

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2810351

СОСТАВ РЕАГЕНТНОЙ СМЕСИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Горбачева Александра Андреевна (RU), Баландинский Даниил Андреевич (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU)*

Заявка № 2023116330

Приоритет изобретения 21 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 27 декабря 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 21 июня 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B03D 1/014 (2023.08); B03D 2201/02 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023116330, 21.06.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.06.2023

Дата регистрации:
27.12.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.06.2023

(45) Опубликовано: 27.12.2023 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "СПбГУ", Патентно-
лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),
Горбачева Александра Андреевна (RU),
Баландинский Даниил Андреевич (RU),
Сергеев Василий Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: БАЛАНДИНСКИЙ Д.А. и др.
"Физико-химические особенности применения
этокселированных эфиров фосфорных кислот
в составе композиции анионных ПАВ для
повышения флотационного извлечения
апатита", Тезисы докладов XVIII
Международного форума-конкурса студентов
и молодых ученых, "Актуальные проблемы
недропользования", Том 1, Санкт-Петербург,
2022, (см. прод.)

(54) СОСТАВ РЕАГЕНТНОЙ СМЕСИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ

(57) Реферат:

Предложенное изобретение относится к
обогащению полезных ископаемых и может быть
использовано при флотации фосфатных руд.
Состав собирательной смеси для флотации
фосфатных руд включает олеат натрия и продукт
фосфолирования неолола АФ-6 пятиокисью
фосфора - Фосфол-6. Олеат натрия и Фосфол-6
используют в виде омыленных растворов. Смесь
дополнительно содержит омыленный раствор

продукта фосфолирования неолола АФ-2
пятиокисью фосфора - Фосфол-2 и омыленный
раствор ди-2-этилгексилового эфира фосфорной
кислоты - Д2ЭГФК при следующем массовом
соотношении компонентов, % масс.: Д2ЭГФК
10,01-11,99; Фосфол-6 20,01-24,99; Фосфол-2 20,01-
24,99; Олеат натрия - остальное. Технический
результат - повышение степени извлечения P_2O_5
в продукт флотации. 2 табл., 12 пр.

(56) (продолжение):

c.222-224. RU 2319550 C1, 20.03.2008. RU 2381073 C1, 10.02.2010. SU 822902 A1, 23.04.1981. SERGEEV V.V. et al.
"Interaction Features of Sodium Oleate and Oxyethylated Phosphoric Acid Esters with the Apatite Surface", "ACS
Omega", 2022, N7, p.3016-3023. ЛЫГАЧ В.Н. и др. "Повышение эффективности нефелинового производства

на Аноф-П ОАО "Апатит" путем совершенствования реагентного режима обратной флотации нефелина",
ГИАБ (научно-технический журнал), 2007, с.365-369.

R U 2 8 1 0 3 5 1 C 1

R U 2 8 1 0 3 5 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B03D 1/014 (2006.01)
B03D 101/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B03D 1/014 (2023.08); B03D 2201/02 (2023.08)

(21)(22) Application: **2023116330, 21.06.2023**

(24) Effective date for property rights:
21.06.2023

Registration date:
27.12.2023

Priority:

(22) Date of filing: **21.06.2023**

(45) Date of publication: **27.12.2023** Bull. № 36

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "SPbGU", Patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),
Gorbacheva Aleksandra Andreevna (RU),
Balandinskij Daniil Andreevich (RU),
Sergeev Vasilij Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet imperatritsy Ekateriny II" (RU)**

(54) **COMPOSITION OF REAGENT MIXTURE FOR FLOTATION**

(57) Abstract:

FIELD: beneficiation of minerals.

SUBSTANCE: invention can be used in the flotation of phosphate ores. The composition of the collecting mixture for flotation of phosphate ores includes sodium oleate and the product of phospholation of neonol AF-6 with phosphorus pentoxide, Phosphol-6. Sodium oleate and Phosphol-6 are used in the form of saponified solutions. The mixture additionally comprises a saponified solution of the product of phospholation of

neonol AF-2 with phosphorus pentoxide, Phosphol-2, and a saponified solution of di-2-ethylhexyl ester of phosphoric acid, D2EHPA, in the following mass ratio of components, wt.%: D2EGFK 10.01-11.99; Phosphol-6 20.01-24.99; Phosphol-2 20.01-24.99; Sodium oleate is the rest.

EFFECT: increase in the degree of extraction of P₂O₅ into the flotation product.

1 cl, 2 tbl, 12 ex

Изобретение относится к обогащению полезных ископаемых и может быть использовано при флотации фосфатных руд.

