 12 đến 18, nguyên tử cacbon, D là $\text{---CH}_2\text{---}$ hoặc $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, k là 0 đến 4, ưu tiên hơn là 0 đến 3, và ưu tiên nhất là 0 đến 2, và M là hydro hoặc cation, như natri hoặc kali; hoặc

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 hydrocacbyl có từ 7 đến 23, ưu tiên hơn là 11 đến 21, nguyên tử cacbon, được thể tùy chọn; R_1 là H hoặc CH_3 , ưu tiên hơn là H; R_2 là H hoặc nhóm alkyl C1-C4, ưu tiên hơn là H; R_3 là H hoặc CH_3 , ưu tiên hơn là CH_3 ; n là số từ 1 đến 20; p là số từ 1 đến 3, ưu tiên hơn là 1; X là H^+ hoặc cation hữu cơ hoặc vô cơ, và m là hóa trị của cation và là số từ 1 đến 2, ưu tiên hơn là 1; và các hỗn hợp của chúng.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó tỉ lệ khối lượng giữa chất tuyển chính và chất tuyển phụ là từ 15:85 đến 99:1.

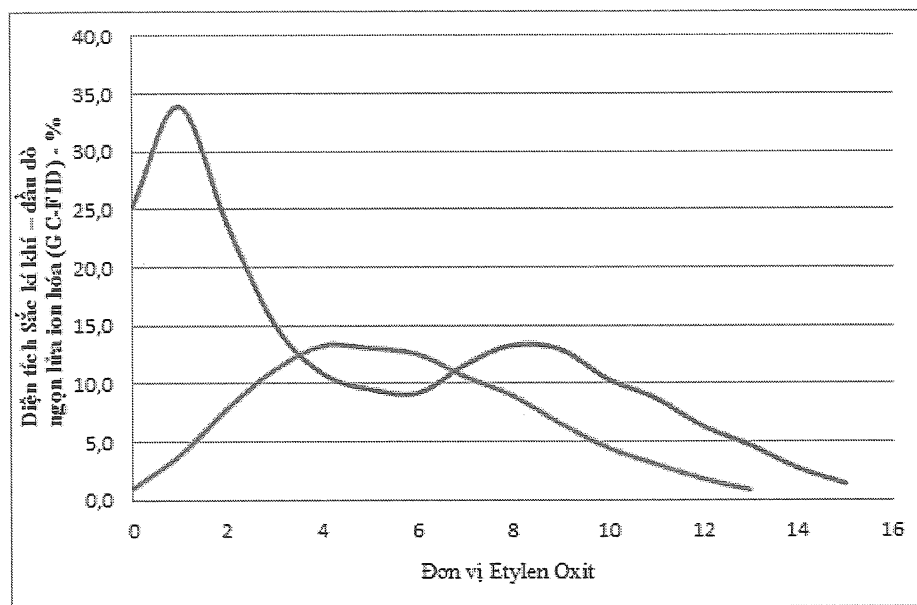


FIG. 1

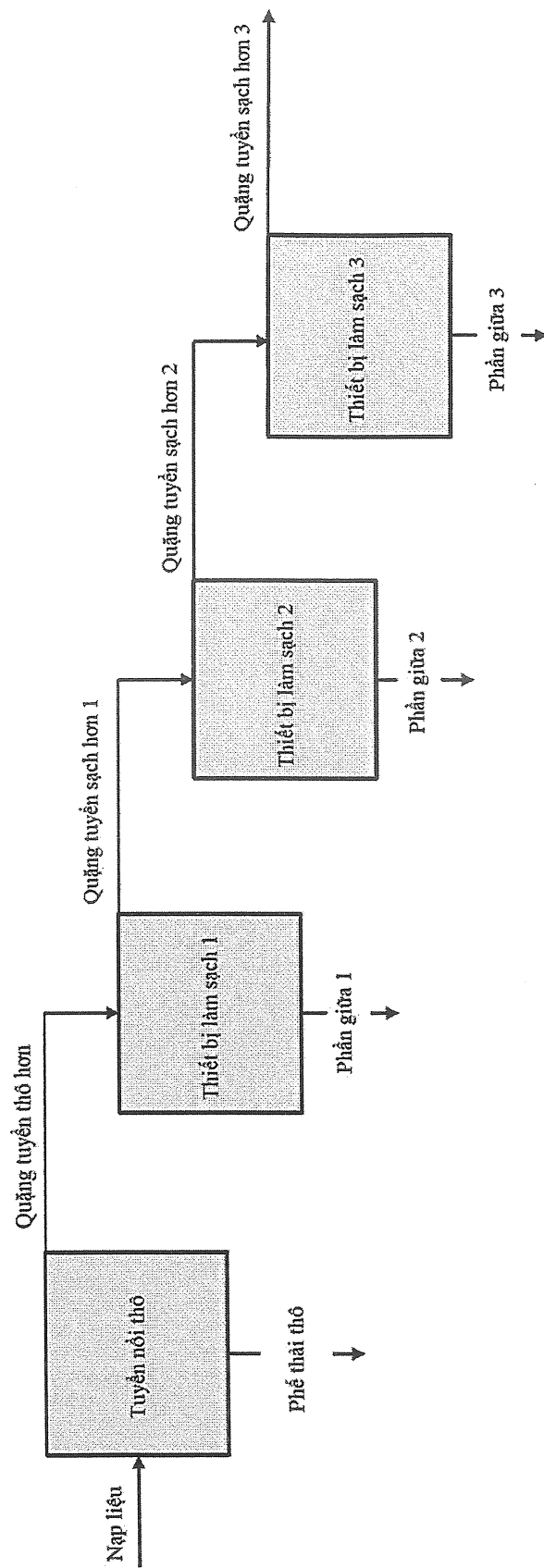


FIG.2