Известен состав реагентной смеси для флотации несulfидных руд (патент RU №2675641, опубл. 21.12.2018), содержащий 50-99 масс.% смеси жирных кислот и 1-50 масс.% N-ацильного производного саркозина.

Недостатком вышеупомянутой смеси является высокая дозировка, а также сравнительно низкая степень извлечения P_2O_5 (масс. %) при флотации апатита. Данные недостатки связаны с наличием в большом количестве в составе смеси жирных кислот, не обладающих селективностью действия, а также отсутствием специфических взаимодействий между компонентами смеси, обеспечивающих повышение адсорбции и увеличение селективности.

Известен состав реагентной смеси для флотации апатита (патент RU №2079376, опубл. 20.05.1997), содержащий 29,0-31,7 мас.% дистиллированного таллового масла, 29,5-31,6 мас.% сырого таллового масла, 14,8-15,0 мас.% вторичного масляного гудрона и 24,0-25,0 мас.% кислоты рыбного жира.

Недостатком смеси является наличие в составе большого количества жирных кислот таллового масла и рыбного жира, что ухудшает эффективность смеси при высоком значении pH, пониженных температурах и повышенной жесткости воды.

Известен состав реагентной смеси для флотации фосфорсодержащих руд (патент SU №876173, опубл. 1981.10.30), содержащий 5-9 мас.% карбоновых кислот фракций C_6-C_{11} , 5,5 мас.% миристиновой кислоты, 13,6 мас.% пальмитиновой кислоты, 31,2 мас.% сульфенированной олеиновой и линолевой кислоты, 13,1 мас.% стеариновой кислоты, 15,2 мас.% арахидиновой кислоты и 12,4-16,4 мас.% неидентифицированной кислоты фракций $C_{17}-C_{20}$.

Недостатком смеси является низкий выход продукта флотации и сравнительно низкое содержание P_2O_5 мас.% из-за низкой активности компонентов карбоновых кислот при повышенном pH, а также конкурентной сорбции сульфенированных молекул и молекул карбоновых кислот на поверхности апатита, препятствующей формированию оптимального гидрофобного слоя.

Известен состав смеси (Элбэндари А.М. и др. Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits. – Журнал “Journal of Materials Research and Technology”. – Вып. 8. – N 6, 2019, с. 5080-5090), содержащий 10 мас.% дистиллированного таллового масла, 20 мас.% хвойного сырого таллового масла, 30 мас.% таллового масла лиственных пород древесины, 5 мас.% алкилбензосульфокислоты, 35 мас.% Phospholan PE169, реагента, представляющего собой смесь моно- и ди- этоксилированных алкиловых эфиров фосфорной кислоты.

Недостатком смеси является низкая степень извлечения P_2O_5 мас.% в продукт флотации. Данный недостаток связан с низкой эффективностью действия компонентов жирных кислот в сочетании с алкилбензосульфокислотой и этоксилированными алкиловыми эфирами фосфорной кислоты Phospholan PE65.

Известен состав смеси (Баландинский Д.А. и др. Физико-химические особенности применения этоксилированных эфиров фосфорных кислот в составе композиции анионных ПАВ для повышения флотационного извлечения апатита. – тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. Том 1. «Актуальные проблемы недропользования». – Том 1. – 2022. – С. 221-223), принятый за прототип, содержащий 40,0 % масс. Фосфола-6 и 60,0 % масс. олеата натрия.

Недостатком смеси является низкая степень извлечения P_2O_5 масс.% в пенный

продукт. Данный недостаток связан с недостаточной эффективностью межмолекулярных взаимодействий между молекулами олеата натрия и Фосфол-6.

Техническим результатом является повышение степени извлечения P_2O_5 масс.% в продукт флотации.

5 Технический результат достигается тем, что олеат натрия и Фосфол-6 используют в виде омыленных растворов, при этом смесь дополнительно содержит омыленный раствор продукта фосфолирования неолола АФ-2 пятиокисью фосфора - Фосфол-2 и омыленный раствор ди-2-этилгексилового эфира фосфорной кислоты - Д2ЭГФК, при следующем массовом соотношении компонентов, % масс.:

10	Д2ЭГФК	10,01-11,99
	Фосфол-6	20,01-24,99
	Фосфол-2	20,01-24,99
	Олеат натрия	Остальное

15 Заявляемый состав для повышения степени извлечения P_2O_5 % масс. в продукт флотации включает в себя следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие:

- Д2ЭГФК от 10,01 до 11,99, в соответствии с ТУ 2435-259-05763458-98;
- Фосфол-6 от 20,01 до 24,99, в соответствии с ТУ У 24.1-13429874-004-2002;
- Фосфол-2 от 20,01 до 24,99, в соответствии с ТУ У 24.1-13429874-004-2002;
- 20 - Олеат натрия остальное, в соответствии с ТУ 20.14.33-004-51240208-2018.

Олеат натрия как компонент класса жирных кислот, обеспечивающий гидрофобизацию поверхности апатита и улучшение характеристик пены.

Фосфол-6 и Фосфол-4 представляют собой продукты фосфорилирования неолола АФ-6 и неолола АФ-4, соответственно, пятиокисью фосфора. Фосфорильная группа 25 обеспечивает усиление сродства к ионам кальция в кристаллической решетке апатита, что повышает селективность компонента, а различия в степени этоксилирования способствуют усилению боковых взаимодействий между радикалами, что приводит к усилению гидрофобности поверхности

Д2ЭГФК представляет собой ди-2-этилгексиловый эфир фосфорной кислоты за счет 30 меньшей длины углеводородного радикала, в сравнении с другими компонентами, обеспечивает диспергирование молекулярных ассоциатов длинноцепочечных ПАВ в растворе, тем самым, способствуя более равномерному покрытию поверхности апатита компонентами смеси.

Каждый компонент собирательной смеси помещался в реактор и подвергался 35 омылению путем добавления эквивалентного количества гидроксида натрия до достижения $pH=8$ при $80^{\circ}C$. При данном значении pH и температуре поверхностно-активные вещества путем взаимодействия с $NaOH$ полностью переводятся в анионактивную форму.

40 Затем каждый омыленный компонент собирательной смеси добавляли в мерную колбу емкость 1 литр и разбавляли водой до достижения концентрации 1 масс. %, которые помещали в мешалку, постоянно перемешивали в течении не менее 5 минут при комнатной температуре до достижения гомогенности среды. После этого все компоненты в заданных массовых пропорциях смешивали в реакторе до однородности.

Состав реагентной смеси для флотации поясняется следующими примерами.

45 Состав 1 готовили путем смешивания 100,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 200,0 мл омыленного раствора Фосфол-6; 249,9 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 450 мл раствора олеата натрия.

Состав 2 готовили путем смешивания 100,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 220,0

мл омыленного раствора Фосфол-6; 220,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 459,9 мл раствора олеата натрия.

Состав 3 готовили путем смешивания 100,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 249,9 мл омыленного раствора Фосфол-6; 200,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 450,0 мл раствора олеата натрия.

Состав 4 готовили путем смешивания 119,9 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 200,1 мл омыленного раствора Фосфол-6; 250,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 430,0 мл раствора олеата натрия.

Состав 5 готовили путем смешивания 119,9 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 220,0 мл омыленного раствора Фосфол-6; 220,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 440,1 мл раствора олеата натрия.

Состав 6 готовили путем смешивания 119,9 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 250,0 мл омыленного раствора Фосфол-6; 200,1 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 430,0 мл раствора олеата натрия.

Состав 7 готовили путем смешивания 60,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 200,0 мл омыленного раствора Фосфол-6; 249,9 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 490,0 мл раствора олеата натрия.

Состав 8 готовили путем смешивания 60,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК, 220,0 мл омыленного раствора Фосфол-6, 220,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 499,9 мл раствора олеата натрия.

Состав 9 готовили путем смешивания 60,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 249,9 мл омыленного раствора Фосфол-6; 200,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 490,0 мл раствора олеата натрия.

Состав 10 готовили путем смешивания 140,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 200,0 мл омыленного раствора Фосфол-6; 249,9 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 410,0 мл раствора олеата натрия.

Состав 11 готовили путем смешивания 140,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 220,0 мл омыленного раствора Фосфол-6; 220,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 419,9 мл раствора олеата натрия.

Состав 12 готовили путем смешивания 140,1 мл омыленного раствора Д2ЭГФК; 249,9 мл омыленного раствора Фосфол-6; 200,0 мл омыленного раствора Фосфол-2 и 410,0 мл раствора олеата натрия.

Таблица 1. Состав флотуруемой фосфатной руды

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Остальное
Содержание, % масс.	37,9	24,9	14,8	13,2	3,9	3,3	1,3	0,7

Состав поясняется следующими примерами.

Пример 1. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 10,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 20,0 % масс., Фосфола-2 в количестве 24,99 % масс., и олеата натрия в количестве 45,0 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P₂O₅, % в концентрат и составила 80,31 %.

Таблица 2. Зависимость содержания P₂O₅, % в концентрате и степени извлечения от количественного состава компонентов

	Кол-во Д2ЭГФК, %	Кол-во фосфола-6, %	Кол-во Фосфола-2, %	Кол-во олеата натрия, %	Степень извлечения P ₂ O ₅ , %

	Состав 1	10,01	20,00	24,99	45,00	80,31
	Состав 2	10,01	22,00	22,00	45,99	75,32
	Состав 3	10,01	24,99	20,00	45,00	74,21
	Состав 4	11,99	20,01	25,00	43,00	73,33
5	Состав 5	11,99	22,00	22,00	44,01	71,94
	Состав 6	11,99	25,00	20,01	43,00	72,01
	Состав 7	6,01	20,00	24,99	49,00	59,33
	Состав 8	6,01	22,00	22,00	49,99	57,22
	Состав 9	6,01	24,99	20,00	49,00	60,01
	Состав 10	14,01	20,00	24,99	41,00	48,30
10	Состав 11	14,01	22,00	22,00	41,99	50,00
	Состав 12	14,01	24,99	20,00	41,00	49,76

Пример 2. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 10,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 22,00 % масс., Фосфола-2 в количестве 22,00 % масс., и олеата натрия в количестве 45,99 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 75,32 %.

Пример 3. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 10,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 24,99 % масс., Фосфола-2 в количестве 20,00 % масс., и олеата натрия в количестве 45,00 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 74,21 %.

Пример 4. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 11,99 % масс., Фосфола-6 в количестве 20,01 % масс., Фосфола-2 в количестве 25,00 % масс., и олеата натрия в количестве 43,00 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 73,33 %.

Пример 5. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 11,99 % масс., Фосфола-6 в количестве 22,0 % масс., Фосфола-2 в количестве 22,0 % масс., и олеата натрия в количестве 44,01 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 71,94 %.

Пример 6. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 11,99 % масс., Фосфола-6 в количестве 25,00 % масс., Фосфола-2 в количестве 20,01 % масс., и олеата натрия в количестве 43,00 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 72,01 %.

Пример 7. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 6,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 20,00 % масс., Фосфола-2 в количестве 24,99 % масс., и олеата натрия в количестве 49,00 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 59,33 %.

Пример 8. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 6,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 22,00 % масс., Фосфола-2 в количестве 22,00 % масс., и олеата натрия в количестве 49,99 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

5 При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 57,22 %.

Пример 9. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 6,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 24,99 % масс., Фосфола-2 в количестве 20,00 % масс., и олеата натрия в количестве 49,00 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

10

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 60,01 %.

Пример 10. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 14,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 20,00 % масс., Фосфола-2 в количестве 24,99 % масс., и олеата натрия в количестве 41,00 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

15

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 48,30 %.

Пример 11. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 14,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 22,00 % масс., Фосфола-2 в количестве 22,00 % масс., и олеата натрия в количестве 41,99 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

20

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 50,00 %.

25

Пример 12. Смесь, состоящую из Д2ЭГФК в количестве 14,01 % масс., Фосфола-6 в количестве 24,99 % масс., Фосфола-2 в количестве 20,00 % масс., и олеата натрия в количестве 41,00 % масс. используют в качестве собирательной смеси для флотации апатит-нефелиновой руды.

30

При использовании данной смеси была оценена степень извлечения P_2O_5 % масс. в концентрат и составила 49,76 %.

Предлагаемый состав позволяет повысить степень извлечения P_2O_5 , % при флотации апатитовых руд по сравнению с исходной смесью за счет введения в состав дополнительных компонентов из класса органических эфиров фосфорных кислот: Фосфол-2 и Д2ЭГФК.

35

(57) Формула изобретения

Состав собирательной смеси для флотации фосфатных руд, включающий олеат натрия и продукт фосфолирования неанола АФ-6 пятиокисью фосфора - Фосфол-6, отличающийся тем, что олеат натрия и Фосфол-6 используют в виде омыленных растворов, при этом смесь дополнительно содержит омыленный раствор продукта фосфолирования неанола АФ-2 пятиокисью фосфора - Фосфол-2 и омыленный раствор ди-2-этилгексилового эфира фосфорной кислоты - Д2ЭГФК при следующем массовом соотношении компонентов, % масс.:

45

Д2ЭГФК	10,01 – 11,99
Фосфол-6	20,01 – 24,99
Фосфол-2	20,01 – 24,99
Олеат натрия	Остальное.